

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

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici pour accéder aux tarifs et à la licence](#)

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

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

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

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

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

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

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

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 2

1882

CPm 3

BERICHTE



DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

FÜNFZEHNTER JAHRGANG.

JULI—DEZEMBER.

BERLIN

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1882.

Chem. techn. u. elektrochem. Institut

der Grossh. Techn. Hochschule

Darmstadt.

Ausgeschieden
Hessisch-Landes- und
Hochschulbibliothek
Darmstadt

Sitzung vom 10. Juli 1882.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Albert Remy, Bonn;
Carl F. G. Söllscher, }
John Holm, } Genf;
Jean Duval, }
Leonidas Zwerinzen, St. Petersburg;
Karl Langenbeck, Cincinnati;
Dr. L. W. Volney, New-York;
F. L. Slocum, }
L. J. Morris, } Strassburg;
Lewis J. Wright, F. Ch. S., Beckton, North Woolwich;
Josef Noertershaeuser, Würzburg;
Prof. J. P. Cooke, Cambridge, Mass;
Dr. Ross Wilkins, }
William H. Claus, } München;
Dr. J. E. Matthews, London;
Philipp Buch, }
Georg Haehl, } Strassburg i./E.;
E. A. Merck, }
L. Merck, }
W. Eckert, }
R. Schultze, }
C. Richter, }
M. Zieger, }
F. Tosse, } Freiburg i./B.;
J. Mitteis, }
M. Neide, }
J. Sauermann, }
A. Gerloff, }
A. Sternberg, }

Pietro Corbetta, Menozzi Angelo, Cantoni Lodovico, De Marchi Arturo, Erba Ulisse,	}	Mailand.
---	---	----------

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

René Bohn, Chem. Laborat. des Polytechnikums, Zürich (durch V. Meyer und Emil J. Constan);	
Georg Berju, Fliederstr. 1, Berlin (durch Ferd. Tiemann und W. H. Max Müller);	
Dr. Fritz Bender, Neuenheimer Landstrasse, Heidelberg (durch A. Bernthsen und Ferd. Tiemann);	
Josef Zehenter, Assistent, } Czernowitz, Univ.-Laborat. Georg Freiherr v. Petrinò, } (durch R. Přibram und H. N. Blum, } Wichelhaus);	
H. Eitel, Assistent am Laborat. f. angew. Chemie, Erlangen (durch A. Hilger und E. v. Gerichten).	

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 395. Handwörterbuch der Chemie, herausgegeben von A. Ladenburg.
I. Band, Lfrg. 1. Breslau 1882. (Vom Herausgeber.)
- 403. Atkinson, R. W. The chemistry of Saké-brewing. Tôkiô 2541
(1881). (Vom Department of law, science et literature, Tôkiô.)
- 1337. Aronstein, L. Sur la transformation du bromure de propyle en
bromure d'isopropyle sous l'influence de la chaleur. Sep.-Abdr. (Verf.)
- 1338. Errera, Léo. L'épithème des Ascomycètes et le glycogène des
végétaux. Thèse présentée pour l'obtention du grade de docteur etc.
Bruxelles 1882. (Verf.)
- 1339. Loew, O. und Th. Bokorny. Einige Bemerkungen über Protoplasma.
— Einige weitere Bemerkungen zu vorstehender Mittheilung von O. Loew.
Bonn 1882. Sep.-Abdr. (Verf.)
- 1340. Loew, O. Ueber die chemische Natur der ungoformten Fermente.
Bonn 1882. Sep.-Abdr. (Verf.)
- 1341. Meldola, Raphael. Contributions to the chemical history of the
aromatic derivatives of methane. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
C. Liebermann.	A. Pinner.

Mittheilungen.

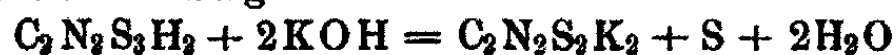
314. A. Steiner: Quantitative Umsetzung der Persulfocyanssäure mit Cyankalium.

[Der königl. ungarischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 12. April 1882.]

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

Die bei der Gewinnung des Kohlenoxysulfids nach der Methode von Than resultirenden Rückstände von Persulfocyan hat bereits A. Fleischer¹⁾ in das Ausgangsmaterial umzuwandeln versucht, indem derselbe die gereinigte Persulfocyanssäure mit Kalihydrat behandelte.

Nach der Gleichung



erhielt Fleischer dithiocyansaures Kali, während das dritte Atom Schwefel der Persulfocyanssäure, als solcher abgeschieden, zur Neubildung in CNSK also nicht verwendet wurde.

Da die Persulfocyanssäure drei Moleküle Sulfocyanssäure weniger ein Molekül Blausäure ist, suchte ich die Frage zu entscheiden, ob jene durch Addition von Blausäure wieder in Sulfocyanssäure resp. in deren Kaliumsalz umgewandelt werden könne?

Der Versuch hat ergeben, das CNK und Persulfocyanssäure sich quantitativ in Sulfocyankalium umsetzen.

Trägt man in eine verdünnte Lösung von CNK Persulfocyanssäure ein, wird sie darin unter Entwicklung von Blausäure gelöst. Nach dem Sättigen der CNK-Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit der Säure, Filtriren und Eindampfen hinterbleibt reines Sulfocyankalium, das aus Alkohol umkrystallisirt, alle Eigenschaften des gewöhnlichen zeigt. Um die Umsetzung quantitativ zu verfolgen, wurde aus Alkohol umkrystallisirte Säure mit verdünnter Cyankaliumlösung tropfenweise aus einer Bürette bis zur Lösung versetzt, und zur Verjagung aller Blausäure am Wasserbade erwärmt. Das gebildete Kaliumsalz wurde alsdann mit Silbernitrat als CNSAg gefällt, getrocknet und gewogen. Im gewogenen CNSAg-Niederschlag wurde zur Controlle der Schwefel mittelst Salpetersäure im Rohre oxydirt, die Schwefelsäure mittelst Ba_2NO_3 gefällt und gewogen.

¹⁾ Diese Berichte IV, 190. — Ann. Chem. Pharm. 179, 204.

Die analytischen Resultate sind:

1) 0.3470 g Persulfocycansäure gaben 1.158 g CNSAg oder 1.609 g BaSO₄.

2) 0.9025 g Persulfocycansäure gaben 3.1035 g CNSAg oder 4.1983 g BaSO₄.

Theorie		Gefunden	
CNSAg	S	CNSAg	S
1.152	64.0	1.158	63.5 pCt.
3.000	—	3.1035 ¹⁾	63.8 „

315. A. Steiner: Die Zersetzungsprodukte des Nitroacetessigäthers.

[Der königl. ungarischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 12. April 1882.]

(Eingegangen am 3. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinnor.)

Die zahlreichen Versuche das Nitroderivat der Essigsäure aus den Halogensubstitutionsprodukten derselben mittels salpetrigsauren Salzen darzustellen, hatten immer ein negatives Resultat zur Folge²⁾. Vor kurzer Zeit gelang es Forcrand³⁾ auf dem schon oft betretenen Wege durch geringfügige Abänderungen, und zwar in Folge Einwirkung von Bromessigäther auf Silbernitrit den Aether der Nitroessigsäure zu erhalten. Er beschreibt denselben als ein bei 151—152° siedendes farbloses Liquidum, das durch Reduktion zu Amidoessigsäure als wahrer Nitroäther charakterisirt wurde. Forcrand sagt: »die Einwirkung beider Körper tritt sofort ein, man beobachtet dabei wenig salpetrige Dämpfe, welche auf eine Zersetzung hinwirken.«

Schon vor längerer Zeit habe ich die Forcrand'schen Versuche wiederholt, wobei mir die ungeheuer geringe Ausbeute an Nitroäther, sowie die fortwährende und regelmässige Gasentwicklung bei der Reaktion auffiel. Um nun die Ursachen kennen zu lernen, welche die Ausbeute des Aethers auf ein Minimum herabdrücken, liess ich, wie Forcrand, gleiche Moleküle vollständig trockenes Silbernitrit auf Bromessigäther einwirken. Die Umsetzung geht schon im Wasserbade vor sich, an dem Gelbwerden des Silbernitrits sowie an der eintretenden Gasentwicklung erkennbar. Das entweichende Gas ist anfangs braun,

¹⁾ Die Silberniederschläge enthielten etwas Chlorsilber.

²⁾ Diese Berichte V, 383. — V, 807. — V, 1030 und VI, 1169. — Journ. f. pr. Chem. 20, 159.

³⁾ Compt. rend. 88, 974 und Journ. f. pr. Chem. 19, 487.

wird jedoch nach dem Verdrängen der Luft aus dem Apparate farblos. Das farblose Gas wurde aufgefangen und untersucht. Es bräunt sich an der Luft und wird von Eisensulfatlösung unter Braunfärbung des Letzteren gelöst, aus der Lösung aber durch Erwärmen derselben ausgetrieben. Ein Theil des Gases besteht daher aus Stickoxyd. Das durch die Eisensulfatlösung unabsorbirt entweichende Gas in BaO_2H_2 geleitet, wird daselbst vollständig zurückgehalten und giebt sofort einen starken Niederschlag von BaCO_3 . Erhitzt man so lange, als noch Gasentwicklung stattfindet und destillirt sodann im Paraffinbade ab, so ist die Menge des bei 151° übergehenden Aethers gleich Null, während bei 180° ein öliges Produkt destillirt (zweckmässiger ist es den Bromsilberrückstand mit Aether auszuziehen), das der Analyse zufolge die Zusammensetzung des Oxalsäureäthers zeigt.

0.3645 g Aether gaben bei der Verbrennung 0.6545 g Kohlensäure und 0.2435 g Wasser.

	Theorie	Gefunden
C	48.97	49.32 pCt.
H	7.4	6.8 »

Ausserdem wurde derselbe durch die Oxamidreaktion als Oxalsäureäther charakterisirt.

Wenn man den reinen Nitroessigäther am Rückflusskühler erhitzt, beobachtet man dieselben Erscheinungen. Eine regelmässige Entwicklung des NO - und CO_2 -gemenges tritt ein, und nach einigen Stunden ist der grösste Theil des Nitroäthers in Oxalsäureäther übergeführt, wobei noch eine geringe Menge Wasser, sowie eine sehr geringe Menge eines bei 70 — 90° siedenden, stechend riechenden stickstofffreien Körpers entsteht, der sich in Wasser löst, die Jodoformreaktion giebt, daher sehr wahrscheinlich Alkohol ist.

Um den Nitroacetessigäther bei seiner Darstellung vor Zersetzung zu bewahren, fand ich am zweckmässigsten die in Reaktion tretenden Körper im Paraffinbade höchstens $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 120° zu erhitzen. Die Umsetzung geht dann so schnell vor sich, dass man die Hälfte (dem Volume nach) des angewandten Bromessigäthers als Nitroäther erhalten kann.

Aus den hier gewonnenen Resultaten folgt, dass bei allen früheren Versuchen die Nitrosäure in der That in erster Linie gebildet wurde, dass aber dieselbe, in Folge des Verhaltens der Nitrogruppe gegenüber dem organischen Rest der Essigsäure, ein schon bei 100° höchst unbeständiger Körper ist, worauf die negativen Resultate früherer Versuche zurückzuführen sind.

316. A. Steiner: Wirkung des Chlors auf Amide.

[Der kgl. Ungar. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 12. April 1882.]

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

Würtz hat in seiner Arbeit über die zusammengesetzten Ammoniake auch die Produkte kennen gelehrt, die durch Einwirkung der Halogene auf Methyl- und Aethylamin entstehen. Die Constitution dieser Verbindungen war lange Zeit unbekannt und man besprach lange die Frage, ob das Chlor in den organischen Kohlenwasserstoffrest oder in den Ammoniakrest eingetreten sei.

Tscherniaks¹⁾ Untersuchungen haben, nachdem es ihm gelang, das sogenannte Dichloräthylamin mittelst Zinkäthyl in Triäthylamin überzuführen, diese Frage dahin entschieden, dass das Dichloräthylamin ein Derivat des Chlorstickstoffs ist, dasselbe also als Repräsentant einer neuen Klasse von Verbindungen zu betrachten sei, die sich von dem NCl_3 ebenso ableiten wie die Amide vom Ammoniak.

Es war nun von vorherein wahrscheinlich, dass die Halogene gegen Amide sich ähnlich verhalten werden, dass nämlich die Wasserstoffatome im Ammoniakrest durch Halogenatome ersetzt werden, demzufolge Körper entstehen dürften, die zu den Säureamiden in derselben Beziehung stehen, wie das Aethylamin zu seinem Dichlorsubstitutionsprodukt.

In dieser Richtung hatte ich einige Versuche angestellt, und berichte über die Resultate derselben.

Um nun die Wirkung des Chlors sicher auf den Ammoniakrest in den Amiden richten zu können, habe ich zu diesem Zwecke das Trichloressigamid gewählt, und in auf den Schmelzpunkt 138° erhitztes Amid trockenes Chlor geleitet. Die Wirkung des Chlors auch im Sonnenlichte ist eine sehr langsame, ausserdem entzieht sich ein grosser Theil des Amids der Wirkung des Chlors durch Sublimation.

Ich habe daher den Weg gewählt, den schon Cloëz gebraucht hat. Nach ihm soll das Amid der Trichloressigsäure durch feuchtes Chlor angegriffen und in die von ihm Chloracetamsäure genannte Substanz übergeführt werden. Er giebt ihr die Formel $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{ONHCl}$, derzufolge die Substanz ein Derivat des Chlorstickstoffs (Chloramins) wäre. Ueber die Richtigkeit dieser Formel wird jedoch — wie ich aus dem neuen Handwörterbuch der Chemie, Kapitel Essigsäureamide — ersehe, Zweifel erhoben. Ich habe die Versuche von Cloëz wiederholt, und habe das meiste zu bestätigen, manches aber zu widerlegen und zu ergänzen.

¹⁾ Tscherniak. Diese Berichte IX, 143.

Wird Trichloracetamid in mit Chlor gesättigtes Wasser eingetragen, so verschwindet die Farbe des Chlors alsbald. Bei fortgesetztem Einleiten des Chlors wird ein Zeitpunkt erreicht, in dem Letzteres nicht mehr verschwindet, zugleich sind auch die blättrigen Krystalle des Trichloracetamids in Nadeln umgewandelt. Man filtrirt und trocknet. Im Filtrat ist viel Salzsäure aber kein fester Körper vorhanden. Zur Reinigung des Körpers wird derselbe aus heissem Wasser, in dem er sich schwer löst, krystallisirt. Er ist mit Wasserdämpfen sehr flüchtig, löst sich in Alkohol und Aether sehr leicht und krystallisirt daraus in grossen Blättern. Auch beim Trocknen bei 100° verflüchtigt er sich, und lässt sich daher leicht sublimiren. Im Röhrchen schmilzt er genau bei 121°.

Bei seiner Analyse fand ich:

	Gefunden			Berechnet nach der Formel
	I.	II.	III	C_2Cl_3ONHCl .
Cl	72.00	72.1	—	72.1 pCt.
C	—	—	12.06	12.2 „
H	—	—	0.62	0.5 „

Die von Cloëz für den Körper angenommene Formel ist somit richtig. Cloëz nennt den Körper in Folge seiner Eigenschaft, salzähnliche Verbindungen zu bilden, Chloracetamsäure. Seiner Zusammensetzung nach ist derselbe Trichloracetchloramid¹⁾. Bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer griff sein Dampf Quecksilber merklich an. Ich fand seine Dichte 6.2 statt 6.8. Chlor substituirt daher einfach Wasserstoff im Ammoniakrest nach der Gleichung:



Merkwürdig ist das Verhalten der Substanz gegen NH_3 -Lösung. Cloëz sagt: »Ihre Auflösung in NH_3 hinterlässt beim Verdunsten zuerst ein weisses amorphes, in feuchter Luft in krystallinische Schüppchen übergehendes Ammonsalz.«

Uebergiesst man die Substanz mit Ammoniaklösung, so wird sie sofort gelöst, nach einiger Zeit entwickelt sich beim Erwärmen sofort aus der Lösung ein nach unterchloriger Säure riechendes Gas, und bald darauf scheidet sich in Blättchen ein Körper aus, der das Aussehen des Trichloracetamids und den Schmelzpunkt 138° besitzt. In der Lösung ist viel NH_4Cl enthalten.

Eine Stickstoffbestimmung stellt die Annahme, dass der Körper Trichloracetamin sei, als richtig hin.

	Gefunden	Berechnet
N	8.2	8.6 pCt.

Der von Cloëz als das Ammonsalz der Chloracetamsäure betrachtete Körper ist daher Trichloracetamid.

¹⁾ A. W. Hofmann. Diese Berichte XV, 407.

Die Zersetzung mittelst Ammoniak wird durch die Gleichung

$$3\text{C}_2\text{Cl}_3\text{ONHCl} + 2\text{NH}_3 = 3\text{C}_2\text{Cl}_3\text{ONH}_2 + 3\text{HCl} + \text{N}_2$$
ausgedrückt, derzufolge das in den Ammonrest eingetretene Chlor des Trichloracetchloramids wie freies Chlor wirken würde.

Noch eigenthümlicher ist das Verhalten des Körpers gegen KOH. Man würde eine Spaltung zu Chloroform, Ammoniak und K_2CO_3 erwarten, dem ist aber nicht so; man kann die Substanz selbst mit alkoholischem Kali längere Zeit kochen, ohne dass sich grössere Mengen von NH_3 und CHCl_3 bilden würden, hingegen wird die Substanz durch Säuren aus der alkalischen Lösung unverändert abgeschieden.

Wird die alkoholische Lösung des Trichloracetchloramids mit alkoholischem Kali genau neutralisirt, die erhaltene Lösung sodann langsam verdampft, oder mit Aether gefüllt, so wird ein schön krystallisirter Körper erhalten, der das Kaliumsalz des Trichloracetchloramids ist.

	Gefunden	Berechnet
K	15.8	16.5 pCt.

Um noch weiteren Aufschluss über das Verhalten des Chlors im Ammoniakrest des Trichloracetchloramids zu erhalten, versuchte ich das Chlor durch andere Atomgruppen zu ersetzen, kam jedoch zu keinem Resultat, da sich fast immer Trichloracetamid zurückbildete.

Ich habe das Trichloracetamidchlorid noch dazu benutzt, um einen Zweifel, den Wallach in seiner Untersuchung »über die Wirkung des PCl_5 auf Säureamide¹⁾« insbesondere über die Wirkung des PCl_5 auf Trichloracetamid erhob, zur Entscheidung zu bringen.

Nach Wallach giebt PCl_5 mit Trichloracetamid einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{ONP}$, der bei $255-259^\circ$ siedet, und bei $78-81^\circ$ schmilzt. Er erklärt die Bildung dieses Körpers durch die Gleichungen:

1. $\text{CCl}_3\text{CONH}_2 + \text{PCl}_5 = \text{HCl} + \text{CCl}_3\text{CONHCl} + \text{PCl}_3$
2. $\text{CCl}_3\text{CONHCl} + \text{PCl}_3 = \text{HCl} + \text{CCl}_3\text{CONCl} \cdot \text{PCl}_3$

oder

1. $\text{CCl}_3\text{CONH}_2 + \text{PCl}_5 = \text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{NH}_2 + \text{POCl}_3$
2. $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{NH}_2 + \text{POCl}_3 = \text{HCl} + \text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{NH} \cdot \text{POCl}_2$
3. $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{NH} \cdot \text{POCl}_2 = \text{HCl} + \text{CCl}_3\text{CCl} \cdot \text{NOOCl}_3$

Es würde demnach PCl_5 im ersteren Falle wie $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, im letzteren die gewöhnliche Wirkungsweise üben. In beiden Fällen kann

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 26.

derselbe empirisch zusammengesetzte Körper entstehen, dessen Struktur aber je nach der einen oder anderen Wirkungsweise des PCl_5 verschieden constituirt sein muss. Wallach, der diese Frage nicht entscheiden konnte, gibt der letzteren Gleichung den Vorzug.

Ich habe, da mir der Körper im Trichloracetchloramid, der der ersten Gleichung zufolge zuerst aus Trichloracetamid entstehen sollte, zur Verfügung stand, die fragliche Wirkung des PCl_5 entscheiden wollen.

Die Wirkung des PCl_5 auf Trichloracetchloramid ist heftig, und geht unter Entwicklung von HCl und freiem Cl vor sich. Bei der Destillation ging die gesammte Flüssigkeit anstatt bei 259° zwischen 120 — 165° über, und deren höchst siedender Theil erstarrte nicht. Ich habe die Substanz, da kein constanter Siedepunkt zu erreichen war, nicht analysirt. Schon ihr tiefer Siedepunkt zeigt aber entschieden, dass hierbei der Wallach'sche Körper nicht entsteht.

Die Frage zwischen den beiden von Wallach zur Interpretation der Umsetzung zwischen Trichloracetamid und PCl_5 gegebenen Gleichungen ist hiermit für letztere entschieden, und die Constitution des 78 — 81° schmelzenden Körpers als $\text{CCl}_3\text{---CCl}::\text{POCl}_3$ festgestellt zu betrachten.

Die Folge obiger Beobachtungen waren auch Versuche über die Wirkung des Chlors auf Acetamid und andere Amide.

Was die Wirkung des Chlors auf Acetamid anbelangt, will ich — da meine Versuche bei weitem nicht so vollständig sind, wie jene des Hrn. Prof. Hofmann¹⁾, ferner das Verhalten des Acetmonobromamids dem der Chlorverbindung vollständig analog ist — nur kurz bemerken, dass ich bezüglich des Acetmonochloramids zu denselben Resultaten gelangt bin. Ich fand den Schmelzpunkt letzterer Verbindung bei 107 — 108° liegend. Auch gegen Ammonflüssigkeit verhält sich die Chlorverbindung der Bromverbindung entsprechend.

Auch das Verhalten von Trichlormilchsäureamid und Oxamid gegen feuchtes und trockenes Chlor habe ich geprüft. Ersteres blieb unangegriffen, während letzteres in Gegenwart von feuchtem Chlor eine Zersetzung zu Oxalsäure und NH_3 erfuhr.

Leutschain in Ober-Ungarn, den 20. Juni 1882.

¹⁾ A. W. Hofmann. Diese Berichte XV, 407.

317. A. Michaelis und A. Reese: Ueber eine einfache Methode zur Darstellung von Triphenylphosphin.

[Mittheilung aus dem organ. Laborat. der technischen Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 4. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung haben L. Gleichmann¹⁾ und der eine von uns gezeigt, dass durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Phosphenylchlorid und Brombenzol Triphenylphosphin, $(C_6H_5)_3P$, entsteht. Es lag der Gedanke nahe, dass diese Verbindung auch aus Natrium, Phosphorchlorür und Brombenzol sich werde erhalten lassen. Der Versuch hat gezeigt, dass diese Vermuthung vollkommen richtig ist. Versetzt man ein mit dem drei- bis vierfachen Volum Aether verdünntes Gemisch von 1 Molekül Phosphorchlorür und 3 Moleküle Brombenzol mit in dünne Scheiben geschnittenem Natrium, so entsteht nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion, die durch Einstellen des mit einem Rückflusskühler verbundenen Gefässes in kaltes Wasser gemässigt werden muss. Nach etwa 12 Stunden erwärmt man eine Zeit lang am Rückflusskühler, giesst die ätherische Lösung ab, zieht wiederholt mit Aether aus, filtrirt und destillirt aus dem Wasserbade. Es hinterbleibt dann eine dicke Flüssigkeit, die beim Stehen fast völlig erstarrt. Durch Abpressen und Krystallisiren aus heissem Alkohol erhält man sogleich völlig reines Triphenylphosphin, mit allen den früher beschriebenen Eigenschaften.

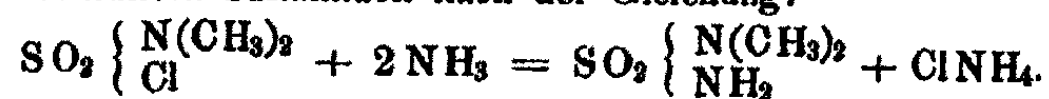
Da die Ausbeute an Triphenylphosphin eine ziemlich beträchtliche ist, so kann man jetzt diese schöne Verbindung leichter und bequemer darstellen als ein Trialkylphosphin. Wahrscheinlich werden sich auch die homologen tertiären aromatischen Phosphine in ähnlicher Weise erhalten lassen. Mit dahin zielenden Versuchen sind wir beschäftigt.

Aachen, Juni 1882.

318. B. Behrend: Ueber substituirte Sulfamide und Amidosulfurylchloride.

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das früher²⁾ von mir beschriebene Dimethylamidofulfonchlorid, oder wie ich es lieber nennen möchte, Dimethylamidofulfurylchlorid, liefert bei der Einwirkung auf Ammoniak und Aminbasen eine Reihe von substituirten Sulfamiden nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XV, 801.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1810.

Ueber die Darstellung des Tetramethylsulfamids habe ich bereits berichtet.

Diäthylamin wirkt in Chloroformlösung leicht auf das Dimethylamidofurfurylchlorid ein. Eine Abscheidung von salzsaurem Diäthylamin findet nicht statt, da dasselbe ebenso wie das salzsaure Dimethylamin in Chloroform löslich ist¹⁾.

Das Chloroform wird abdestillirt und der hinterbleibende Rückstand mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird nacheinander mit Salzsäure, kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das entstandene Dimethyldiäthylsulfamid in reinem Zustande zurück.

Dasselbe stellt ein gelbes, angenehm aromatisch riechendes Oel dar, welches, schwerer als Wasser, sich darin nicht löst, leicht dagegen von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol aufgenommen wird. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich unter geringer Zersetzung. Bei 229° siedet es unter partieller Zersetzung.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{SO}_2 \begin{Bmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{Bmatrix}$		Gefunden	
C	40.00	39.49	39.60 pCt.
H	8.89	9.29	9.43 »
N	15.55	15.79	— »
S	17.78	17.86	— »

Wenn man Ammoniak in Dimethylamidofurfurylchlorid einleitet, so geht die Reaktion unter Erwärmung vor sich, doch bleibt stets ein Theil des Chlorids unzersetzt. Aus der festgewordenen Masse zieht Aether das entstandene Dimethylsulfamid aus. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirt dasselbe in schönen, säulenförmigen Krystallen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden.

Dieselben schmelzen bei 96 — 96.5° und lösen sich in Alkohol, Aether und Wasser.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{SO}_2 \begin{Bmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$		Gefunden	
C	19.36	18.88	pCt.
H	6.44	6.74	»
N	22.58	22.91	»
S	25.81	25.44	»

¹⁾ Anmerkung. Diese Berichte XIV, 722 und 1810 habe ich angegeben, dass sich bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Sulfurylchlorid resp. auf Dimethylamidofurfurylchlorid in Chloroformverdünnung salzsaures Dimethylamin ausscheidet. Spätere Versuche haben indessen ergeben, dass diese Abscheidung aus Chlorammonium bestand, welches seine Entstehung einer Verunreinigung des verwendeten Dimethylamins durch Ammoniak verdankte.

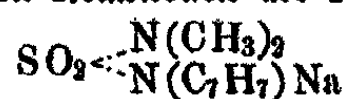
Paratoluidin wirkt auf Dimethylamidofurfurylchlorid unter Erwärmung ein. Man laugt das Produkt mit salzsäurehaltigem Wasser aus, welches das entstandene Dimethylparatolylsulfamid ungelöst zurücklässt. Zur Reinigung wird dasselbe aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, und stellt dann einen weissen, krystallinischen Niederschlag dar.

Das Sulfamid schmilzt bei 90.5°, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwierig dagegen in Benzol.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_7\text{H}_7)$		Gefunden
C	50.47	50.05 pCt.
H	6.54	6.75 »

Natronlauge löst das Sulfamid beim Erwärmen und lässt bei genügender Concentration nach dem Erkalten Krystalle ausfallen, denen nach der Analyse und den Reaktionen die Formel



zukommt.

	Berechnet	Gefunden
Na	9.75	9.06 9.01 pCt.

Durch Salzsäure und Kohlensäure wird aus der wässrigen Lösung das unveränderte Sulfamid wieder ausgefällt. Die Reinigung der Natronverbindung, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Auswaschen mit Aether bewerkstelligt, gelingt nicht völlig, da der Körper schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird.

Diäthylamidofurfurylchlorid entsteht wie die entsprechende Methylverbindung bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf salzsaures Diäthylamin. Der Körper stellt ein gelbes Oel vom Siedepunkt 208° dar, welches der Methylverbindung durchaus gleicht und wie diese nicht völlig rein erhalten wurde.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl}$		Gefunden	
C	27.99	26.99	26.74 pCt.
H	5.83	5.82	5.83 »
N	8.16	7.36	— »
Cl	20.70	22.06	— »
S	18.66	17.95	— »

Beim Erhitzen des Diäthylamidofurfurylchlorids mit Diäthylamin im zugeschmolzenen Rohre auf 60° bildet sich Tetraäthylsulfamid neben salzsaurem Diäthylamin. Das Sulfamid stellt ein gelbes, bei 249—251°

unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel dar, welches ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das oben beschriebene Dimethyldiäthylsulfamid und wie jenes gereinigt wird.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Gefunden
C	46.14	46.25 pCt.
H	9.62	9.89 »
N	13.46	13.91 »
S	15.38	15.21 »

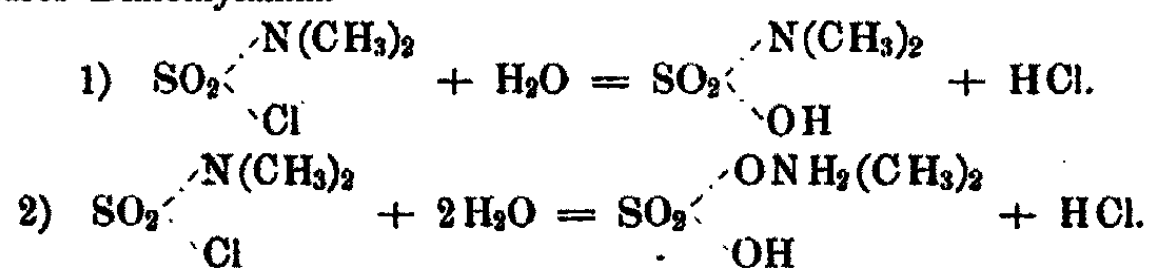
Durch Einleiten von Dimethylamin in Diäthylamidofurfurylchlorid erhält man ein Diäthylamidofurfurylsulfamid, welches mit dem aus Diäthylamin und Dimethylamidofurfurylchlorid wahrscheinlich identisch ist. Es siedet wie jenes bei 229° unter partieller Zersetzung; doch mangelte es mir bis jetzt an genügendem Material, um die physikalischen Eigenschaften genauer zu untersuchen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

319. R. Behrend: Ueber Dimethylsulfaminsäure.

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

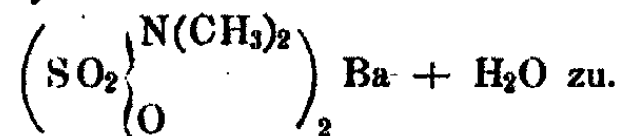
Durch Wasser wird Dimethylamidofurfurylchlorid in der Kälte sehr langsam, beim Kochen schneller in Dimethylsulfaminsäure übergeführt. Daneben entsteht durch weitere Zersetzung wenig schwefelsaures Dimethylamin.



Beim Eindampfen erhält man die Dimethylsulfaminsäure als weisse Krystallmasse, deren Lösung Carbonate mit Leichtigkeit zersetzt.

Neutralisirt man dieselbe mit Baryumcarbonat und dampft ein, so bleibt das Baryumsalz der Säure als weisser krystallinischer Rückstand, welcher durch Waschen mit kaltem Alkohol, in dem er wenig löslich ist, gereinigt wird.

Nach der Analyse kommt ihm die Formel



	Berechnet		Gefunden	
Ba	34.00	34.09	33.91	34.03 pCt.
C	11.91	11.82	—	— „
H	3.47	3.74	—	— „

Eine direkte Bestimmung des Krystallwassers ist unmöglich, da dasselbe erst bei 135° fortgeht, bei welcher Temperatur bereits eine weitergehende Zersetzung stattfindet.

Aus dem Baryumsalz entsteht die freie Säure durch Zersetzen mittelst Schwefelsäure. Das Filtrat vom Baryumsulfat wird verdampft, und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwieriger in kaltem, schwer löslich in Aether. Sie schmilzt bei ungefähr 165°, doch beginnt schon früher Zersetzung. Beim Kochen mit Kalilauge, Salpetersäure und Wasser wird sie sehr langsam unter Bildung von schwefelsaurem Dimethylamin zersetzt. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisiert sie in grossen, sechsseitigen Tafeln.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{SO}_2 \leftarrow \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Gefunden
C	19.20	19.23 pCt.
H	5.60	5.98 „
N	11.20	11.31 „
S	25.60	25.91 „

Der Aethyläther der Säure entsteht durch Zersetzung des Dimethylamidossulfurylchlorids mittelst der berechneten Menge Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Nach dem Abfiltriren des Chlornatriums hinterbleibt derselbe beim Verdunsten des Alkohols im Vacuum als aromatisch riechendes gelbes Oel, welches sich leicht in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser löst. Beim Erhitzen zersetzt der Aether sich vollständig. Durch alkoholisches Ammoniak wird er in der Kälte nicht angegriffen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{SO}_2 \leftarrow \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	Gefunden
C	31.37	31.04 pCt.
H	7.19	7.86 „
N	9.15	9.49 „
S	20.92	20.88 „

Mit dem genaueren Studium der Dimethylsulfaminsäure und ihrer Homologen bin ich beschäftigt.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

320. N. Menschutkin: Ueber die Bildung und Zersetzung des Acetanilids.

(Eingegangen am 7. Juli; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Beendigung der Versuche über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung der Aether, und der Wunsch, die dort gefundenen Regelmässigkeiten womöglich auch auf andere Verbindungen auszudehnen, hat die vorliegende Arbeit hervorgerufen. Die Untersuchung der Einwirkung der Essigsäure auf Anilin, die Bildung des Acetanilids, ist durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Diese Reaktion wurde in der nämlichen Weise, wie ich es bei den Aethern gethan habe, studirt. Die Mischungen von Anilin und Essigsäure, zunächst im Verhältniss ihrer Molekulargewichte, wurden in kleine Glasröhren eingeschmolzen und bei constanter Temperatur im Glycerinbade eine genügende Zeit erwärmt. Die quantitative Untersuchung der Produkte der Reaktion geschah in der Weise, dass man vermittelst titrirten Barytwassers bei Gegenwart von Phenolphthalein die Essigsäure (oder was dasselbe ist: gebliebenes essigsames Anilin) bestimmte, wobei das Eintreten der alkalischen Reaktion den Moment des Endes der Reaktion bekundet. Anilin, wie bekannt, zeigt keine alkalische Reaktion. In der ausführlicheren Abhandlung werde ich die Analysen mittheilen, welche darthun, dass Anilin durch Baryt in äquivalenten Mengen vollständig verdrängt wird.

I. Die Bekanntschaft mit den Ergebnissen der Experimentaluntersuchung werden wir beginnen mit der Besprechung der Geschwindigkeit der Bildung des Acetanilids und dem Einfluss der Temperatur auf dieselbe. Die vollständigste Reihe von Versuchen ist bei 155° ausgeführt. Die Zahlen der folgenden Tabelle stellen Prozente des Anilins und der Essigsäure, die in Acetanilid übergeführt sind, vor.

1 Std.	2 Std.	4 Std.	8 Std.	24 Std.	48 Std.	120 Std.
58.28	65.86	73.61	77.30	79.17	79.77	79.68

Die Amidirung¹⁾ des Anilins und der Essigsäure ist am stärksten in der ersten Stunde, sodann verlangsamt sie sich stark, und nach 24 Stunden hört sie vollständig auf. Bei der graphischen Darstellung dieser Resultate würde man eine Curve bekommen, die vollkommen dieselbe Form hätte, wie die Curve der Bildung der Aether aus den primären Alkoholen und Säuren. Die grosse Anfangsgeschwindigkeit (die Geschwindigkeit zu Ende der ersten Stunde) hat mich bewogen,

¹⁾ Das Wort Amidirung für die Bildung des Amids gebrauche ich ebenso wie man z. B. Aetherificirung für die Bildung der Aether gebraucht.

die erste Stunde der Reaktion detaillirter zu untersuchen. Es wurden folgende Resultate erzielt:

1 Min.	2 Min.	3 Min.	4 Min.	5 Min.	10 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.
1.84	4.85	7.77	10.14	12.30	25.36	34.71	47.70	51.76

Die Vertheilung der Geschwindigkeit der Amidirung bleibt die nämliche wie oben: es wird immer in den früheren Zeiteinheiten mehr Anilid gebildet, als in den nachfolgenden. So z. B. ist in der ersten halben Stunde 47.70 pCt. amidirt, in der zweiten nicht mehr als 10.58 pCt., in den ersten 15 Minuten 34.71 pCt., wohingegen in den nächstfolgenden 15 Minuten bloss 13.99 pCt. u. s. w. Man sollte glauben, wenn man solche Vergleiche weiter führen würde, dass in der ersten Minute relativ am meisten Acetanilid gebildet wird. Indessen ist dieses nicht der Fall; das Maximum der Acetanilidbildung fällt in die zweite und dritte Minute. Es tritt hier der nämliche Fall ein, die Accelaration der Amidirung, ähnlich der Accelaration der Aetherificirung, welche Berthelot und Péan de St. Gilles bei einigen Versuchen beobachtet haben, immer zu Anfang der Wechselwirkung (Ann. de chim. et de phys., 3. Série, T. 56, p. 26).

Die angeführten Versuche, bei 155° ausgeführt, können als Vorbild dienen, wie auch bei anderen Temperaturen die Versuche ausgeführt worden sind; von diesen letzteren gebe ich nur die, welche bei 125° gemacht worden sind, und werde der anderen nur zu den Vergleichen mich bedienen. Der Leser wird die hier ausgeschlossenen Versuche in der ausführlicheren Abhandlung vorfinden. Die Amidirung der Essigsäure und des Anilins bei 125° hat folgendes Resultat geliefert:

15 Min.	1 Std.	2 Std.	12 Std.	24 Std.	240 Std.
12.27	33.19	49.89	73.51	79.00	83.13

Der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Bildung des Acetanilids wird durch folgende Vergleiche klargelegt. Die Wechselwirkung zwischen Anilin und Essigsäure fängt schon bei gewöhnlicher Temperatur an: sie schreitet verhältnissmässig ziemlich rasch vor und nach 137 Tagen sind schon 43.77 pCt. der genannten Verbindungen in Acetanilid übergeführt. Folgende Tabelle zeigt, wie viel Zeit man braucht, um bei verschiedenen Temperaturen annähernd gleiche Quantitäten Acetanilid zu bilden:

bei der gewöhl. Temperatur	werden	12.25 pCt.	in	31 Tagen	gebildet;
»	100°	»	»	14.25	» » 1 Stunde »
»	125°	»	»	12.27	» » 15 Minuten »
»	155°	»	»	12.30	» » 5 Minuten »

Andererseits, um zu vergleichen, wie viel Acetanilid in einer gewissen

Zeiteinheit gebildet wird, wollen wir die Anfangsgeschwindigkeiten der Amidirung bei verschiedenen Temperaturen vergleichen:

bei 100° ist die Anfangsgeschwindigkeit = 14.25 pCt.

» 125° » » » = 33.19 »

» 155° » » » = 58.28 »

Die Geschwindigkeiten der Amidirung sind weit grösser als die Geschwindigkeiten der Aetherificirung, sogar unter den vortheilhaftesten für die letzteren Bedingungen, z. B. bei den primären Alkoholen und Säuren, die Bedingungen des Versuchs gleichgestellt.

II. Die Bildung des Acetanilids aus Anilin und Essigsäure wird durch dessen Zersetzung durch das entstehende Wasser begrenzt. Eine solche Grenze weisen auch alle Versuche auf; sie zeigt sich z. B. recht klar in den erstangeführten Versuchen, die bei 155° gemacht worden sind. Die Grenze erwies sich mit der Temperatur veränderlich, wie die folgende Tabelle zeigt, in welcher die mittleren Grenzen aus mehreren gutstimmenden Versuchen gegeben sind;

bei 100° ist die Grenze bei 85.05 pCt.,

» 125° » » » » 83.11 »

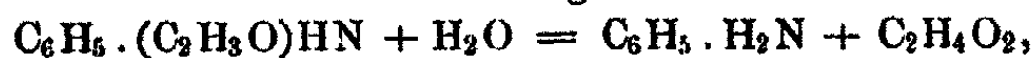
» 135° » » » » 82.39 »

» 145° » » » » 81.22 »

» 155° » » » » 79.68 »

Es ist somit die Grenze mit der Temperatur veränderlich und fällt, wenn die letztere liegt. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Amidirung der Essigsäure von deren Aetherificirung, da nach den Versuchen von HH. Berthelot und Péan de St. Gilles bei der letzteren die Grenze bei verschiedenen untersuchten Temperaturen dieselbe ist. Die Constanz der Aetherificirungsgrenze bei verschiedenen Temperaturen zeigt, dass die beiden entgegengesetzten Reaktionen — Aetherbildung und Aetherzersetzung — von der Temperatur gleich beeinflusst werden. Bei der Acetanilidbildung ist dieses nicht der Fall: bei steigender Temperatur wird die Zersetzung des Acetanilids mehr als dessen Bildung befördert und die Grenze fällt.

III. Die Reaktion der Zersetzung des Acetanilids durch Wasser:



konnte nicht studirt werden wegen der Einwirkung von Wasser auf Glas bei der Versuchstemperatur. Sogar als dem Wasser $\frac{1}{1000}$ Essigsäure hinzugefügt waren, wurde nichts geändert, und je nach 5 oder 6 Tagen Erwärmung brachen die Röhrchen. Aus einigen Dutzenden von Versuchen konnte man nur in zwei Fällen zur Untersuchung schreiten (Temperatur 155°, Acetanilid und Wasser mit $\frac{1}{1000}$ Essigsäure im molekularen Verhältniss). Das erste Mal erhielt ich für die Grenze 80.25 pCt. und das zweite Mal 80.43 pCt. In Anbetracht

der Schwierigkeit dieser Versuche und ihrer geringeren Genauigkeit ist es nicht wunderbar, dass die erhaltene Grenze etwa um 0.5 pCt. von der bei der entgegengesetzten Reaktion bestimmten Grenze differirt.

IV. Es bleibt mir noch übrig, den Einfluss der chemischen Masse des Anilins und der Essigsäure auf die Bildung des Acetanilids zu besprechen.

a) Ueberschuss von Anilin. In der Tabelle stellen die Ziffern Procente der Essigsäure dar, welche in Acetanilid übergehen bei der Temperatur von 155°.

Moleküle Anilin auf 1 Molekül Essigsäure	15 Min.	1 Std.	24 Std.	Grenze
1	34.71	58.28	79.17	79.68
2	28.71	57.96	91.40	91.65
3	23.45	57.59	94.18	94.61
4	—	52.43	92.53	96.17
8	17.13	43.60	86.23	97.22.

Mit dem Ueberschuss von Anilin, wie es zu erwarten war, steigen die Grenzen der Amidirung der Essigsäure, jedoch, wie bei der Aetherbildung, ist immer die Reaktion begrenzt und wird nicht vollständig. Alles Angeführte kannte man nach den Versuchen von HH. Berthelot und Péan de St. Gilles. Unerwartet ist aber die Verminderung der Geschwindigkeit der Acetanilidbildung in Gegenwart von einem Ueberschuss an Anilin, und je grösser der Ueberschuss an letzterem ist, desto mehr vermindert sich die Geschwindigkeit. Dieses bemerkt man in allen Kolonnen der Tabelle. Beim Einwirken von 4 oder 8 Molekülen Anilin wird die Grenze noch nicht bei 24 Stunden erreicht, was der Fall ist bei der Einwirkung von 1, 2 oder 3 Molekülen Anilin auf 1 Molekül Essigsäure. Der Ueberschuss an Anilin wirkt wie ein indifferentes Lösungsmittel in den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles. Diese Verminderung der Geschwindigkeit ist specifisch für Anilin; ein Ueberschuss an Essigsäure zeigt nichts derartiges.

b) Ueberschuss an Essigsäure. Die Tabelle zeigt Procente Anilin, welche in Acetanilid übergeführt werden; Temperatur 155°.

Moleküle Essigsäure auf 1 Molekül Anilin	15 Min.	1 Std.	24 Std.	Grenze
1	34.71	58.28	79.17	79.68
2	57.30	91.38	94.60	96.88
4	78.08	96.64	98.12	99.80.

Die Grenzen, sowie die Geschwindigkeiten der Amidirung des Anilins werden immer grösser, und beim Einwirken von 4 Molekülen Essigsäure wird die Reaktion vollständig; — die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser findet nicht statt.

Die in dieser Abhandlung beschriebene Methode zur quantitativen Bestimmung des essigsauren Anilins gedenke ich auch auf andere Amine, die keine alkalische Reaktion zeigen (z. B. Toluidin, Naphtylamin, Chinolin, Pyridin u. a., sowie ihre Substitutionsprodukte), zur Erforschung ihrer Amidirung zu verwenden. Die nämliche Methode ist schon von mir zur Untersuchung der reciproken Verdrängung der Basen in homogenen Systemen und bei gewöhnlicher Temperatur angewandt. Die letzten Versuche, die ich baldigst zu veröffentlichen hoffe, zeigen, dass die Methode nicht nur an den essigsauren Salzen sich bewährt, sondern überhaupt für die Bestimmung derjenigen Salze obengenannter Amine, deren Säure sich alkalimetrisch genau bestimmen lässt, verwendet werden kann.

Petersburg, Juni 1882.

321. W. Halberstadt: Vanadintrichlorid aus Vanadintrisulfid.

[Aus dem analytischen Laboratorium der technischen Hochschule in Aachen.]

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

Vanadintrichlorid wurde bisher schwierig aus dem Vanadintetrachlorid erhalten. Es ist auf eine viel leichtere und bequemere Methode gelungen dasselbe in grösserer Menge zu gewinnen. Als Ausgangssubstanz dient das nach den Angaben von Kay¹⁾ dargestellte sauerstofffreie Vanadintrisulfid.

Vanadintrisulfid wird in einer Verbrennungsröhre, dessen verjüngtes Ende mittelst durchbohrten Korkes in einen Destillirkolben mündet, einige Stunden im Chlorstrome bei gelinder Temperatur behandelt, nachdem die Luft vorher durch Durchleiten von Chlor verdrängt war. Die Reaktion beginnt schon bei gelinder Temperatur, es destillirt eine dunkelbraune Flüssigkeit über. Steigt die Temperatur zu hoch, so entsteht am Ende der Verbrennungsröhre ein violetter Ansatz von Vanadintrichlorid.

Die dunkle, nach Chlorschwefel riechende Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt beginnt bei etwa 60° und steigt bis 138—140°; das Destillat ist Chlorschwefel.

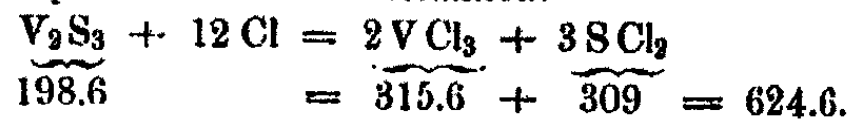
Der aus Vanadintrichlorid bestehende rothe Rückstand wird zur vollständigen Befreiung von Chlorschwefel im Kohlensäurestrom bei 150° behandelt.

¹⁾ Journal of the Chemical Society London 80, pag. 737; Ann. Chem. Pharm. 81, 50.

Die Ausbeute ist sehr gut; bei Ermittlung derselben wurden folgende Zahlen erhalten:

20 g Vanadintrisulfid gaben im Chlorstrome 57.5 g Flüssigkeit, bestehend aus Vanadintrichlorid und Chlorschwefel; nach dem Abdestilliren des letzteren hinterblieben 27.5 g Vanadintrichlorid.

Dieses entspricht nahezu der Reaktion:



Das auf diese Weise dargestellte Vanadintrichlorid stimmt mit den Eigenschaften, wie sie Roscoe beschrieben, überein. Die wässrige Lösung desselben giebt mit concentrirter Lösung der Chloride der Alkalimetalle keine Trübung; durch Eindunsten über Schwefelsäure im Exsiccator scheiden sich grün gefärbte, an der Luft leicht zersetzbare Krystalle aus. Mit Natriumhyposulfit gekocht, wird die braune wässrige Lösung blau, dann grün; bei grossem Ueberschuss des ersteren längere Zeit gekocht, entsteht Ausscheidung eines voluminösen grau-schwarzen Niederschlages von sauerstoffhaltigem Vanadinsulfid. Die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte wässrige Lösung des Vanadintrichlorids scheidet der Elektrolyse¹⁾ unterworfen am positiven Pol eine zuerst braun-grüne, nach und nach schön rothe, in Wasser lösliche Substanz aus, deren Eigenschaften von den bisher beschriebenen Oxyden wesentlich abweichen. Die mit Ammoniumoxalat versetzte Lösung färbt sich sofort grün; bei der Elektrolyse nimmt die Flüssigkeit eine tief-blaue Färbung an, ohne sich weiter zu reduciren oder Vanadin auszuscheiden.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0.3300 VCl ₃	gaben	0.188 V ₂ O ₅	=	0.1050 V	=	31.9 pCt.
0.3325 VCl ₃	>	0.187 V ₂ O ₅	=	0.1055 V	=	31.8 >
1.4200 VCl ₃	>	3.834 AgCl	=	0.9478 Cl	=	66.7 >
0.743 VCl ₃	<	2.011 AgCl	=	0.49712 Cl	=	66.9 >
	Berechnet			Gefunden		
V	51.3	=	32.5	31.9	31.8	pCt.
Cl ₃	106.5	=	67.5	66.7	66.9	>
	157.8		100.0.			

Aachen, den 1. Juli 1882.

¹⁾ Auch Ammoniummetavanadat giebt, in sehr concentrirter wässriger Lösung der Elektrolyse unterworfen, am positiven Pole eine rothgefärbte Substanz; in nicht allzu verdünnter Lösung dagegen, noch leichter auf Zusatz von Ammoniumoxalat tritt keine Ausscheidung des Vanadin, sondern nur Reduktion zu Oxyd ein. Aehnlich verhält sich in Ammoniumoxalat gelöstes Vanadin-pentoxyd.

322. Th. Swarts: Ueber bromhaltige Campherderivate.

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

Nach den neuesten Untersuchungen von Kachler und Spitzer¹⁾ ist Phosphorpentachlorid ohne Wirkung auf Bromsubstitutionsprodukte des Camphers. Mit Campher selbst giebt es teigige, schwer zu reinigende Substanzen, wie aus den Arbeiten von Pfaundler und Spitzer hervorgeht.

Lässt man aber Phosphorpentabromid auf Monobromcampher einwirken, so verhält sich dieses Reagens wie ein Gemisch von Phosphortribromid und Brom. Letzteres wirkt dann einfach substituierend.

Die Reaktion wurde in einem offenen Kolben auf dem Wasserbade vorgenommen. Es entwich viel Bromwasserstoff; das Gemisch verflüssigte sich und wurde nach beendeter Reaktion in kaltes Wasser gegossen. Hierbei entstand eine feste Masse; im Wasser konnte die Gegenwart von phosphoriger Säure nachgewiesen werden.

Das feste Reaktionsprodukt wurde ausgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Es bildeten sich schöne, prismatische Krystalle, die in ihrem ganzen Verhalten genau übereinstimmten mit der neulich von Kachler und Spitzer α -Bibromcampher genannten Substanz. Schmelzpunkt $59-61^\circ$; gefundener Bromgehalt 51.5 pCt.

In zugeschmolzenen Röhren bei 110° scheint die Reaktion ganz anders zu verlaufen. Ich bin damit beschäftigt, sie einem eingehenden Studium zu unterwerfen.

Hr. W. de la Royère hat in meinem Laboratorium gefunden, dass α -Bibromcampher durch Phosphorpentabromid nicht weiter angegriffen wird, wenn man in offenen Gefässen bei 100° arbeitet. Dagegen wird β -Bibromcampher dadurch in bei $63-64^\circ$ schmelzenden Tribromcampher umgewandelt. Hier wirkt also Phosphorpentabromid ebenfalls nur substituierend.

Phosphorchlorobromid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch auf Campher ein. Es wurde neben viel Nebenprodukten eine schön krystallisierte Substanz erhalten, die bei 164° schmolz und die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}Br_4$ zeigt.

Ueber diese neuen Verbindungen soll nächstens berichtet werden.

Gent, Universitätslaboratorium, 3. Juli 1882.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1343.

323. Th. Swarts: Zur Geschichte der Isomerie der Bibromcampher.

(Eingegangen am 7. Juli; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

R. Schiff hat vor einiger Zeit¹⁾ angegeben, dass der von mir beschriebene Bibromcampher bei 57° schmelze, und dass wahrscheinlich in Folge eines Druckfehlers der Schmelzpunkt 114° C. in die Lehrbücher übergegangen sei. Er giebt an, der Bibromcampher des Handels schmelze auch bei 57°.

Ich hatte diesen Gegenstand einem neuen Studium unterworfen, und am 3. Juni die Resultate meiner Untersuchung der Belgischen Akademie der Wissenschaften mitgeteilt, als mir neulich ein Referat²⁾ über eine mir unbekannt gebliebene Arbeit von Kachler und Spitzer zur Ansicht kam. Diese Forscher haben denselben Gegenstand wie ich bearbeitet; manche ihrer Resultate stimmen mit den meinen überein; in anderen Punkten weichen sie davon ab. Es sei mir demnach gestattet, die Bildung des Bibromcamphers hier etwas näher zu erörtern.

Im Jahre 1880 hatte ich von der Schuchardt'schen Fabrik in Görlitz eine Probe Bibromcampher bezogen. Das Präparat war analytisch rein, schmolz bei 114° C. und war vollkommen identisch mit dem Körper, den ich 1866 beschrieben hatte. Als nun R. Schiff angab, der Bibromcampher des Handels schmelze bei 57°, liess ich von Dr. Schuchardt, der allein, meines Wissens, Bibromcampher in den Handel bringt, eine neue Probe dieser Substanz kommen. Das Produkt schmolz diesmal bei 56° und zeigte, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, die Zusammensetzung des Bibromcamphers. Von einem Druckfehler konnte keine Rede mehr sein und ein wahrer Isomeriefall, Schiff's Meinung gegenüber, war also vorhanden. Ich bemühte mich nunmehr, die Bedingungen dieser Isomerenbildung festzustellen.

Schiff giebt nicht an, wie er seinen Bibromcampher dargestellt hat. Es kam mir sehr auffallend vor, dass er, beim Wiederholen meiner Versuche, auf ein bei 57° schmelzendes Produkt gestossen sei. Es giebt nur zwei Methoden, Bibromcampher darzustellen, entweder aus Campher oder aus Monobromcampher. Ich habe der letzteren den Vorzug gegeben, hatte aber schon 1866 gezeigt, dass die Darstellung aus Campher, wenn auch schwieriger, ebenfalls gelingt. Montgolfier³⁾ lässt 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül Campher ein-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1377.

²⁾ Diese Berichte XV, 1343.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Phys. [5] XIV, 5.

wirken. Er giebt ganz richtig an, dass Bibromcampher mit Bromwasserstoff eine lose Verbindung eingeht, die den Druck vermindert und das Zerspringen der Röhren verhütet. Nichtsdestoweniger muss ich der Anwendung des Monobromcamphers den Vorzug geben. Diese Substanz findet man billig und rein im Handel; das erhaltene Produkt ist viel weniger gefärbt, die Ausbeute ist ergiebiger und der vorhandene Druck ist auf die Hälfte reducirt. Meinen Erfahrungen nach zerspringen die Röhren nicht während des Erhitzens: es ist mir aber vorgekommen, dass sie gewaltig zerplatzten, nachdem die Spitze schon aufgeblasen war und als der entstehende Schaum bis in die Spitze aufgetrieben wurde. Es entsteht alsdann manchmal eine ganz stürmische Bromwasserstoffentwicklung, die zur grössten Vorsicht einladet.

Mochte ich Campher oder Monobromcampher mit der berechneten Menge Brom auf 100—120° zwei bis drei Stunden erhitzt haben, immer habe ich ein bei 114° schmelzendes Produkt erhalten. Das von mir eingeschlagene Reinigungsverfahren stimmt mit dem von Kachler und Spitzer angegebenen im Wesentlichen überein. Es ist mir aber niemals gelungen, auf diese Weise den bei 57° resp. 61° schmelzenden Bibromcampher zu erhalten, obwohl ich den Versuch mehr als vierzig Mal unter den verschiedensten Bedingungen wiederholt habe.

Meine Röhren wurden gewöhnlich 2 bis 3 Stunden, in horizontaler Lage, auf 110—120° erhitzt. Ein 8, 10 oder sogar 24 stündiges Erhitzen, wie in Kachler und Spitzer's Experimenten, hat mir immer ein schwarzrothes, schwer zu reinigendes Produkt geliefert.¹⁾

Meinen Erfahrungen nach wird die Bildung des β -Bibromcamphers nicht durch einen Ueberschuss an Brom hervorgerufen, sonst hätte ich diese Substanz im Jahre 1866 nicht erhalten bei Anwendung gleicher Moleküle Brom und Monobromcampher. Die Anwendung von Campher anstatt Monobromcampher ist ebenfalls ohne Einfluss.

Ich glaubte, dass vielleicht die Unreinlichkeiten, wie Chlorbrom, Bromcyan u. s. w., die man häufig im käuflichen Brom findet, die Isomerie bedingen könnten. Ich habe deshalb, anstatt reines Brom, das käufliche Produkt angewandt, aber ohne besseren Erfolg. Ein Zusatz von Jod, Bromoform, Schwefelkohlenstoff hat sich auch als unwirksam erwiesen unter Einhaltung der oben angegebenen Bedingungen. Die Temperatur kommt auch nicht in Betracht. Ich habe Campher und Monobromcampher mit den entsprechenden theoretischen Mengen Brom einige Tage auf 80° erhitzt; das Produkt schmolz immer bei 114.5° C.

Die Einwirkung findet sogar bei gewöhnlicher Temperatur am Sonnenlichte statt. Das Gemisch wird allmählich flüssig, und nach

¹⁾ Montgolfier hat schon auf die Nachtheile eines zu langen Erhitzens bei der Darstellung des Monobromcamphers hingewiesen.

zwei bis drei Monaten ist die Reaktion beendet, bei Anwendung von 23 g Monobromcampher und 16 g Brom. Öffnet man von Zeit zu Zeit die Röhren, um die gebildete Bromwasserstoffsäure entweichen zu lassen, so erhält man merkwürdiger Weise α -Bibromcampher. Die Röhren, die nicht geöffnet wurden, lieferten ein bei 114.5° schmelzendes Produkt.

Aus dieser Thatsache, wie auch aus der Bildung des α -Bibromcamphers aus Monobromcampher durch die Einwirkung von PBr_3 in offenen Gefäßen (siehe vorstehenden Aufsatz) scheint hervorzugehen, dass die Fortschaffung der Bromwasserstoffsäure die Bildung des α -Bibromcamphers wesentlich befördert. Im Einklang hiermit steht die in der Schuchardt'schen Fabrik angewandte Methode der Darstellung dieses Präparates. Herr Dr. Schuchardt theilt mir gütigst darüber folgendes mit: »1200 g Campher werden mit 640 g Brom und etwas Chloroform am Rückflusskühler erhitzt und nach Abgabe der Bromwasserstoffsäure werden nochmals 640 g Brom langsam zugegeben. Nachdem wird die absorbierte Bromwasserstoffsäure wieder abdestillirt, das Oel ausgezogen und erstarren gelassen. Durch Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Bibromcamphers in absolutem Alkohol wird es gereinigt.« Die Methode ist ausgezeichnet.

Es ist nicht leicht, Brom oder flüchtige Säuren am Rückflusskühler zu erhitzen, da die Stopfen dadurch stark angegriffen werden. Ich habe deshalb von der Leybold'schen Firma in Köln Kolben anfertigen lassen mit eingeschliffenem Kühlrohr, die sich ganz zweckentsprechend erwiesen haben.

In der Hoffnung, α -Bibromcampher in β -Bibromcampher umzuwandeln, habe ich denselben mehrere Stunden mit rauchendem Bromwasserstoff auf 120° erhitzt, er hat sich indessen dabei nicht modificirt.

Im Campher sind drei Wasserstoffatome dem Brom zugänglich.

Bezeichnet man mit 1 die Stelle des Broms im Monobromcampher, so ist α -Bibromcampher 1.2 und β -Bibromcampher 1.3. Vielleicht könnte man durch weiteres Bromiren die beiden Isomeren in ein und dasselbe Tribromid 1, 2, 3 umwandeln. Dies veranlasste mich, Brom auf diese Körper einwirken zu lassen. Beim Erhitzen mit Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 120° wird β -Bibromcampher kaum angegriffen. Es entwickelt sich etwas Bromwasserstoff, es bilden sich tiefrothe, harzige Produkte, aber der meiste β -Bibromcampher kann wieder gewonnen werden. α -Bibromcampher giebt auch braunrothe Nebenprodukte, wird aber, wie dies Kachler und Spitzer auch gefunden haben, wesentlich in β -Bibromcampher transformirt.

Es liegt durchaus nicht in meinen Gedanken, die Resultate von Schiff, Kachler und Spitzer im Geringsten zu bezweifeln, aber die Constanz, mit der ich β -Bibromcampher beim Arbeiten in zuge-

schmolzenen Röhren bekommen habe, zeigt, dass die Bedingungen für die Bildung dieser Isomeren noch nicht sicher ermittelt sind.

Dass ein Bromüberschuss für die Bildung des β -Bibromcamphers nicht unbedingt nothwendig ist, geht aus folgenden Versuchen hervor.

Wird α -Bibromcampher 24 Stunden am Rückflusskühler mit Brom erhitzt, so wird er nicht im Mindesten modificirt und kann, nach Abrauchen des Broms wiedergewonnen werden. Wird dagegen β -Bibromcampher in derselben Weise behandelt, so bildet sich Tribromcampher unter Bromwasserstoffentwicklung. Berechnet für $C_{10}H_{13}Br_3O$ 61.7 pCt. Br, gefunden 61.0 pCt. Diese Substanz schmilzt bei 64° , und scheint identisch zu sein mit derjenigen, die Hr. de la Royère mittelst PBr_3 dargestellt hat (siehe vorstehenden Aufsatz).

Viele Reaktionen sind von mir mit den beiden Bibromcampher angestellt worden; die erhaltenen Resultate waren aber noch so weit nicht bearbeitet, wie dies von Kachler und Spitzer gethan worden ist, als mir ihre Abhandlung zur Ansicht kam. Folgendes kann ich noch hinzufügen. 100 Theile absoluter Alkohol lösen bei 20° 22 Theile α - und 3.75 Theile β -Bibromcampher. α -Bibromcampher wird durch 24stündiges Erhitzen auf 140° nicht modificirt. Die Substanz fängt gewöhnlich bei 57° an zu schmelzen, ist aber erst bei 61° vollkommen geschmolzen. β -Bibromcampher lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren. Aus alkoholischen Lösungen giebt α -Bibromcampher beim Erkaltenlassen Krystalle vom Aussehen des Kalisalpeters, β -Bibromcampher Tafeln wie salpetersaures Silber.

Das Stadium der Einwirkung des Broms in offenen Gefässen auf Campherderivate wie auch der Phosphorbromide möchte ich mir vorbehalten.

Gent, 3. Juli 1882.

324. L. Rügheimer: Ueber die Diphenylfumar- und Diphenylmaleïnsäure.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

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

Vor längerer Zeit hat C. L. Reimer¹⁾ nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei etwa 170° Dicyanstilben entsteht. Das letztere geht beim Behandeln mit alkoholischem Kali in das Kalisalz einer zweibasischen Säure über, welche durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, beim Freiwerden aus ihren Salzen sofort

¹⁾ Diese Berichte XIII, 742; XIV, 1797.

in ihr Anhydrid und Wasser zu zerfallen. Nach Reimer kann man dieselbe Säure, welche er Diphenylfumarsäure oder Stilbendicarbonsäure benennt, noch auf verschiedenen anderen Wegen aus Benzylcyanid, sowie durch Einwirkung von Brom auf α -Toluylsäure bei 230 bis 240° erhalten.

Ich begegnete dem gleichen Körper, kurze Zeit nachdem die erste Abhandlung von Reimer über den genannten Gegenstand erschienen war, bei Gelegenheit einer Untersuchung der Reaktion von Natrium auf Phenylbromessigester. Es zeigte sich, dass Natrium auf den Ester unter Bromwasserstoffsäureentziehung einwirkt:



Der Phenylbromessigester wurde mit etwa dem dreifachen Volumen vollständig entwässerten Aethers verdünnt und eine etwas grössere Menge in dünne Scheiben zerschnittenes Natrium eingetragen, als zum Herausnehmen des Broms nothwendig ist. Die Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur langsam und unter stetiger Gasentwicklung. Nachdem Einwirkung nicht mehr sichtlich war, wurde vom Bromnatrium und unverbrauchten Natrium abfiltrirt, mit etwas Aether nachgewaschen und das vom Aether durch Destillation befreite Filtrat mit höchst concentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade verseift¹⁾. Dabei scheidet sich ein in concentrirter Kalilauge schwer lösliches Kalisalz aus. Dasselbe wurde durch Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht und diese mit Thierkohle so weit als möglich entfärbt. Salzsäure bewirkt sodann die Fällung eines sich zunächst ölig ausscheidenden, aber bald krystallinisch werdenden Körpers. Krystallisirt man diesen aus Alkohol um, so erhält man hellgelbgefärbte Nadeln, welche, abgesehen von einer nicht in Betracht kommenden Differenz im Schmelzpunkt (ich fand denselben bei 156° liegend, während Reimer 155° angiebt), die Eigenschaften, sowie auch die Zusammensetzung des Reimer'schen Stilbendicarbonsäureanhydrids besaßen. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2(\text{CO})_2\text{O}$
C	76.89	76.30	76.80 pCt.
H	4.29	4.24	4.00 „

Ich konnte mich jedoch bald überzeugen, dass der Ester dieser Stilbendicarbonsäure nicht das alleinige Produkt der Einwirkung von Natrium auf Phenylbromessigester ist. Versetzt man die alkoholischen Mutterlaugen, aus welchen das Stilbendicarbonsäureanhydrid ausgefallen

¹⁾ Reimer hat durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenylbromacetonitril Stilbendicarbonsäure erhalten. Ich habe mich durch mehrfach angestellte Versuche überzeugt, dass concentrirte wässrige Kalilauge auf Phenylbromessigester nicht unter Bildung dieser Säure einwirkt.

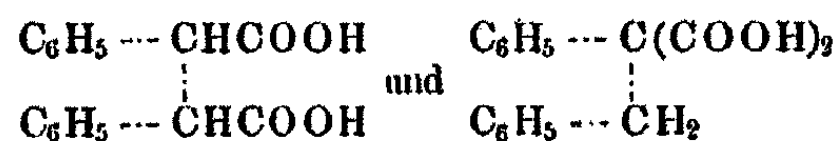
ist, mit Wasser, so scheidet sich in sehr kleiner Menge neben den gelben Krystallen des genannten Anhydrids noch ein anderer farbloser Körper ab. Derselbe konnte durch Auskochen mit Benzol von seiner Beimengung grösstentheils befreit und durch Umkrystallisiren aus Eisessig, aus welchem er in kompakten Krystallen ausfällt, vollständig gereinigt werden. Die Analyse zeigte, dass er die Zusammensetzung einer Diphenylfumarsäure besitzt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5)_2C_2(COOH)_2$
C	71.71	71.64 pCt.
H	4.93	4.48 »

Interessant ist das Verhalten dieses Körpers beim Erhitzen. Wenig über 240° fängt er an, sich schwach gelblich zu färben, und bei ca. 260° schmilzt er unter Zersetzung, indem er dabei glatt in Wasser und das Reimer'sche Stilbendicarbonsäureanhydrid zerfällt. Das letztere konnte sowohl an der charakteristischen Färbung, als am Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisirenden Nadeln mit Sicherheit erkannt werden. Auch löste sich der Körper, wie das genannte Anhydrid, langsam in alkalischen Flüssigkeiten und wurde daraus durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Die bei 260° schmelzende Säure hat also unter dem Einfluss höherer Temperatur unter Wasserabspaltung eine molekulare Umlagerung erlitten. Die Analogie des Verhaltens dieser Säure in der Hitze mit demjenigen der Fumarsäure ist unverkennbar. Sie ist daher wohl Diphenylfumarsäure, während der von Reimer Diphenylfumarsäure oder Stilbendicarbonsäure genannten Säure der Name Diphenylmaleinsäure beigelegt werden muss. Uebrigens ist die letztere auch durch die Fähigkeit, ein eigenthümliches Anhydrid zu bilden, als Abkömmling der Maleinsäure charakterisirt, da man aus den seitherigen Untersuchungen über Fumarsäure und Maleinsäure und substituirte Fumar- und Maleinsäuren, wie ich glaube, den Schluss zu ziehen berechtigt ist, dass, wie die Maleinsäure selbst, so auch nur die von ihr derivirenden Säuren diese Fähigkeit besitzen, während sie der Fumarsäure und den substituirten Fumarsäuren abgeht¹⁾.

¹⁾ Aus dem gleichen Grunde wird wohl auch die Pyrocinchonsäure, welcher nach Roser (diese Berichte XV, 1318) die Formel $(CH_3)_2C_2(COOH)_2$ zukommt und welche mit der Diphenylmaleinsäure die Eigenschaft theilt, beim Freiwerden aus ihren Salzen sofort in ihr Anhydrid und Wasser zu zerfallen, nicht, wie Roser annimmt, als Abkömmling der Fumarsäure, sondern der Maleinsäure zu betrachten sein. Vermuthlich ist die von Markownikoff und Krestownikoff (diese Berichte XII, 1489; XIV, 1402) durch Einwirkung von α -Chlorpropionsäureester auf Natriumäthylat erhaltene isomere Säure die entsprechende Dimethylfumarsäure.

Reimer hat durch Reduktion der Diphenylmaleinsäure zwei isomere Diphenylbernsteinsäuren erhalten, denen wahrscheinlich die Formeln

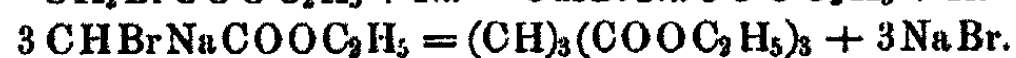


zukommen. Es liegt die Vermuthung nahe, dass nur die eine dieser beiden Säuren das direkte Produkt einer Wasserstoffaufnahme der Diphenylmaleinsäure sein möchte, die andere aber einer molekularen Umlagerung der Diphenylmaleinsäure in Diphenylfumarsäure und einer Wasserstoffaddition dieser ihre Entstehung verdankt. Ein Versuch der Reduktion der Diphenylfumarsäure musste daher von hohem Interesse für die Frage nach der Constitution der Diphenylfumar- und der Diphenylmaleinsäure und daher auch der Fumar- und Maleinsäure selbst sein. Aber leider hatte ich bis jetzt die Diphenylfumarsäure nur in so kleinen Mengen in Händen, dass ich selbst auf diesen einen Versuch verzichten musste. Die Ausbeute an dieser Säure ist bei der oben beschriebenen Reaktion ausserordentlich gering; andererseits hat mir eine Ueberführung der Diphenylmaleinsäure in Diphenylfumarsäure bis jetzt nicht gelingen wollen. Vielleicht liefert das Studium der Einwirkung von Natrium auf andere halogenisirte Ester, das ich demnächst in Angriff zu nehmen gedenke, weiteres Material zur Beleuchtung der berührten Frage.

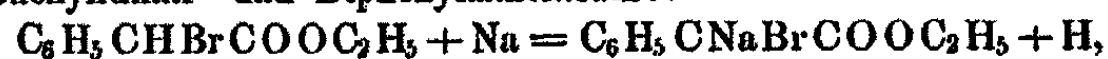
Was übrigens die bromwasserstoffentziehende Wirkung des Natriums auf Phenylbromessigester anbetrifft, so ist ein ähnliches Verhalten des Natriums zu Bromessigester bereits vor Jahren von Baeyer¹⁾ beobachtet worden. Bei dieser Reaktion entstehen die Ester zweier isomeren, dreibasischen Säuren, der Acekonitsäure und Citracetsäure:



Baeyer erklärt die Bildung dieser Körper im Sinne folgender Gleichungen:



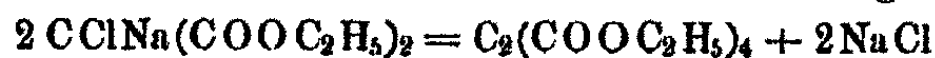
In der That enthält das erste Einwirkungsprodukt von Natrium auf Bromessigester die Ester der genannten dreibasischen Säuren nicht, sondern dieselben entstehen erst aus diesem Produkte beim Erhitzen. In entsprechender Weise erklärt sich auch die Bildung der Ester der Diphenylfumar- und Diphenylmaleinsäure:



Nur findet in diesem Falle alsbald nach dem Eintritt des Natriums in das Molekül des Phenylbromessigesters auch Bromnatriumabspaltung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 135. 306.

statt. Die Annahme, dass das Natrium zunächst unter Wasserstoffsubstitution in das Molekül des Phenylbromessigesters neben das Bromatom tritt, hat nichts Unwahrscheinliches, nachdem in neuerer Zeit mehrfach Körper bekannt geworden sind, in welchen ein Kohlenstoffatom gleichzeitig mit einem Halogen- und einem Metallatom verbunden ist. Namentlich möchte ich hier an die interessante Beobachtung von Conrad¹⁾ erinnern, dass Natrium auf Chlormalonsäureester unter Bildung des Natriumchlormalonsäureesters einwirkt, eines Körpers, welcher in alkoholischer Lösung bei niedriger Temperatur existenzfähig, beim Erwärmen aber sich leicht nach der Gleichung



zersetzt.

Schliesslich möge eine im letzten Hefte dieser Berichte (S. 1383) veröffentlichte Beobachtung von Duisberg nicht unerwähnt bleiben, dass auch auf Monobromacetessigester Natrium unter Bromwasserstoffsäureentziehung einwirkt. Nach dem Obigen erscheint es wahrscheinlich, dass die bei dieser Reaktion entstehende Verbindung, welche Duisberg Oxytetrolsäureäthyläther nennt, Diacetmaläinsäure- oder Diacetfumar säureester ist.

Kiel, Juni 1882.

325. B. Tollens: Ueber Formaldehyd oder Oxymethylen.

(Eingegangen am 10. Juli; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine im letzten Hefte dieser Berichte S. 1448 befindliche vorläufige Notiz von J. Kablukow über eine neue Darstellungsweise des Oxymethylens nöthigt mich zu einer Publikation über denselben Gegenstand, obgleich ich vorgezogen hätte, mit derselben bis zu erlangter Abrundung der Resultate zu warten.

Formaldehyd, resp. das daraus entstehende Metaformaldehyd oder Trimethylenoxyd hat bekanntlich in neuerer Zeit das grösste Interesse erregt, weil es, besonders seitdem Baeyer²⁾ und später Wurtz³⁾ und Andere⁴⁾ auf die bezüglichen Verhältnisse hinwiesen, als Uebergangssubstanz zwischen Kohlensäure und Kohlenhydraten oder als erstes Assimilationsprodukt der Kohlensäure durch die Pflanzen angesehen werden kann, welche durch einfache Polymeri-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2159.

²⁾ Diese Berichte III, 66.

³⁾ Diese Berichte V, 534.

⁴⁾ Siehe bes. J. Reinke, diese Berichte XIV, 2149.

sation mit oder ohne Wasserabscheidung resp. Zucker, Glycose, Stärke, Cellulose u. s. w. liefern soll.

Seit dem Ende des vorigen Jahres bin ich mit Formaldehyd beschäftigt und zwar nicht nur durch das eben berührte Interesse veranlasst, sondern auch durch den Wunsch, bei Gelegenheit des Studiums anderer Aldehydreaktionen ¹⁾ auch diejenigen des Formaldehyds zu untersuchen.

Von den drei hauptsächlichsten Methoden zur Gewinnung des Formaldehyds, der Methode Butlerow's ²⁾, des Entdeckers des Metaformaldehyds, aus Methylenjodid, derjenigen von Heintz ³⁾ aus Glycolsäure, und derjenigen Hofmann's ⁴⁾ aus Methylalkohol habe ich die zuletzt genannte bis jetzt benutzt, und zwar mit einigen Modificationen, wie sie im Laufe des Arbeitens sich allmählig ergeben haben.

Nach Hofmann's Methode lässt man bekanntlich einen Luftstrom sich beim Passiren durch erwärmten Methylalkohol mit letzterem sättigen und ihn dann durch ein mit Platindraht gefülltes Platinrohr streichen, worauf die unter Erglühen des Platins entstandenen Oxydationsprodukte sich im Kühler und in der Vorlage condensiren.

Statt des Platinrohrs wende ich ein böhmisches Glasrohr mit darin befindlichem zusammengerollten Platinblech und -draht an, ferner schliesse ich an die Vorlage, welche das aus dem Kühler tropfende Destillat aufnimmt, noch 2 Waschflaschen mit Wasser für die entweichenden noch ausserordentlich stechend riechenden Dämpfe. Auch der Inhalt dieser Waschflaschen wirkt stark reducirend, und der Inhalt der ersten Waschflasche vermehrt sich bedeutend. Das Wasserbad, worin der Kolben mit Methylalkohol sich befindet, habe ich mit constantem Zufluss und Reichardt'schem Thermoregulator versehen, welcher die Temperatur auf 1—2° constant erhält. Soweit die Dämpfe und das Destillat mit Zusammenfügungen der Glasapparate in Berührung kommen, sind Kork und Kautschuk völlig vermieden, und der Schluss durch Anschmelzung oder Quecksilber erzielt.

Der beschriebene Apparat funktionirt ganz selbstständig, seit Monaten habe ich zeitweilig wochenlang täglich 600 g Methylalkohol und mehr darin oxydirt. Man braucht nur den im Wasserbad befindlichen Kolben mit Methylalkohol zu beschicken, nach Erlangung der gewünschten Temperatur das Platin von aussen während einiger Augenblicke zu erhitzen, um den Apparat stundenlang allein lassen zu können.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1950.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 111, 242; 115, 326.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 138, 40.

⁴⁾ Diese Berichte I, 152; II, 156; Ann. Chem. Pharm. 145, 357; siehe auch Goldschmidt, Inaug.-Dissert. Berlin, Möbus, 1880, S. 28.

100 g Methylalkohol puriss. von Kahlbaum liefern je nach der Temperatur 60—80 g Destillat (Rohformaldehyd).

Lässt man das Destillat über Schwefelsäure (mit oder ohne Vacuum) verdunsten, so hinterbleibt Trimethylenoxyd und zwar in sehr wechselnder Menge, von 0.8 pCt. in den besten Fällen bis zu 0.2 pCt., 0.1 pCt. und kaum bemerkbaren Spuren herab. Es hat sich durch zahlreiche Versuche ergeben, dass neben den Bedingungen des Verdunstens die Temperatur des Platins (und als Ursache diejenige des Wasserbades, worin der Methylalkohol erhitzt wird) auf die Ausbeute an Formaldehyd bedeutenden Einfluss übt, glüht das Platin heftig, so ist die Ausbeute gleich Null¹⁾, dies ist der Fall, wenn das Wasserbad zu kalt gehalten wird, so dass der Sauerstoff dem langsam verdunstenden Methylalkohol gegenüber zu stark wirkt, und ebenfalls ist die Ausbeute schlecht, wenn das Wasser zu warm gehalten wird, denn dann verdunstet zu viel Methylalkohol und ist das Platin zu kalt, und auch ein constantes Erhitzen des Platins mit einer Hilfsflamme scheint die Ausbeute nicht zu verbessern.

Nach Bestimmungen mit der unten näher beschriebenen ammonalkalischen Silberlösung, welche sofort oder nach einigen Augenblicken unter Spiegelbildung reducirt wird, hielten einige Destillate folgende Procentzahlen an Formaldehyd: a) 2.52 pCt., 2.31 pCt.; b) 1.44 pCt., 1.44 pCt.; c) 3.55 pCt.²⁾; d) 2.89 pCt.).

Die aus dem Apparate entweichenden Gase besitzen nicht mehr die Fähigkeit, die Flamme einer Kerze zu erhalten, sie hielten in 2 Versuchen resp. 8.33 und 6.67 pCt. Kohlensäure sowie 4.33 und 4.56 Sauerstoff.

Aus dem Destillate kann man, wie Hofmann es schon angiebt, den grössten Theil des Methylalkohols durch Destillation entfernen, wenn auch besonders die ersten Theile und dann wieder die letzten Theile des Destillats ziemlich stark die genannte Silberlösung reduciren, so ist doch im Rückstande (in dem betreffenden Versuche waren $\frac{5}{6}$ des Rohformaldehydes abdestillirt) der Gehalt an Formaldehyd so angereichert, dass beim Verdunsten desselben bis 4 pCt. an Trimethylenoxyd hinterblieben.

Mit dem Trimethylenoxyd habe ich einige Dampfdichtebestimmungen in Hofmann's und in V. Meyer's Apparat in Anilindampf ausgeführt:

¹⁾ Goldschmidt, l. c., S. 29.

²⁾ Hierbei habe ich auf 2 Atome erhaltenes Silber 1 Molekül Formaldehyd gerechnet. Ich behalte mir vor, mit anderen Aldehyden resp. Trimethylenoxyd zu prüfen, ob obige Rechnung richtig ist, es ist letzteres anzunehmen, da die ammonalkalische Silberlösung durch Ameisensäure nicht reducirt wird. (Siehe übrigens Volhard, Ann. Chem. Pharm. 176, 128.)

Berechnet	Gefunden	
	Hofmann's Apparat	V. Meyer's Apparat
Bezogen auf Luft 1.04	1.05	1.06
Bezogen auf Wasserstoff 15	15.1	15.3

Mit Trimethylenoxyd aus Methylalkohol waren solche Bestimmungen noch nicht ausgeführt, denn Hofmann ¹⁾ hat mit aus Glycolsäure erhaltenem Produkt, und Butlerow ²⁾ mit solchem aus Methylenjodür operirt.

Das Metaformaldehyd ist deutlich krystallinisch, wie die Beobachtung unter dem Mikroskop beweist.

In alkalischen Flüssigkeiten, wie Natronlauge, Barytwasser löst sich Trimethylenoxyd leicht in der Kälte, in Wasser löst es sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bei 100°. Die beim Erhitzen mit Wasser auf 100° und selbst auf 130—170° erhaltenen Lösungen setzen beim Verdunsten Krystallnadeln ab, welche sich unter Verbreitung stechender Dämpfe verflüchtigen, also jedenfalls noch Trimethylenoxyd sind. Auch gegen verdünnte Salzsäure scheint es sogar in der Hitze sehr resistent zu sein ³⁾.

Beim Erhitzen mit kohlensaurem Calcium oder Baryum und Wasser entwickelt es sehr langsam bei 100°, schneller bei höherer Temperatur Gas und entstehen krystallinische Verbindungen.

Mein Hauptaugenmerk habe ich natürlich besonders auf die von Butlerow ⁴⁾ entdeckte höchst interessante Umwandlung in die zuckerartige von Butlerow Methylenitan genannte Substanz gerichtet, und in der That jedes Mal beim Erwärmen sowohl von Rohformaldehyd als von Trimethylenoxyd mit alkalischen Flüssigkeiten unter je nach der Art und Dauer der Einwirkung mehr oder weniger stark meist plötzlich auftretenden Gelbfärbung, Abscheidung eines gelben Niederschlages, Bräunung und Entwicklung von Caramelgeruch Flüssigkeiten erhalten, welche Fehling'sche Lösung stark und nach Art der Glycosen reduciren. Nach Entfernung von ameisensaurem Baryum (gefunden 59.91 und 60.05 pCt. Baryum in demselben) und des Baryums überhaupt hinterblieben gelbe Syrupe, welche mir Gemenge zu sein scheinen, von denen ein Theil in absolutem Alkohol unlöslich, andere Theile jedoch in absolutem Alkohol oder gar Aether löslich sind.

¹⁾ l. c. II, S. 156.

²⁾ Zeitschrift f. Chemie N. F. V, S. 90.

³⁾ Wurtz, Compt. rend. 74, S. 1367.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 295.

Einige quantitative Versuche mit Fehling'scher Lösung zeigten, dass die Reduktionskraft dieser Syrupe nicht sehr gross ist, denn nach gewöhnlicher Art der Rechnung reducirten die von mir untersuchten bei 100° oder auch nur im Vacuum getrockneten Syrupe nur höchstens $\frac{1}{4}$ so stark wie Glycose.

Bis jetzt habe ich an keinem der Produkte Einwirkung auf das polarisirte Licht gefunden und ebensowenig Andeutungen von Krystallisation.

In einem früheren Stadium meiner Arbeit (bis zum April), als ich noch Kautschukröhren, welche in der Nähe der Oxydationsröhre im Laufe einiger Tage sehr leiden, anwandte, erhielt ich, wenn ich mit grosser Vorsicht in der Kälte das Rohformaldehyd mit 2 pCt. seines Gewichts an krystallisiertem Baryt versetzt über Schwefelsäure verdunsten liess, eine krystallinische Masse, welche ausser ameisensaurem Baryum organische, beim Verkohlen nach Zucker oder Weinsäure riechende Materie enthielt, und aus welcher ich nach Entfernung des Baryts mit Kohlensäure und Schwefelsäure prachtvolle, nadelförmige im Polarisationsmikroskop Farben zeigende Krystalle oder auch gemengt mit den vorigen, mehr compacte Krystalle erhielt. In einigen Wiederholungen der Operationen gelang es mir, etwas mehr desselben zu gewinnen, und nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren 0.6 g derselben zu sammeln.

Weder auf die Polarisationsebene, noch mit Kalilauge, noch mit Fehling'scher Lösung oder kalter ammon-alkalischer Silberlösung zeigen die Krystalle irgend eine Einwirkung, sie gehören somit entschieden nicht den Glycosen an, und eine Analyse zeigte, dass sie mehr Kohlenstoff als einem Kohlenhydrate zukommt, enthalten (Gefunden C 46.01, H 8.58 pCt.), und am besten passt dies auf $C_8H_{18}O_6$ oder ein Dimethyl- (resp. Aethyl) Derivat des Mannits, (Berechnet C 47.1, H 8.57 pCt.), etwas weniger gut passen die Zahlen auf $C_8H_{16}O_6$ oder $C_4H_8O_3$, d. h. die Formel Girard's für den Dambonit aus Kautschuk.¹⁾

Bis 150° erhitzt veränderten sie kaum ihr Gewicht, wurden jedoch etwas opak, bei 230° begannen sie zu schmelzen und bei 250° waren sie zu einer farblosen Flüssigkeit geworden, welche bald wieder erstarrte.

In kleiner Quantität auf Platinblech mit darauf gedeckter Glasplatte erhitzt, sublimirten sie nach Art des Mannits²⁾ oder Saccharins.

Weder mit Salpetersäure und Chlorkalium (Scheerer) noch mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (Gallois) zeigen sie Inositreaktionen.

Neben dem Umstande, dass ich diese Krystalle nur in sehr geringer Quantität erhalten hatte, während beim Verdunsten des Baryt

¹⁾ Bulletin de la Société chim. n. sér. XI, 496 (1869).

²⁾ Auch Inosit ist der Sublimation fähig.

haltenden Rohformaldehyds über Schwefelsäure augenscheinlich der allergrösste Theil des Aldehyds sich unverändert verflüchtigte, war mir auffällig, dass mir nicht gelang, aus Trimethylenoxyd die Krystalle zu gewinnen, und weiter die Aehnlichkeit mit den von A. Girard¹⁾ aus rohem Kautschuk erhaltenen Stoffen (Dambose, Dambonit u. s. w.), so dass ich Verdacht schöpfte und den Kautschukstopfen der Vorlage sowie 2 Verbindungsschläuche durch Glas- resp. Quecksilberschluss ersetzte, und seitdem ist es mir trotz aller Bemühungen in zahlreichen Operationen mit sehr grossen Quantitäten Rohformaldehyd nicht wieder gelungen, mit Sicherheit die Krystalle zu erhalten, die Waschwässer, bei deren Gewinnung Kautschuk nicht vermieden war, gaben sie dagegen, wenn auch in recht geringer Menge. Somit halte ich bis jetzt die beschriebenen Krystalle nicht für ein synthetisches Produkt, sondern glaube, dass sie dem Kautschuk entstammen, es müssen also, obgleich es unwahrscheinlich scheint, im vulkanisirten Kautschuk noch derartige Stoffe enthalten sein, und in der That gaben Stücke derselben Kautschukröhren mit Alkohol und Essigsäure, mit Wasser, mit Methylalkohol digerirt geringe Quantitäten von Krystallen ab, welche ich mit den Girard'schen Körpern vergleichen werde. Vielleicht lassen sich auch auf andere Weise Methyl- oder Aethyl-derivate des Mannits herstellen; die Wislicenus-Conrad'sche Methode der Methyleinführung mittelst Methyljodür und Natriummethylat hat mir, auf Mannit angewandt, zwar krystallisirte, sehr zerfliessliche Körper, aber noch kein definitives Resultat ergeben.

Ich denke, die in dieser Abhandlung vorläufig angezeigten Versuche fortzusetzen, und hoffe, bald weiter berichten zu können.

Zum Verdunsten der in dieser Arbeit erhaltenen grösseren Mengen Flüssigkeit über Schwefelsäure bediene ich mich mit Vortheil der in den Haushaltungen gebräuchlichen innen glasirten Dampfstöpfe mit aufgeschliffenem gut schliessendem Deckel. Die Schwefelsäure sowie die zu verdunstenden Flüssigkeiten bringe ich auf Porzellantellern von beinahe dem Durchmesser des Dampfstopfes hinein, und stelle die Teller aneinander, indem ich sie durch dazwischen gelegte Dreiecke aus Glasstäben trenne. Der unterste Teller (am besten ein tiefer sogenannter Suppenteller) hält die Schwefelsäure, die oberen je 90—100 g der zu verdunstenden Flüssigkeit. Auf diese Weise kann man viel grössere Mengen Flüssigkeit verdunsten, resp. grössere Mengen Substanz trocknen, als er in den gebräuchlichen Glasglocken, welche schwerer in der genügenden Grösse zu beschaffen sind, möglich ist.

¹⁾ Diese Berichte VI, 1314 (1873). Bulletin de la Soc. chim. n. sér. XI, 499 (1869); XVI, 308 (1871).

326. B. Tollens: Ueber ammon-alkalische Silberlösung als Reagens auf Aldehyd.

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

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich über einige Aldehyd-Reaktionen berichtet und mitgeteilt, dass die Empfindlichkeit der Reaktion des Aldehyds gegen Silberlösung gesteigert wird, wenn letztere nicht nur Ammoniak enthält, sondern auch noch fixes Alkali.

Ich habe diese Reaktionen weiter verfolgt und möchte als das Resultat zahlreicher an diesem Orte zu viel Raum einnehmender Versuche als für die Nachweisung der Gegenwart von Aldehyden sehr geeignet eine Lösung folgender Zusammensetzung angeben:

Man löse 3 g salpetersaures Silber in 30 g Ammoniak von 0.923 spezifischem Gewicht,

ferner 3 g Aetznatron-Stangen in 30 g Wasser, mische die beiden Lösungen und benutze sie nach einigen Tagen.

Das so bereitete Reagens bleibt in einer Stöpselflasche im Dunkeln bewahrt monatelang bis auf einen geringen krystallinischen Silberabsatz klar, beim Erwärmen trübt es sich jedoch.

Setzt man zu mässig verdünnten Aldehydlösungen einige Tropfen dieses Reagens, so entsteht je nach der Natur der Aldehydlösungen eine schwarze oder graue Abscheidung, welche mehr oder weniger spiegelt oder aber ein sehr schön glänzender Silberspiegel; in verdünnter Lösung tritt die Reduktion nicht sofort, wohl aber nach einiger Zeit ein.

Grad der Verdünnung	Zeit bis zum Beginn der Reaktion	Reaktion nach Aufbewahrung im Dunkeln
1 : 10 ²⁾	} fast augenblicklich	Spiegel
1 : 100		
1 : 1000	¹ / ₂ — ¹ / ₃ Minute	Spiegel
1 : 10000	5 Minuten	grau, gelbbrauner Spiegel, bräunlicher Niederschlag
1 : 100000	folgenden Tag beobachtet	brauner Niederschlag, Andeutung von Spiegel
1 : 250000	» » »	Graue Abscheidung
1 : 500000	» » »	Gelbgraue Abscheidung
1 : 750000	» » »	Gelbe Trübung
1 : 1000000	» » »	wenig trübe

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1950.

²⁾ Die Zahlen bedeuten ccm, das Aldehyd war kurz zuvor destilliert worden.

Reines Wasser, mit der genannten Silberlösung versetzt, hatte sich am folgenden Tage kaum gelblich gefärbt.

Als von 250 ccm der zuletzt genannten Lösung (1 ccm Aldehyd in 1000 L Wasser) 5 ccm abdestillirt waren, begann in diesem Destillat 10 Minuten nach Zusatz der Silberlösung Reduktion, welche nach 30—40 Minuten stark und anscheinend vollendet war.

Durch gelindes Erwärmen werden die Reaktionen schneller hervorgerufen, doch läuft man beim Erwärmen Gefahr, eine durch Zersetzung der Lösung etwa entstandene Trübung als Reaktion aufzufassen. Darum habe ich mich auf das Reagiren bei gewöhnlicher Temperatur beschränkt.

Eine nach Liebig mit möglichst wenig Ammoniak hergestellte ammoniakalische Silberlösung gab mit einer Aldehydlösung 1:1000 einen ausserordentlich schönen weissen Spiegel, mit Aldehyd 1:10000 am folgenden Tage einen Spiegel, mit einer Lösung 1:100000 dagegen keine Reaktion mehr, war der neutralen Lösung noch 1 Tropfen Ammoniak zugesetzt, so entstand selbst in nur 1000fach verdünntem Aldehyd sogar beim Erwärmen keine Silberabscheidung mehr, jedoch sofort auf Zusatz von 1 Tropfen Natronlauge. Man sieht also, wie schädlich ein Ueberschuss an Ammoniak wirkt, und dass dieser durch den Zusatz von Natron corrigirt wird.

Wie zu erwarten, wird die beschriebene ammon-alkalische Silberlösung nicht nur durch Aldehyd, sondern auch durch andere mit reducirenden Eigenschaften begabte Körper gefällt, unter anderen von den Glycosearten.

So veranlasst Dextrose starke Reduktion.

1:1000	1/4 Stunde	Starke Reduktion. Spiegel.
1:5000	1 — 2 Stunden	Spiegel.
1:10000	do.	do.
1:50000	folgenden Morgen	schwacher Spiegel.
1:100000	1 — 2 Tage	schwache Reduktion.
1:250000	—	nach 2 Tagen keine Reduktion.

Die Reduktion von Fehling'scher Lösung tritt bei einer Lösung 1:10000 sehr deutlich beim Kochen ein, weniger deutlich und sicher bei einer Verdünnung von 1:100000, doch habe ich die Versuche nicht weiter fortgesetzt und verweise auf die bezüglichen Angaben von Worm-Müller und Hagen¹⁾.

Wie sich aus dem Umstehenden ergibt, ist die ammon-alkalische Silberlösung ein wenigstens ebenso empfindliches Reagens auf Dextrose

¹⁾ Pflüger's Archiv für Physiologie B. 22, 386 (1880).

wie Fehling'sche Lösung und möchte in manchen Fällen Anwendung finden können. Freilich muss man (wie übrigens ebenfalls bei der Benutzung von Fehling'scher Lösung) stets bedenken, dass auch andere Stoffe vorhanden sein können, welche die so ausserordentlich leicht reducirbare Silberlösung selbst in der Kälte beeinflussen können.

Zu diesen Stoffen gehört nicht die Ameisensäure, denn sie reducirt kein Silber in alkalischer Lösung¹⁾, ebensowenig gehört der Rohrzucker hierher, denn reiner Rohrzucker, welchen ich von früheren Polarisationsversuchen her bewahrt hatte, veranlasste in 1 procentiger Lösung mit etwas des Reagens versetzt in der Kälte keine Reduktion von Silber, mit der Silberlösung erwärmt dagegen starke Reduktion. Milchsucker reducirt auch in der Kälte die ammon-alkalische Silberlösung stark.

Von Loew²⁾ und Bokorny ist in Bezug auf meine erste kurze Notiz über Aldehydreaktionen behauptet worden, meine Beobachtung, dass bei Gegenwart von fixem Alkali die ammoniakalische Silberlösung empfindlicher gegen Aldehyd wird als ohne einen solchen Zusatz, sei eine sehr alte, denn schon Liebig habe dieselbe in seinen Vorlesungen erwähnt.

Hierzu muss ich erstens bemerken, dass ich nicht das Glück gehabt habe, Liebig's Vorlesungen zu hören, und also wie wohl die grosse Mehrzahl der jetzt lebenden Chemiker nicht wissen kann, was in jenen Vorlesungen mitgetheilt ist, ferner aber, dass nicht nur in allen mir zugänglichen Hand- und Lehrbüchern³⁾ u. s. w. nur von ammoniakalischer Silberlösung die Rede ist, sondern auch in Abhandlungen — sogar in den von Liebig selbst publicirten und in den aus dem Liebig'schen Laboratorium hervorgegangenen — wenn Aldehydreaktionen besprochen werden, neben der Harzbildung mit Kalilauge nur ammoniakalische Silberlösung oder Silberlösung mit einem Tropfen Ammoniak erwähnt wird⁴⁾; so findet sich in Liebig's Abhandlung folgende Stelle: »Aldehyd, dem man einen Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt

¹⁾ Tollens und Weber, Zeitschrift f. Chemie N. F. IV, 443 (1868).

²⁾ Diese Berichte XIV, 2509.

³⁾ Siehe z. B. Handwörterbuch der Chemie I, S. 184. — Neues Handwörterbuch der Chemie I, S. 221. — Gmelin-Kraut, organische Chemie I, S. 614. — Wurtz, Dictionnaire de Chimie I, S. 41. — Liebig, Handbuch der organ. Chemie S. 143. — Kekulé, Lehrb. d. org. Chem. I, S. 550. — Dragendorff, Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen S. 27.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 14, 141, 113, 16. — Fehling, ebendas. 27, 320. — Chancel, ebendas. 52, 299. — Guckelberger, ebendas. 64, 44, 47, 52. — Weidenbusch, ebendas. 66, 152.

und erwärmt, und die hierbei stattfindende charakteristische Reduktion des Silberoxyds giebt das einfachste und leichteste Mittel an die Hand, um die Gegenwart auch der kleinsten Mengen von Aldehyd nachzuweisen.«

Der ammoniakalischen Lösung wird sogar zuweilen als ein besseres Reagens auf Aldehyd das Kali (ohne Silberlösung), welches Aldehydharz und Gelbfärbung auftreten lässt, gegenübergestellt, so sagt Weidenbusch in seiner Arbeit, welche »in dem Laboratorium des Herrn Prof. Liebig und mit dessen gütiger Beihilfe« angestellt worden ist: »da Kali als Reagens auf Aldehyd allgemein angewandt wird und dem Silberoxydsalz darum vorzuziehen sein möchte, weil letzteres nur nach Uebung und einem richtigen Verhältniss zwischen Silbersalz, Aldehyd und Ammoniak ein befriedigendes Resultat giebt.« In der Abhandlung über Glasversilberung lässt Liebig¹⁾ zwar der ammoniakalischen Silberlösung, welche durch Weinsäure reducirt wird, Natron zusetzen, benutzt jedoch diese Lösung nicht als Reagens, geschweige denn als Reagens auf Aldehyd, ebensowenig ist die Beobachtung, dass bei Gegenwart von Baryt²⁾ mehr Silber reducirt wird, als ohne solchen Zusatz zu Reaktionszwecken verwandt.

Somit ist der Zusatz von Alkali zu dem Aldehydreagens jedenfalls nicht in der Litteratur verzeichnet und höchstens einigen Wenigen bekannt gewesen.

Loew und Bokorny haben³⁾, um Aldehydkörper in Pflanzenzellen nachzuweisen, äusserst verdünnte Silberlösungen ($1/175000$ Silbergehalt) mit Zusatz von Kali und Kalk hergestellt, und dies war mir allerdings entgangen; wenn ich die betreffende, etwas vor der meinigen erschienene, Abhandlung aber auch gelesen hätte, würde ich doch mit meiner Publikation hervorgetreten sein (freilich auch L. und B. citirt haben), denn die Lösung, deren Zusammensetzung von mir angegeben ist, ist für den Nachweis von Aldehyd in gewöhnlichen Flüssigkeiten viel brauchbarer als die von L. und B. benutzten, sehr verdünnten Lösungen, da sie viel empfindlicher und besser die Gegenwart von Aldehyd anzeigt als jene.

Die Lösung von L. und B. giebt nämlich nur mit in Substanz eingetröpfelem Aldehyd oder mit concentrirten Aldehydlösungen Färbung und schwachen Niederschlag, schon eine Aldehydlösung 1:1000 zeigt nicht mehr bald eintretende Gelbfärbung geschweige denn einen Niederschlag oder gar einen Spiegel wie mit meiner Lösung. Im Gegensatz hierzu kann man mit meiner Lösung 1 Aldehyd in 250000 Wasser

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, S. 257.

²⁾ l. c. S. 140, 145.

³⁾ Die chemische Ursache des Lebens, München 1881. — Pflügers Archiv für Physiologie XXV, 154. — Diese Berichte XIV, 2589.

noch durch Spiegelbildung nachweisen, und mit concentrirterer Lösung (z. B. 1:1000) gehört die Reaktion zu den schönsten überhaupt zu zeigenden.

Somit möchten die verdünnten Lösungen von L. und B., so gut sie zum Zwecke der Aufsuchung reducirender Stoffe in der Pflanzenzelle, welche durch die verdünnte Lösung nicht zerstört wird, und in welcher sich das wenige überhaupt vorhandene reducirte Silber auf sehr kleinem Raume lokalisirt, auch sein mögen, doch für die meisten übrigen chemischen Untersuchungen viel weniger geeignet sein, als die von mir angegebene ammon-alkalische Silberlösung.

327. Otto Strecker: Beiträge zur Kenntniss der isomeren Säuren, Itaconsäure, Citraconsäure und Mесаconsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

Im Anschluss an die Untersuchungen Petri's¹⁾ über die Baryumsalze, die Aethylester, über die Chlorid- und Anhydridbildung von Itaconsäure, Citraconsäure und Mесаconsäure, habe ich die Amide und Anilide der 3 Säuren dargestellt, über welche bereits Gottlieb²⁾ einige Angaben machte.

Die Bildung der Amide erfolgt ohne Anwendung von Wärme aus den Methyl- und Aethylester der drei Isomeren und Ammoniak in wässriger Lösung (bei 0° gesättigt). Alkoholisches und ätherisches Ammoniak scheinen sehr langsam einzuwirken. Durch Einträufeln einer ätherischen Lösung von Chlorid in ätherisches Ammoniak oder trockenes Ammoniumcarbonat erhielt ich kein Amid. Die Ester, die zur Darstellung der Amide verwendet wurden, sind sämmtlich mit Alkohol und Salzsäure aus den Säuren dargestellt worden.

Der Ansicht von Swarts,³⁾ dass bei dieser Art der Aetherbildung aus Citraconsäure Mесаconsäureäther entstehe, kann ich nicht beipflichten.

Quantitativ durchgeführte Verseifungen mit Baryhydrat haben mir gezeigt, dass der Citraconsäureäther, der vermittelst Alkohol und Salzsäure aus der Säure erhalten wurde, keine Beimengung von Mесаconsäureäther enthalte.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1634. ff.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 265. ff.

³⁾ Bull. de l'Académie royale de Belgique (1873) 36, 34.

Die Chloride der Säuren waren von Petri untersucht. Es ist demselben nicht gelungen die Existenz eines Chlorids der Citraconsäure mit Sicherheit nachweisen. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citraconsäure entsteht jedoch das Citraconylchlorid. Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, die zu Thränen reizt und stechend riecht; das spezifische Gewicht ist 1.408 bei 16.4° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur). Der Siedepunkt liegt bei 95° 17.5 mm Druck im Apparat und einer Temperatur des Paraffinbades bei 133°. Analysen und Verseifungen mit Barythydrat lieferten auf Citraconylchlorid gut stimmende Zahlen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass Gerhardt¹⁾ und Chiozza das Citraconylchlorid unter den Händen hatten. Sie erhielten dasselbe aus dem Citraconsäureanhydrid mit Phosphorpentachlorid, das spezifische Gewicht bestimmten sie zu 1.4 bei 15°. Der Siedepunkt war bei 175° unter Zersetzung. Analytische Belege haben diese Herren nicht gegeben.

Itaconamid, $C_5H_4O_2(NH_2)_2$, bildet sich am leichtesten aus dem Itaconmethylester mit wässrigem Ammoniak, schwieriger aus dem Itaconäthylester. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen, farblosen, durchsichtigen Krystallen; es hat den Schmelzp. 192°. In heissem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem weniger leicht löslich. Alkohol löst das Amid wenig auf, in der Siedehitze mehr als in der Kälte, unlöslich ist es in Aether. Beim Kochen des Amids mit Wasser spaltet sich Ammoniak ab, doch geht die Zersetzung sehr langsam vor sich. Für sich erhitzt beginnt das Amid sich bei 203° zu zersetzen, indem sich Ammoniak abspaltet. Bei 217° ist die Zersetzung beendet, der Rückstand ist stark verkohlt. Beim Erkalten wird derselbe spröde, lässt sich leicht pulverisiren, schmilzt dann nicht mehr, ist in Wasser wenig löslich und reagirt neutral.

Citraconamid, $C_5H_4O_2(NH_2)_2$, bildet sich leicht aus dem Methylester der Citraconsäure mit wässrigem Ammoniak, sehr schwer aus dem Citraconäthylester. Es krystallisirt aus Wasser in sehr schönen Krystallen. Dieselben sind farblos, durchsichtig, dünntaflig und haben Glasglanz. Bei längerem Liegen werden sie matt und undurchsichtig. Ein Schmelzpunkt ist beim Citraconamid nicht vorhanden. Gegen 184° bräunt es sich, zersetzt sich bei 185—187° und ist dann bei 191° anscheinend geschmolzen. Bei der Zersetzung spaltet sich Ammoniak ab; der Rückstand zeigt die Eigenschaften des Citraconimids, wie es Gottlieb beschreibt.

Das Amid ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, leicht löslich in kaltem Wasser. Alkohol löst es nur wenig auf, in der Siedehitze mehr als in der Kälte, in Aether ist es unlöslich. Beim Kochen mit Wasser scheint es sich, wie das Itaconamid nur langsam zu zersetzen.

¹⁾ Compt. rend. (1853) 36, 1052; Ann. Chem. Pharm. (1853) 87, 294.

Mesaconamid, $C_5H_4O_2(NH_2)_2$, entsteht am leichtesten von den drei Amidien. Sehr glatt bildet es sich beim Zusammenbringen des Methylesters mit wässrigem Ammoniak, schwieriger ist auch hier die Bildung aus dem Mesuconäthylester. Aus Wasser krystallisirt das Amid in farblosen, durchsichtigen, plattenförmig ausgebildeten Krystallen. Der Glanz derselben ist nicht so schön wie bei dem Citraconamid. Nach sehr langem Liegen werden die Krystalle matt und undurchsichtig. Der Schmelzpunkt ist 176.5° . Beim Kochen mit Wasser spaltet es Ammoniak ab, die Zersetzung ist nur sehr gering. Beim Erhitzen für sich auf 200° spaltet das Amid Ammoniak ab, und bildet dann einen schwarzen Körper, der beim Erkalten spröde wird, sich leicht pulverisiren lässt, nicht mehr schmilzt, in Wasser wenig löslich ist und neutral reagirt. Ob Citraconimid aus dem Mesaconamid entstehe, konnte ich nicht entscheiden.

Itaconanilid, $C_5H_4O_2(NHC_6H_5)_2$, ist von Gottlieb durch Erhitzen von Itaconsäure und Anilin auf 181° erhalten worden. Ich habe den Körper auf dieselbe Weise dargestellt und untersucht. Die Angaben Gottliebs kann ich nur bestätigen. Das Anilid krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen Schüppchen. Schmelzpunkt 185° . Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in kochendem Wasser, aus dem es beim Erkalten sich ausscheidet. Itaconanilid siedet bei sehr hoher Temperatur, zersetzt sich dabei und verkohlt. Ich habe mich vergebens bemüht aus Chlorid und Anilin das Anilid zu erhalten, es bildeten sich immer nur harzige Produkte.

Citraconanilid, $C_5H_4O_2(NHC_6H_5)_2$, bildet sich quantitativ, wenn man Citraconylchlorid in Anilin (beide in Aether gelöst) einträufeln lässt. Es entsteht dann ein Niederschlag von Anilid und salzsaurem Anilin. Durch Wasser sind beide Körper leicht zu trennen. Aus Alkohol krystallisirt das Anilid in langen, platten Nadeln, deren Endflächen zugespitzt sind. Die Nadeln sind weiss und seidenglänzend. Schmelzpunkt 175.5° . Das Anilid ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, aus dem es beim Erkalten unverändert sich ausscheidet. Wird Citraconsäure mit Anilin auf 100° erwärmt, so entsteht Citraconanil, dasselbe erhält man auch, wenn man Citraconanilid auf 180° erhitzt. Das Citraconanil schmilzt bei 96° .

Mesaconanilid, $C_5H_4O_2(NHC_6H_5)_2$, entsteht wie das Citraconanilid quantitativ aus dem Chlorid mit Anilin in ätherischer Lösung. Es krystallisirt in platten, weissen, seidenglänzenden Nadeln, deren Endflächen abgestumpft sind. Schmelzpunkt 185.7° . Das Anilid ist sehr leicht in Alkohol und Aether löslich, schwer löslich in kochendem Wasser; beim Erkalten scheidet es sich in weissen Flocken daraus ab. Mesaconsaures Anilin liefert beim Erhitzen auf 240° Citra-

conanil. Wird Mesaconanilid auf 268° erhitzt, so zersetzt es sich und bildet Citraconanil und Anilin.

Die Zersetzungen dieser Körper lieferten wie man sieht, wenig Resultate. Ich will jedoch hier auf die bemerkenswerthe Thatsache hinweisen, dass die Mesaconsäure, deren eigenes Anhydrid nicht bekannt ist, auch kein eignes Anil resp. Imid zu besitzen scheint. Wie die Mesaconsäure, wenn ihr Wasser entzogen wird, Citraconsäureanhydrid liefert, so bildet auch das Anilid resp. Amid Citraconanil resp. Imid.

Eine ausführlichere Mittheilung wird später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Bonn, den 7. Juli 1882.

328. Arthur Calm: Ueber ein Amidoamylbenzol.

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

Bekanntlich entlassen Phenole, wenn man sie mit Ammoniak oder Aminen und den geeigneten wasserentziehenden Substanzen erhitzt, Hydroxyl, im Tausch gegen Amid; sie gehen derart in basische Substanzen über.

Es hatte Interesse, zu ermitteln, ob nicht auch hydroxylierte Fettkörper, namentlich die Alkohole c. p. analoger Umbildung zugänglich seien.

Auf Anregung durch die Herren Professoren V. Merz und W. Weith habe ich das Verhalten des Amylalkohols (Gährungsamylalkohol) zu Anilin in Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen untersucht.

Amylalkohol wurde gewählt, weil es zunächst auf den sichern Nachweis überhaupt einer Reaktion ankam und die im speciellen Falle zu erwartenden Produkte voraussehen lassen, dass sie von den Ausgangssubstanzen durch einen grossen Abstand der Siedepunkte unterschieden sein werden. (Anilin siedet bei 182°, Amylanilin bei 258°.) Dieser Vortheil überwog die Bedenken, welche sich an eine Benutzung des gewöhnlichen Amylalkohols (bekanntlich eine Mischung von optisch aktivem Methyläthylweingeist und optisch inaktivem Isopropylweingeist) knüpfen konnten.

Beim Erhitzen von Anilin und Amylalkohol mit Calciumoxyd oder Chlorcalcium, selbst auf hohe Temperatur, gelang es mir nicht, eine Reaktion herbeizuführen. Diese tritt in durchgreifender Weise ein, wenn Chlorzink genommen wird.

Ich habe ein Molekül Amylalkohol mit zwei Molekülen Anilin (Ueberschuss beabsichtigt, um der Bildung von disubstituirten Derivaten, soweit möglich, zu begegnen) und einem Molekül Chlorzink im geschlossenen Rohre 8 Stunden auf 270° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich einiger Druck und entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. Das Reaktionsprodukt stellte eine graulich gelbe, ziemlich homogene Masse vor. Sie löste sich ohne Rückstand in warmer Salzsäure. Ueberschüssige Natronlauge schied ein aufschwimmendes, gelbliches Oel aus. Ich hob dasselbe ab, trocknete mit Aetzkalk und unterwarf es einer fraktionirten Destillation. Nachdem das überschüssige Anilin übergegangen war, stieg das Thermometer rasch, um dann längere Zeit zwischen 250—260° zu verweilen, wo ein grosser Theil des Oeles versiedete. Das Sieden geht später über 260°, schliesslich sogar bis über 300° hinaus. Oberhalb 330° hinterblieb noch ein dunkelgefärbter Rückstand, der allmählich partiell erstarrte.

In den Theilen von 230—260° vermuthete ich Amylanilin und in den höher siedenden Particen Diamylanilin. Letztere gaben indessen beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Chlorzink keine Grünfärbung. Wäre ein tertiäres Amin vorhanden gewesen, so hätte ein dem Malachitgrün entsprechender Farbstoff entstehen müssen.

Die Hauptmenge des Oeles versiedete nach wiederholter Destillation zwischen 255 und 258°.

Ihre Analyse (sub I und II) führte zur Formel $C_{11}H_{17}N$, welche einem amylierten Anilin entspricht.

	Berechnet	I.	Gefunden II.	III.
Kohlenstoff	80.98	81.15	80.86	81.21 pCt.
Wasserstoff	10.43	10.65	10.19	10.03 »

Analyse III, welche zu den anderen zwei Analysen annähernd stimmt, bezieht sich auf zwischen 275—280° übergegangene Substanz. Wie wohl sicher, waren nur sehr geringe Einmischungen Ursache des bedeutenden Siedepunktverzuges.

Hier ist hervorzuheben, dass A. W. Hofmann¹⁾ an dem aus Aethylanilin durch Wandelung der Aethylgruppe entstandenen primären Amin (Phenäthylamin) eine ganz ähnliche Beobachtung gemacht hat. Auch höher siedende Fraktionen des basischen Produktes bestanden noch überwiegend aus primärem Amin.

Die Oelbase aus Amylalkohol und Anilin mit Chlorzink, welche zwischen 255—258° übergegangen war, gestand durch verdünnte Schwefelsäure zu einer weissen krystallinischen Masse. Nahezu dieselbe Erscheinung zeigte aber auch bei 260—280° destillirtes Oel.

¹⁾ Diese Berichte VII, 528.

Man bedient sich des Sulfats mit Vortheil zur Gewinnung von reinem Amin. Das mehrfach umkrystallisirte Salz schied auf Zugabe von Natronlauge ein amyliertes Anilin aus, welches zwischen 256 bis 258°, also nahezu constant siedete.

Die Amylbase charakterisirte sich durch ihr Verhalten gegen Chloroform und alkoholisches Kali (intensive Carbylaminreaktion), sowie gegen Schwefelkohlenstoff und Sublimatlösung (Senfölsreaktion) als ein primäres Amin.

Demnach wirken Amylalkohol und Anilin auf einander unter Hervorgehen von Amidoamylbenzol, $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} NH_2 \\ | \\ C_5H_{11} \end{smallmatrix}$.

Dieser Körper giebt einige erwähnenswerthe Reaktionen. Mit Jodsäure liefert er eine in der Kälte weisse, beim Erhitzen sich violett-blau färbende, krystallinische, unlösliche Verbindung. Durch Chromsäure entsteht ein rothbraunes, krystallinisches Produkt. Chlorkalklösung veranlasst zunächst keine, auf Zugabe von Essigsäure eine röthliche Farbenerscheinung.

Amidoamylbenzolsulfat, $(C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} C_5H_{11} \\ | \\ NH_2 \end{smallmatrix})_2 H_2SO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Schwefelsäure	23.12	23.34	23.39 pCt.

Löst sich nur schwer in kaltem, reinen Wasser, um vieles leichter in stark schwefelsäurehaltigem Wasser. Krystallisirt besonders schön aus schwach säurehaltigem, warmen Wasser in weissen, seidenglänzenden Nadeln. Durch kochendes Wasser wird das Sulfat partiell zersetzt.

Platinchloriddoppelsalz, $(C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} C_5H_{11} \\ | \\ NH_2 \end{smallmatrix} \cdot HCl)_2 + PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Platin	26.73	26.86	26.86 pCt.

Wird aus der salzsauren Lösung des Amidoamylbenzols durch Platinchlorid als orangegelber, feinnadeliger Niederschlag erhalten. Bräunt sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit unter Zersetzung.

Benzoylamidoamylbenzol, $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} C_5H_{11} \\ | \\ N \cdot \begin{smallmatrix} H \\ | \\ C_7H_5O \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$.

Beim Vermischen von Amidoamylbenzol mit Benzoylchlorid findet unter Salzsäureentwicklung lebhafte Reaktion statt. Dieselbe wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Beim Erkalten erstarrt die entstandene Benzoylverbindung zu einer weissen,

krystallinischen Masse. Sie wurde von etwas anhängendem Benzoylchlorid durch Sodalösung befreit, dann in heissem Alkohol gelöst, aus dem sie beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen anschoss. Schmelzpunkt, sogar nach wiederholtem Umkrystallisiren, verzogen, 146—149°. Die Benzoylverbindung ist in Chloroform, Benzol, auch in Aether und Alkohol leicht löslich.

Durch verdünntes, kochendes Alkali wird sie nicht zersetzt, leicht und glatt hingegen beim Schmelzen mit Aetzkali.

Ihre Analyse führte zur Formel $C_{18}H_{21}NO$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	80.89	80.53	80.84	— pCt.
Wasserstoff	7.87	7.72	7.93	— »
Stickstoff	5.25	—	—	5.79 »

A. W. Hofmann hat gezeigt, dass das secundäre Amylanilin, wenn es in Form seiner Salzsäureverbindung auf höhere Temperatur erhitzt wird, in ein primäres Amin, beziehungsweise ein Amidoamylbenzol übergeht.

Ich habe diese Verbindung nach Hofmann's¹⁾ Verfahren dargestellt und sie mit der Base aus Amylalkohol und Chlorzinkanilin verglichen.

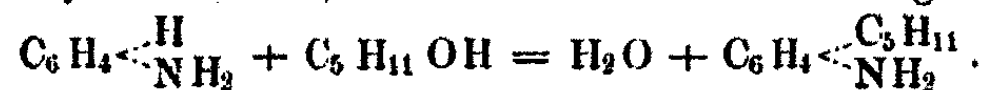
Ein wesentlicher Unterschied war nicht zu ermitteln. Die beiderseitigen Sulfate stimmten scheinbar völlig überein.

Das Benzoylderivat des Hofmann'schen Amidoamylbenzols bildete nach wiederholter Krystallisation aus verdünntem Weingeist hübsche, weisse, glänzende Nadelchen oder Blättchen vom Schmelzpunkte 144—145.5°. Die geringe Differenz im Schmelzpunkte der beiden Benzoylverbindungen schliesst ihre Identität nicht aus, und genügt wohl darauf hinzudeuten, dass der angewandte Gährungsamylalkohol kein chemisches Individuum, sondern eine Mischung aus zwei isomeren Alkoholen vorstellt.

Amylanilin (aus Salzsäure, Anilin und Amylalkohol) ging durch ein mehrstündiges Erhitzen mit Chlorzink nicht in primäres Amin über. Dadurch wird sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Amidoamylbenzol aus dem Chlorzinkanilin und Amylalkohol nicht erst in zweiter Linie aus zuvor gebildetem Amylanilin, sondern unmittelbar

¹⁾ Diese Berichte X, 528.

entsteht, d. h. so, dass Wasserstoff am Phenylreste des Anilins direkt durch Amyl ersetzt wird, offenbar im Sinne der Gleichung:



Die sehr verdünnte Lösung des Amidoamylbenzols in Salzsäure (1 Molekül Base und 2 Moleküle Säure) gab mit der für ein Diazo-derivat berechneten Menge an Natriumnitrit (1 Molekül) in der Kälte keinen Niederschlag. Beim Erhitzen der Lösung trat lebhafte Gasentwicklung ein und schied sich aufschwimmendes, braunes Oel ab. Ich habe die Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt. Hierbei ging nur schwach gelblich gefärbtes Oel von aromatischem Geruch über, welches sich in Natronlauge vollständig löste und durch überschüssige Säure wieder gefällt wurde.

Das Oel, offenbar ein Phenol, destilliert von 247—251°. Dieser Siedepunkt stimmt so gut wie völlig überein mit demjenigen des Amylphenols, welches Liebmann¹⁾ aus gewöhnlichem Phenol und Amylalkohol mit Chlorzink erhalten hat (Siedepunkt 248—250°).

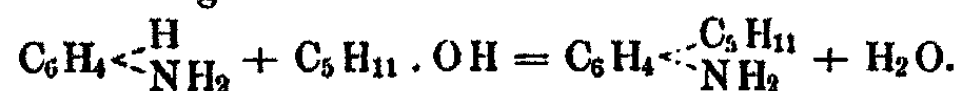
6.5 g salzsaures Amidoamylbenzol lieferten nur circa 3 g Amylphenol. Beträchtliche Verharzung konnte nicht vermieden werden.

Von einer näheren Untersuchung des Phenols habe ich abgesehen.
Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

329. G. Benz: Ueber Amidoäthylbenzol und Aethyl-o-amidotoluol.

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

Versuche, welche im hiesigen Universitätslaboratorium Hr. Dr. Calm ausgeführt hat, zeigen, dass beim Erhitzen von Chlorzinkanilin mit Amylalkohol nicht, wie erwartet werden konnte, Amylanilin, sondern ein primäres Amin, das isomere Amidoamylbenzol, entsteht, nämlich im Sinne der Gleichung:



Wie der Amylalkohol mussten mit den aromatischen Aminen unter sonst gleichen Umständen wohl auch seine Homologen reagiren.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Merz habe ich das Verhalten des Aethylalkohols zu Chlorzinkanilin, später auch zu Chlorzink-o-Toluidin untersucht.

¹⁾ Diese Berichte XV, 156.

Ich bediente mich einer Mischung aus gleichen Moleculen Weingeist, Anilin und Chlorzink. Sie wurde im geschlossenen Rohre während acht Stunden bei 200—230° erhalten. Eine erhebliche Reaktion hatte nicht stattgefunden. Das aus der Masse im Rohr, nach später zu erwähnendem Verfahren, abgeschiedene basische Oel siedete von 184—196° und bestand also jedenfalls sehr überwiegend aus Anilin.

Daher wurde bei einem zweiten Versuche (gleiche Mischung) höher, bis auf 280° übrigens wieder acht Stunden erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt jetzt eine strahlig-krystallinische, rothgelb gefärbte und von Oel durchtränkte Masse. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich bedeutender Druck und entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas — wohl Aethylen.

Behufs Gewinnung der zu erwartenden äthylirten Base habe ich das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure erwärmt, in der es leicht und ohne Rückstand sich löste. Durch überschüssiges Ammoniak wurde ein braungelbes aufschwimmendes Oel frei, welches ich in Aether aufgenommen und nach dem Verjagen desselben fraktionirt destillirt habe. Die Destillation erstreckte sich von 190—320°, bei welcher Temperatur noch etwas syrupöse dunkle Substanz zurückblieb, die in der Kälte nicht selten zum Theil erstarrte.

Das Destillat wurde erneuter nun abgestufter Destillation unterworfen. Von 190—210° versiedete nur mässig viel Substanz — offenbar im Wesentlichen Anilin; zwischen 210—220° blieb das Thermometer längere Zeit stationär, um dann rascher auf 260° und endlich über 300° zu steigen.

Durch mehrfach wiederholte Fractionirung der von 210—240° übergegangenen Partie erhielt ich schliesslich ohne Rückstand zwischen 210—220° versiedendes Oel. Dies war offenbar das Hauptprodukt. Einen ganz constanten Siedepunkt habe ich blos durch abgestuftes Destilliren nicht erzielen können. Doch zeigte sich, dass namentlich erwähnte Hauptmenge mit Schwefelsäure ein wenig lösliches und daher für Reinigungszwecke gut geeignetes Salz bildet. Auf Zusatz von der verdünnten Säure (erheblicher Ueberschuss zu vermeiden) entstand eine fast compacte weisse Masse, welche sich in vielem siedenden Wasser löste und aus der Lösung beim Erkalten in weissen glänzenden Blättern anschoss. Durch Umkrystallisiren war leicht reines Präparat zu erhalten. Ueberschüssige Lauge schied aus solchem Sulfat so gut wie farblose Oelbase aus, welche nun constant zwischen 213 und 214° übergang.

Ihre Analyse führte zur Formel $C_8H_{11}N$, die einem äthylirten Anilin entspricht.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	78.95	78.99	79.34 pCt.
Wasserstoff	9.28	9.35	9.09 „

Spätere Versuche zeigten, dass es nicht nöthig ist, mühsam von 210—220° siedende Base heraus zu fraktioniren. Ohne Weiteres wird von 210—240° übergehendes Oel verarbeitet. Das Sulfat löst sich in diesem Falle unter Zurückbleiben von etwas gelbem Oel; alles Andere bleibt gleich. Siedepunkt der so gewonnenen Base gleichfalls 213 bis 214°.

Das äthylirte Anilin bildet, frisch destillirt, ein farbloses Oel, welches an der Luft sich allmählich bräunt. In Wasser ist es wenig, aber in Alkohol und Aether nahezu unbegrenzt löslich. Mit Wasserdampf geht die äthylirte Base leicht über.

Ihre Salze krystallisiren leicht. Ausgezeichnet durch elegante Krystallisation und geringe Löslichkeit in kaltem Wasser ist das



	Gefunden	Berechnet
Schwefelsäure	28.45	28.82 pCt.

Man erhält es aus heissem, schwach schwefelsäurehaltigem Wasser in schönen, grossen, weissen, glänzenden Blättern. — Das Sulfat löst sich in stark schwefelsäurehaltigem Wasser bedeutend leichter wie in reinem Wasser und muss dieses Verhalten bei Verarbeitung der rohen Aethylbase berücksichtigt werden.

Das Nitrat des äthylirten Anilins krystallisirte aus wässriger Lösung in kleinen Nadeln oder auch Prismen, welche in kaltem Wasser nur wenig, in heissem leicht löslich sind.

Die Eigenschaften meiner Base für sich und in ihrem Nitrat erinnern sehr lebhaft an diejenigen des sogenannten α -Amidoäthylbenzols, welches Beilstein und Kuhlberg¹⁾ aus ihrem α -Nitroäthylbenzol durch Reduktion dargestellt haben.

A. W. Hofmann²⁾ hat dieselbe Substanz, von ihm Phenäthylamin genannt, auch beim Erhitzen des Salzsäureäthylanilins erhalten. Er erwähnt, dass ihr Sulfat charakteristisch sei.

Beilstein und Kuhlberg gaben für ihre α -Verbindung einen Siedepunkt an, welchen auch meine Base zeigt, nämlich 213—214°. — Sie theilen ferner mit, dass das acetylrte Amidoäthylbenzol bei 94° schmilzt, in Wasser nur sehr wenig sich löst und in kleinen, sehr feinen Nadeln krystallisirt, die sich zuweilen zu glänzenden Blättchen vereinigen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 208.

²⁾ Diese Berichte VII, 527.

Ungefähr diese Eigenschaften hatte auch das unter Anwendung von Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylderivat meiner Base. Schmelzpunkt 94.5° . Die Löslichkeit des Acetylkörpers in Wasser ist eine zu geringe, um daraus irgendwie grössere Mengen anzukrystallisiren. Am besten dient verdünnter Alkohol. Man erhält so die Verbindung besonders schön ausgebildet und zwar aus heissen concentrirten Lösungen zunächst in weissen vierseitigen Blättchen, später in feinen Nadeln; verdünntere Lösungen liefern nur Nadeln. Die Nadeln können eine bedeutende Länge erreichen, sie zeigen ausgezeichneten Seidenglanz.

Ueberblickt man die hier gemachten verschiedenen Mittheilungen, so lässt sich an der Identität der Base aus Aethylalkohol und Chlorzinkanilin einmal mit dem Reduktionsprodukt des α -Nitroäthylbenzols, dann mit dem Umlagerungsderivat des Aethylanilins nicht zweifeln. Da nun Beilstein und Kuhlberg bei der Oxydation des α -Nitroäthylbenzols Paranitrobenzoesäure erhalten haben, so ist auch meine Base als Paraverbindung, beziehungsweise als das *p*-Amidoäthylbenzol zu bezeichnen.

Die Ausbeute an reinem *p*-Amidoäthylbenzol betrug 40 bis 50 pCt. vom Gewicht des angewandten Anilins. Doch dürfte sie sich um ein erhebliches besser gestalten, wenn man mehr im Grossen arbeitet, weil dann eben eine vollkommenere Ausnutzung der immerhin bedeutenden Abfälle möglich sein wird.¹⁾

Hier nachträglich sei noch beiläufig ein Versuch erwähnt, welcher ergab, dass Anilin und Aethylalkohol, wenn viel überschüssiges Chlorzink genommen wird, schon bei $200-220^{\circ}$ nicht unerheblich auf einander wirken. Das Versuchsrohr enthielt nach achtstündigem Erhitzen eine zweischichtige, krystallinische, oben gelbe, unten weisse Masse. Ziemlich starker Druck. Die Masse wurde in früher beschriebener Weise verarbeitet. Ausbeute an constant siedendem *p*-Amidoäthylbenzol 20 pCt. vom Gewicht des angewandten Anilins.

Es hatte Interesse zu ermitteln, ob nicht auch Aethyläther und Chlorzinkanilin auf einander wirken können.

Ich nahm auf ein Molekül durchaus absoluten Aethers zwei Moleküle Anilin und ein Molekül Chlorzink. Die Mischung wurde acht

¹⁾ Versuche, welche in der Fabrik eines befreundeten Technikers ausgeführt worden sind, machen wahrscheinlich, dass die Darstellung des *p*-Amidoäthylbenzols im grossen Maassstabe, wenn erwünscht, wohl keine Schwierigkeiten bieten dürfte.

Ueber Derivate und Reaktionsverhältnisse der relativ leicht zugänglichen Paramidobase wird später Hr. Mainzer berichten. V. M.

Stunden auf 280—300° erhitzt. Beim Oeffnen des Versuchsrohres zeigte sich bedeutender Druck. Die Reaktionsmasse sah ungefähr aus, als ob Alkohol benutzt worden wäre; auch wurde sie in gleicher Weise verarbeitet. Dabei fanden sich im Ganzen ähnliche Erscheinungen, jedoch war bei der Destillation der freien Basen das Mengenverhältniss der einander nach den Siedepunkten entsprechenden Theile nicht gleich. Sicher reagirt der Aether mit Chlorzinkanilin weniger leicht wie der Aethylalkohol. Daher blieb mehr Anilin unverändert und betrug das zwischen 210—240° gesammelte Oel auf angewandte 25 g Anilin nur 4 g.

Das Sulfat, welches diese Fraktion lieferte, sah übrigens genau so aus wie das Sulfat des *p*-Amidoäthylbenzols; auch zeigte die sorgfältig umkrystallisirte Base den erwarteten Siedepunkt und war ferner ihr Acetylderivat nicht zu unterscheiden von demjenigen der Parabase. Schmelzpunkt 94.5°.

Hiernach ist sicher, dass auch Aether auf Chlorzinkanilin einwirkt und zwar in der Hauptsache unter Bildung von *p*-Amidoäthylbenzol.

Ob übrigens bei dieser Reaktion, weil sie u. a. auch Wasser liefert, nicht ein Theil des Aethers in Alkohol übergeht und dieser dann mit eingreift, ist allerdings eine noch offene Frage.

Aethyl-*o*-amidotoluol.

Wie auf Chlorzinkanilin, wirkt Aethylalkohol bei höherer Temperatur auch auf das *o*-Toluidin, Wasserstoff des Kerns substituierend, ein.

Ich habe eine Mischung aus je einem Molekül Aethylalkohol, *o*-Toluidin und Chlorzink acht Stunden lang auf 270° erhitzt. Die so erhaltene Masse bestand aus einer oberen braunen, strahlig krystallinischen und einer unteren hellgelben, körnig krystallinischen Schicht. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich bedeutender Druck und entwich brennbares Gas.

Mit dem Reaktionsprodukte verfuhr ich wie bei der Darstellung des Amidoäthylbenzols. Die öligen Basen siedeten von 200° bis über 300°; als Rückstand blieb eine dunkle zähe Masse.

Wiederholte Fraktionirung lieferte als Hauptprodukt Oel, das zwischen 220—250° überging, aber ein constanter Siedepunkt war nicht zu erzielen. Auch hatten Versuche, um unter Darstellung von Sulfat reine Substanz zu erlangen, keinen ausreichenden Erfolg, wegen zu erheblicher Löslichkeit dieses Salzes. Dagegen erwies sich die Bereitung von Oxalat als vortheilhaft. Die Base erstarrte sofort auf Zusatz von Oxalsäurelösung und wurde ihr Oxalat durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten. Ueberschüssige Oxalsäure ist, weil sie die Löslichkeit des Salzes sehr steigert, zu vermeiden. Die aus dem Oxalat abgeschiedene Base destillirte bei 229°

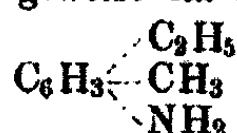
bis 230°. Sie bildet ein aromatisch riechendes, zunächst farbloses Oel, bräunt sich allmählich, wird aber beim Erhitzen wieder farblos. In Wasser ist sie wenig, in Alkohol und Aether fast in jedem Verhältnisse löslich. Mit Wasser destillirt die Base leicht über.

Ihre Analyse stimmte auf die Formel $C_9H_{13}N$ eines äthylirten Toluidins.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	79.70	80.00 pCt.
Wasserstoff	9.59	9.63 »

Bei der Pseudocyanürprobe entwickelte obige Substanz einen betäubenden Geruch. Auch lieferte sie, bei intermediärer Darstellung von Diazochlorür, grosse Mengen eines constant siedenden Phenols, das indessen noch nicht näher untersucht worden ist.

Die Pseudocyanürreaktion und Phenolbildung beweisen sicher, dass primäres Amin, beziehungsweise ein Aethyl-*o*-amidotoluol



entstanden war.

Acetylverbindung, $C_9H_{12}(C_2H_3O)N$.

Mit Essigsäureanhydrid erwärmt sich das Amin sehr stark und geht auf dem Wasserbade vollständig in Acetylverbindung über. Diese krystallisirt besonders schön aus verdünntem warmem Alkohol in langen feinen, seidenglänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 105 — 105.5°.

Ihre Analyse lieferte die erwarteten Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	74.71	74.57 pCt.
Wasserstoff	8.57	8.47 »

Das acetylrte Aethylamidotoluol ist in Wasser und Ligroin sehr schwer, in Aether schwer, in Benzol und Weingeist leicht löslich. Bei 313 — 315° destillirt es unzersetzt über und erstarrt dann in langen Nadeln.

Sulfat, $(C_9H_{13}N)_2 \cdot H_2SO_4$.

Gefunden 26.79, berechnet 26.63 pCt. Schwefelsäure.

Krystallisirt aus warmem Wasser in weissen, glänzenden, verflachten Nadeln bis Blättern. Löst sich leicht in heissem, mässig in kaltem Wasser, nur sehr schwer in Weingeist und so gut wie nicht in Aether.

Oxalat, $(C_9H_{13}N)_2 \cdot H_2C_2O_4$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	66.47	66.67 pCt.
Wasserstoff	8.21	7.78 »

106*

Wird aus heissem Wasser in glänzenden Krystallblättern mit nicht selten lamellarem Gefüge erhalten. Löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, schwer in Alkohol und kaum in Aether. Durch freie Oxalsäure wird die Löslichkeit in Wasser sehr erhöht.

Meine Absicht war, noch Versuche vorzunehmen, um die Stellung des Aethyls im Kern des Orthotoluidinderivats zu ermitteln, aber Umstände nöthigen mich abubrechen. Doch sollen jene Versuche nicht aufgegeben, sondern im hiesigen Universitätslaboratorium von anderer Seite ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

Aethylalkohol und Chlorzinkanilin reagiren bei 260—280° in ausgiebiger Weise. Als Hauptprodukt entsteht ein schon bekanntes primäres Amin, das *p*-Amidoäthylbenzol. Die Darstellung auch grösserer Mengen dieser Verbindung sollte keine Schwierigkeiten machen.

Aethylalkohol und *o*-Toluidin liefern unter den obigen Umständen in der Hauptsache ebenfalls ein primäres Amin, bezw. ein im Kern

äthylirtes Toluidin: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$.

Wie also bei Benutzung von Amylalkohol durch Amyl kann der Wasserstoff im Kern des Anilins, wenn Aethylalkohol (oder Aethyläther) genommen wird, durch Aethyl ersetzt werden und in gleicher Weise wirkt der Aethylalkohol auch auf das *o*-Toluidin ein.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

330. A. Bernthsen: Nachschrift zur Mittheilung von A. Bernthsen und G. Friese¹⁾: Ueber Tetraphenylthioharnstoff.

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

In unserer Mittheilung über Tetraphenylthioharnstoff habe ich angegeben, dass noch keine Derivate der (dem Harnstoff isomeren) Imidocarbaminsäure, $\text{C}(\text{NH}) \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$, bekannt seien. Es war mir beim Niederschreiben entgangen, und ich beeile mich daher, meine Angabe dahin zu verbessern, dass allerdings einige Derivate der Imidocarbaminsäure bereits durch die interessanten Untersuchungen von Griess

¹⁾ Diese Berichte XV, 1530.

über das Verhalten des Cyans gegen *m*-Amidobenzoësäure¹⁾, gegen Amidodinitrophenol²⁾ u. s. w. bekannt geworden sind, z. B.



die Imidourethanbenzoësäure (»Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure« nach Griess).

Nach dem in unserer Mittheilung näher Ausgeführten wird man also schon unter Benutzung dieser Substanzen die Frage nach der Constitution der Monothiurethane in ähnlicher Weise wie bei den Di-thiurethanen und Thioharnstoffen zu beantworten im Stande sein.

Ob Griess nach der Durchsicht der von Frieese und mir, sowie von Will erhaltenen Resultate seine noch neuerdings ausgesprochene Ansicht²⁾, der Harnstoff sei identisch mit Imidocarbaminsäure, aufrecht erhalten und die normalen Harnstoffe, Typus $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$, als Scheinharnstoffe oder Pseudoharnstoffe noch weiterhin bezeichnen wird, bleibt abzuwarten.

Heidelberg, 8. Juli 1882.

331. Hermann Kopp: Zur Kenntniss von Krystall-Ueberwachsungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In seinem reichhaltigen Aufsatz über Isomorphie (N. Handwörterb. d. Chem. III, 840 ff.) beurtheilt Arzruni es als fraglich, ob eine Substanz daraufhin als mit einer anderen isomorph zu betrachten sei, dass ein Krystall von der ersteren in einer Lösung der zweiten fortwachsen kann. Er erinnert daran, dass eine ganze Anzahl von Fällen bekannt ist, in welchen Krystalle unzweifelhaft nicht isomorpher — verschiedenen Systemen zugehöriger und ganz ungleiche atomistische Zusammensetzung besitzender — Substanzen in regelmässiger Weise zusammengewachsen sind, um zu begründen, dass es nicht gerechtfertigt sei, gleichgestaltete Körper, wie Kalkspath und Natronsalpeter als isomorph anzusehen, für welche zufällig, oder vielleicht weil ihre Krystallformen nahe übereinstimmende sind, Befähigung zur Ueberwachsung eines Krystalles des einen Körpers in einer Lösung des anderen durch diesen vorhanden sei.

Wenn es sich um eigentliche Ueberwachsung eines Körpers durch einen anderen: Fortwachsen eines Krystalles des einen in einer Lösung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 113, 332; diese Berichte I, 191; III, 703; IX, 796; XI, 1985, 2180.

²⁾ Diese Berichte (1881) XV, 447.

des anderen handelt, können wohl solche Körper, die in wesentlich verschiedenen Formen krystallisiren, ausser Betracht gelassen werden. Die Frage bleibt, ob solche Ueberwachsung zwischen nicht isomorphen Körpern von gleicher oder doch nahe übereinstimmender Krystallform möglich sei. Ich habe früher (Berichte XII, 917 f.) erwähnt, dass ich nicht Chlornatrium durch chlorsaures Natron oder Angit durch Borax überwachsen erhalten konnte. Arzruni nimmt (a. a. O. 852) Bezug auf Angaben Wackernagel's (Kastner's Archiv V, 293 ff.), wonach es Diesem gelungen sei, an einem in eine Alaunlösung gehängten Boracitkrystall einen Alaunkrystall, an einem in eine Lösung von salpetersaurem Blei gebrachten Alaunkrystall einen Krystall des ersteren Salzes in genau paralleler Stellung aufgewachsen zu sehen.

Ich habe versucht, die von Wackernagel angegebenen Resultate zu erhalten. — Bei mehrfach angestellten Versuchen, Alaun auf Boracit krystallisiren zu lassen, erhielt ich nie etwas Wackernagel's Angaben Entsprechendes. Der Alaun krystallisirte nicht freiwillig auf dem Boracit, mochten die Flächen des letzteren durch längeres Verweilen in Salzsäure oder in Salpetersäure gereinigt sein. Das Aufkrystallisiren liess sich dadurch bewirken, dass ein so behandelter und sofort in gesättigte Alaunlösung gebrachter Boracitkrystall wieder herausgenommen und durch Eintrocknenlassen der anhängenden Lösung Abscheidung von Alaunkryställchen auf dem Boracit veranlasst wurde, welche bei nachherigem Einhängen des Krystalles in, bei wenig höherer Temperatur gesättigte, Alaunlösung wuchsen. Diese Krystalle waren in der verschiedenartigsten Weise zum Boracitkrystall gestellt; eine orientirende Wirkung des letzteren auf die ersteren war nie zu constatiren; von den so mannigfach gestellten Alaunkrystallen kann aber auch einmal einer seine Axen denen des Boracits annähernd parallel gestellt haben.

Wenn hier ein, obgleich in öfters wiederholten Versuchen erhaltenes negatives Resultat einem bestimmt angegebenen positiven gegenüber nicht entscheidend sein kann, steht die Sache anders für die zweite Angabe Wackernagel's: salpetersaures Blei könne auf Alaun orientirt aufwachsen. Sofern diese beiden Salze sich wechselseitig zersetzen, dürfte die Angabe mehr als zweifelhaft sein. Doch habe ich den Versuch wiederholt angestellt. Bei dem Einbringen eines klaren Alaunkrystalles in eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Blei wurde die Oberfläche des Krystalles sofort undurchsichtig, aber jedesmal schützte die sich bildende, den Alaunkrystall umkleidende dünne Schichte von schwefelsaurem Blei das Innere des Krystalles vor der Einwirkung der umgebenden Flüssigkeit; noch nach mehrwöchentlichem Verweilen in der letzteren war der Krystall unterhalb des dünnen weissen Ueberzuges klar. Ein Aufkrystallisiren von salpetersaurem Blei auf einem oberflächlich so veränderten Krystall — es

wäre ein Aufkrystallisiren von salpetersaurem Blei auf schwefelsaurem Blei, nicht auf Alaun — habe ich nur selten beobachtet, obgleich während der Dauer der Versuche eine grosse Menge des Bleisalzes am Boden der Gefässe auskrystallisirte; wenn einmal ein Krystall von salpetersaurem Blei sich auf der veränderten Oberfläche des Alaunkrystalles fand, war er nur lose aufliegend und nicht parallel zu dem Alaunkrystall gestellt. — Anders verhielt sich ein in gesättigte Alaunlösung gebrachter Krystall von salpetersaurem Blei, welcher der Umwandlung in beträchtlichere Tiefe unter Bildung von lockerem, theilweise dendritenförmig zur Ausscheidung kommendem schwefelsaurem Blei jedesmal rascher unterlag; selten blieb das letztere so an der Stelle des zersetzten salpetersauren Blei's, dass eine Pseudomorphose dieses Salzes entstand, welche noch nach einiger Zeit einen Kern von unzersetztem salpetersaurem Blei hatte.

Die hier besprochenen Angaben Wackernagels scheinen mir hiernach nicht dafür beweisend zu sein, dass übereinstimmend krystallisirende oder wenigstens (wie Boracit und Alaun) geometrisch gleiche Formen zeigende nicht isomorphe Substanzen über einander krystallisiren. Die Möglichkeit, dass auch derartige Substanzen eben so wohl wie ganz ungleich krystallisirende regelmässig zusammenwachsen, kann übrigens nicht in Abrede gestellt werden. Aber solche Zusammenwachsungen, wie z. B. das Aufgewachsensein von Rutil auf Eisenglanz unterscheiden sich doch wohl im Allgemeinen deutlich von Ueberwachsungen wie sie isomorphe Körper hervorbringen, deren einer sich in einer Lösung des anderen vergrössert, wie es ein Krystall in der Lösung seiner eigenen Substanz thut. Und wenn Das — auch nach jetzt noch einmal wiederholten Versuchen bei Beachtung der früher (diese Berichte XII, 915) angegebenen Vorsichtsmaassregel — für Kalkspath in einer Lösung von salpetersaurem Natron in derselben Weise sich zeigt, wie für einen Krystall einer Alaunart in der Lösung einer anderen, ist doch wohl Grund vorhanden, zu schliessen, dass auch die beiden ersteren Körper unter sich isomorph seien. Wo die Ueberwachsung eines Körpers durch einen anderen in weniger vollkommener Weise zu erzielen ist, wird wegen der Möglichkeit, dass nur regelmässige Zusammenwachsung vorliege, dieses Kriterium für Isomorphie unsicher sein; wo aber das, in Uebereinstimmung mit Arzruni auch von mir als sicherer betrachtete Kriterium, ob gemischte Krystalle gebildet werden, wegen der Unlöslichkeit des einen Körpers in den Lösungsmitteln für den anderen nicht zur Anwendung kommen kann, ist gewiss die Befähigung des einen Körpers, den anderen zu überwachsen, als für die Isomorphie beider sprechend zu beachten.

Heidelberg, Juni 1882.

332. C. Forst und Chr. Böhrringer: Ueber Hydrochinidin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Vor kurzer Zeit hat Hesse¹⁾ in diesen Berichten über ein von ihm Hydroconchinin genanntes Alkaloid Mittheilung gemacht, welches er aus den Mutterlaugen des Chinidinsulfats (Conchininsulfats) abgeschieden hat, während er bei Oxydation des fertigen Chinidinsulfats nur unbefriedigende Resultate erzielte. Da wir nun schon früher²⁾, sowohl im Chinidinsulfat des Handels, als auch in den verschiedenen von der fabrikmässigen Darstellung des Chinidins herrührenden Laugen, stets nur ein Alkaloid aufgefunden hatten, das wir seiner Zusammensetzung: $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ entsprechend Hydrochinidin genannt hatten, mussten wir nach Kenntnissnahme der Arbeit Hesse's die Identität beider Alkaloide vermuthen; indem die einzige von Hesse aufgefundene Verschiedenheit derselben darin bestehen soll, dass das neutrale Sulfat seines Alkaloids in zarten, farblosen, dem Chinidinsulfat ähnlichen Nadeln anschiesse, während unser Hydrochinidinsulfat grosse, flächenreiche Krystalle bildet. In Anbetracht der Thatsache, dass Unterschiede in der Krystallform sehr häufig von nebensächlichen Zufälligkeiten abhängen können, haben wir aufs Neue das Sulfat aus dem verschiedensten Material dargestellt; indessen immer nur pulverige mehr oder weniger deutlich ausgebildete Krystalle beobachtet, wenn die Krystallisation schon während des Erkaltens statt hatte, über deren völlige Verschiedenheit von der Krystallform des Chinidinsulfats kein Zweifel obwalten kann. Besonders grosse und gut ausgebildete Krystalle erhält man dagegen regelmässig, wie bereits früher mitgetheilt, durch langsame Verdunstung der wässerigen, neutralen Sulfatlauge; die Analyse dieser Krystalle hatte uns 12 Moleküle Krystallwasser ergeben.

Um nun die Frage der Identität sicherer zu entscheiden, haben wir aus schön krystallisirtem Chinidinsulfat, welches von der Firma Friedr. Jobst, respektive deren Filiale in Mailand, in Originalverpackung bezogen war, in der früher angegebenen Weise Hydrochinidin dargestellt, und die genügend gereinigte Base in das neutrale Sulfat verwandelt. Es zeigten sich dabei ganz die nämlichen Erscheinungen, wie wir dieselben auch bei der Darstellung des Hydrochinidinsulfats aus Chinidin verschiedenster Abstammung schon früher beobachtet haben; ausserdem ergab sich für dieses Sulfat bei der Analyse dieselbe chemische Zusammensetzung: $2(C_{20}H_{26}N_2O_2)SO_4H_2 + 12H_2O$ (SO_4H_2 berechnet = 10.14 pCt.; gefunden 9.99 pCt.; Krystallwasser berechnet 22.36 pCt.; gefunden 23.03 pCt.).

¹⁾ Diese Berichte XV, 855.²⁾ Diese Berichte XIV, 1954.

Die Elementaranalyse der entwässerten Base (im Schnabelrohr ausgeführt unter vorhergehender Ausglühung der vorgelegten Kupfernetzspiralen im Vacuum) lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_2O_2$	Gefunden	
C	73.62	73.43	73.60 pCt.
H	7.97	7.94	7.99 »

Der Krystallwassergehalt, auf's neue bei 120° bestimmt, ergab, wie schon früher, $2\frac{1}{2}$ Moleküle (berechnet 12.13 pCt.; gefunden 12.20 und 12.28 pCt.).

Von anderen Salzen haben wir nen dargestellt:

Hydrochlorat, $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot HCl$. Man erhält es durch Auflösen der reinen Base in der berechneten Menge heisser, verdünnter Salzsäure, oder aus der neutralen Sulfatlösung durch Umsetzen mit Chlorbaryum. In grösserer Menge dargestellt bildet es harte, prismatische Tafeln, welche kein Krystallwasser enthalten, in kaltem Wasser leicht und in heissem sehr leicht löslich sind. (Berechnet Chlor = 10.06 pCt.; gefunden in der bei 100° getrockneten Substanz 9.78 pCt.)

Das Salz ist rechtsdrehend.

Hydrobromat, $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot HBr$. Es ist leicht durch Vermischen der etwas verdünnten erwärmten Lösung der vorgehenden Verbindung mit Bromkaliumlösung zu erhalten; so dargestellt bildet es wasserfreie, zerbrechliche Blättchen, welche dem Hydrojodat sehr ähnlich sind, und sich in kaltem Wasser schwer lösen. (Berechnet Brom 19.65 pCt.; gefunden 19.28 pCt.)

Saures Hydrojodat, $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot 2HJ + 3H_2O$. Man stellt es dar durch Vermischen der erwärmten Lösung des sauren Sulfats mit der nöthigen Menge Jodkaliumlösung. Wir erhielten es so in grossen, orangegelben, vielfächigen, kompakten Krystallen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. (3 Moleküle Krystallwasser berechnet 8.49 pCt., gefunden 8.19 pCt.; Jod berechnet 39.93 pCt., gefunden 39.33 pCt.)

Neutrales Tartrat, $2(C_{20}H_{26}N_2O_2) \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Das Salz gewinnt man durch Sättigung der in heissem Wasser fein zertheilten Base mit der berechneten Menge Weinsäure; beim Erkalten des etwas concentrirten Filtrats erhält man die gewünschte Verbindung in mehr breiten als dicken, glänzenden Prismen, welche in kaltem Wasser leicht und in heissem sehr leicht löslich sind. (Krystallwasser berechnet 4.29 pCt.; gefunden 3.93 pCt. und 3.81 pCt.)

Saures Tartrat, $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Die Verbindung kann aus der vorhergehenden durch Zusatz der berechneten

Menge Weinsäure leicht erhalten werden. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und bildet weisse, dünne Nadeln. (Krystallwasser berechnet 10.19 pCt.; gefunden 9.33 und 11.01 pCt.)

Sulfocyanat, $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot HCNS$. Das Salz scheidet sich durch Vermischung der erwärmten Lösung einer der leichter löslicheren Verbindungen mit Sulfocyanalkaliumlösung in glänzenden, etwas platten Nadeln ab, welche kein Krystallwasser enthalten und in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Benzoat ¹⁾, $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot C_7H_5O_2$. Es wird erhalten aus beiden Componenten durch deren Zusammenbringen in der berechneten Menge in weingeistiger Lösung; beim langsamen Verdunsten derselben hinterbleiben farblose, wasserfreie, tafelfartige Krystalle.

Salicylat, $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot C_7H_5O_3$. In ähnlicher Weise dargestellt wie die vorhergehende Verbindung erhält man schöne, wasserfreie, glasglänzende, sechseckige Tafeln.

Das saure Sulfat krystallisirt in weissen und das saure Sulfocyanat in blassgelben Nadeln; das neutrale Oxalat in harten, durchsichtigen Prismen.

Wir haben das Hydrochinidin in jedem uns zugänglichen Chinidinsulfat der verschiedensten Abstammung aufgefunden; es kann deshalb im Allgemeinen als steter Begleiter des Chinidins in den Chinarinden angesehen werden, wie es auch das Cinchotin für das Cinchonin und das Hydrocinchonidin für das Cinchonidin ist, und auch das Hydrochinin für das Chinin zu sein scheint. Es dürfte daraufhin eine Revision der früheren Arbeiten über Chinidin, sowohl derjenigen Hesse's als auch der anderen Forscher, jetzt immerhin geboten sein.

Für den nahen Zusammenhang zwischen Chinidin und Hydrochinidin spricht ausser dem Umstand, dass beide Körper dieselbe Chininsäure liefern, auch noch die Abspaltung von Chlormethyl, welche aus Hydrochinidin erfolgt, wenn dasselbe mit Salzsäure von 1.125 specifischem Gewicht etwa 6—8 Stunden auf 140—150° erhitzt wird. Die Röhren öffnen sich unter Druck und ein mit grünesäumter Flamme brennendes Gas strömt aus; der Röhreninhalt ist mit Krystallschuppen erfüllt, welche aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem sauren, salzsauren Salz einer neuen Base bestehen, die eine dem Apochinidin

¹⁾ Das bisher noch nicht beschriebene, aus Alkohol in prachtvollen, grossen Krystallen zu erhaltende Chinidinbenzoat hat folgende Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_5O_2 + 1 H_2O$. Krystallwasser berechnet 3.87 pCt.; gefunden 3.83 pCt.).

Hesse's¹⁾ analoge Zusammensetzung zeigen dürfte. Dieselbe kann, in Freiheit gesetzt, allem Anschein nach krystallisirt erhalten werden; über ihre Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften bedarf es jedoch unsererseits noch weiterer Untersuchungen.

Fabbrica Lombarda di prodotti chimici bei Mailand, den 9. Juli 1882.

393. C. Forst und Chr. Böhringer: Ueber Chitenidin.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Gelegentlich des Studiums des Verhaltens von übermangansaurem Kali gegen Chinidin²⁾ haben wir neben einem neuen, von uns Hydrochinidin genannten Alkaloid, als Hauptprodukt der Einwirkung des genannten Reagens ausser Ameisensäure einen dem Chitenin entsprechenden Körper erhalten, aber damals das eingehendere Studium dieses letzteren unterlassen, da Skraup sich dieses vorbehalten hatte. Erst in letzterer Zeit sind wir wieder darauf zurückgekommen, da der genannte Forscher uns in freundlichster Weise den Gegenstand zur weiteren Bearbeitung bereitwilligst überlassen hat, wofür wir demselben besten Dank sagen.

Wir erhielten diese neue Verbindung bei der Oxydation des Chinidins mit Kaliumpermanganat in letzterer Zeit auch in grösserer Menge unter den schon früher von uns angegebenen Bedingungen. Das Oxydationsprodukt fand sich hauptsächlich in dem Filtrat des Manganniederschlags. Nach Ausfällung des darin enthaltenen Hydrochinidins mit überschüssig zugesetzter Natronlauge und dessen Beseitigung durch Filtration, wurde die alkalische Lauge genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und rasch eingedampft. Bei einer gewissen Concentration zeigten sich drusig angeordnete, weisse Krystallaggregate, die fast immer durch eine geringe Menge einer harzartigen Substanz verunreinigt sind. Es ist zweckmässig, die Hauptmenge des Oxydationsproduktes schon auf diese Weise zu sammeln; zur Gewinnung des Restes verdampfte man fast zur Trockne und kochte die feuchte Salzmasse einige Male mit Alkohol aus. Der weingeistige Auszug wird vom Alkohol befreit und der harzige Rückstand, welcher in der Regel nach einigen Tagen noch reichlich Krystalle ausscheidet, in geeigneter Weise aufgearbeitet. Die Reindarstellung der

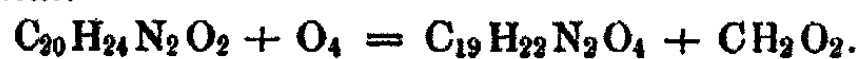
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 326.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1954.

Verbindung kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser geschehen; besser ist es indessen, eine Mischung aus drei Theilen Wasser mit einem Theil Weingeist anzuwenden.

Die reine Verbindung stellt dünne, zerbrechliche Blättchen dar; grössere prismatische Krystalle erhält man durch Verdunstung einer Lösung derselben in verdünntem Ammoniak. Im Capillarröhrchen erhitzt, tritt bei 240° unter zunehmender Bräunung Erweichung ein, bis bei 246° Schmelzung unter stürmischer Gasentwicklung erfolgt, wobei gleichzeitig vollständige Zersetzung stattfindet. In heissem Wasser ist der Körper ziemlich löslich, schwerer in kaltem, noch schwerer in kaltem Weingeist. Leicht löslich ist derselbe in Kalilauge, Natronlauge und Barytwasser. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau, jedoch wird die Fluorescenz durch Zusatz von Salzsäure wieder zum Verschwinden gebracht.

Die bereits von Skraup¹⁾ angegebene Isomerie dieses Oxydationsproduktes mit Chitenin, können wir auf Grund der Analysen der Platinverbindung, sowie der Resultate einer Elementaranalyse bestätigen. Hiernach hat der neue Körper die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 2H_2O$, und schlagen wir für denselben den Namen Chitenidin vor, um den nahen Zusammenhang mit dem aus Chinin hervorgehenden Chitenin anzudeuten, da er aus Chinidin offenbar nach folgender Gleichung entsteht:



	Berechnet für Chitenidin	Gefunden
C	66.66	66.07 pCt. ²⁾
H	6.43	6.60 „

Die bei 120° ausgeführte Bestimmung des Krystallwassers ergab 2 Moleküle (berechnet 9.52 pCt.; gefunden 9.56 pCt. und 9.59 pCt.)

Chitenidinchloroplatinat, $C_{19}H_{22}N_2O_4 \cdot H_2Cl_6Pt + 3H_2O$. Die Verbindung wurde leicht erhalten durch Vermischen einer Lösung des Chitenidins in sehr verdünnter Salzsäure mit Platinchloridlösung; beim Erkalten scheiden sich ziemlich grosse, orangerothe, tafelförmige Nadeln aus. (Für drei Moleküle Krystallwasser berechnet 6.68 pCt., gefunden 6.60 pCt. und 6.62 pCt.; Platin berechnet 24.42 pCt., gefunden 24.19 pCt. und 24.13 pCt.)

Eine wässrige Lösung, bereitet aus 1 Theil Chitenidin in 150 Theilen Wasser, zeigte gegen Reagentien das folgende Verhalten:

¹⁾ Wiener Monatshefte für Chem. 1881, S. 587.

²⁾ Die Substanz verbrennt schwer; jedoch dürfte das geringe Kohlenstoffdeficit von einer Spur einer Verunreinigung herrühren, da die bei 120° getrocknete Substanz, wie sich später zeigte, beim Auflösen in Wasser einige Flöckchen abschied.

Zusatz von wenig Chlorwasser und einem Tropfen Ammoniaklösung bewirkte eine smaragdgrüne Färbung, welche auf Zusatz von etwas Ferrocyankaliumlösung in schwarzviolett überging. Silbernitratlösung bewirkt einen weissen, gallertartigen Niederschlag, leicht löslich sowohl in Ammoniak als in Salpetersäure. Ammoniakalische Kupfersulfatlösung erzeugt einen weissblau gefärbten Niederschlag, ebenso Gerbsäure einen weissen, welcher in Essigsäure leicht löslich ist. Hellgefärbte Niederschläge bewirken noch Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure, welche beide in Ammoniak leicht löslich sind.

Die Substanz zeigt neben den Eigenschaften eines Phenols auch noch immer die einer Base, und geht mit Säuren gut krystallisirende, scharf charakterisirte Verbindungen ein.

Chitenidinsulfat¹⁾, $C_{19}H_{21}N_2O_4 \cdot SO_4H_2 + 3H_2O$. Chitenidin wurde in Schwefelsäure im Verhältniss von 1 Molekül auf 1 Molekül unter Zusatz von etwas verdünntem Weingeist warm gelöst; beim Erkalten erhielt man schöne, weisse Prismen von obiger Zusammensetzung. (SO_4H_2 berechnet 19.83 pCt.; gefunden 19.93 pCt.; Krystallwasser berechnet 10.93 pCt.; gefunden 11.08 pCt.) Dieselbe Verbindung wurde erhalten, als man auf drei Moleküle Chitenidin nur zwei Moleküle Schwefelsäure angewandt hatte. (SO_4H_2 gefunden 19.43 pCt. und 19.87 pCt.; Krystallwasser gefunden 10.71 pCt. und 10.74 pCt.)

Wir sind damit beschäftigt, noch andere Verbindungen des Chitenidins darzustellen, und werden versuchen, auch das letztere in Chininsäure überzuführen, und ferner durch Einführung von Säureresten die Zahl der Hydroxylgruppen zu bestimmen.

334. L. Marquardt: Quantitative Bestimmung des Fuselöls im Branntwein.

(Schluss.)

(Eingegangen am 14. Juli.)

Zu meiner der chemischen Gesellschaft mitgetheilten Methode der quantitativen Bestimmung des Fuselöls im Branntwein (diese Berichte XV, 1370²⁾) erlaube ich mir einen Nachtrag zu liefern, welcher für die Beurtheilung und Ausführung des Verfahrens von Wichtigkeit ist.

¹⁾ Nach Analogie mit der für die Chininsalze üblichen Bezeichnungsweise wäre diese Verbindung als Bisulfat zu benennen.

²⁾ In obiger Abhandlung befindet sich ein Druckfehler; auf pag. 1372, Zeile 19 von oben ist statt »nun erhalten werden« zu lesen »nur erhalten werden«.

Es möchte vielleicht Mancher geneigt sein, sich statt des Chloroforms des Aethers zur Ausschüttelung des Fuselöls zu bedienen. Jedoch ist dieses Lösungsmittel, wenigstens für die quantitative Bestimmung, nicht geeignet. Da es als specifisch leichtere Flüssigkeit die obere Schicht bildet und deshalb zu viel mit der Luft in Berührung kommt, so ist es nicht zu vermeiden, dass ein verhältnissmässig grosser Theil desselben sich verflüchtigt und damit zugleich etwas Fuselöl mit hinwegführt. Das Chloroform hingegen ist als bedeckte Schicht viel mehr vor Verflüchtigung geschützt und extrahirt überdies das Fuselöl auch besser, sogar vollständig. Aether würde bei der Oxydation des Fuselöls dieses nicht genügend mit der Oxydationsmischung in Berührung bringen, weil er über derselben geschichtet ist, während das schwerere Chloroform das Fuselöl in der Wärme leicht in die Chromsäureschicht eindringen lässt.

Trotzdem ich die Anwendung des Chloralchloroforms befürworte, so macht dasselbe die Methode doch keineswegs kostspielig, weil man das Chloroform mit nur unbedeutendem Verlust wiedergewinnt und zu dem gleichen Zweck wieder gebrauchen kann.

Einem Verlust an Fuselöl durch Verflüchtigung wird dadurch vorgebeugt, dass er erst von seinem Lösungsmittel befreit wird, nachdem es zu Valeriansäure oxydirt und diese an Baryt gebunden worden ist.

Ich habe versucht, für das Chloralchloroform das gewöhnliche, für den chirurgischen Gebrauch bestimmte, also ziemlich reine Chloroform zu benutzen. Obgleich es mit Schwefelsäure geschüttelt, dieses kaum färbte, so erwies es sich doch, wenigstens zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Fuselöl, als nicht rein genug, weil seine Verunreinigungen nach Oxydation mit dem Chromgemisch flüchtige Säuren, darunter Valeriansäure, liefern. Wenn man es aber, wie ich weiter unten angeben werde, vorher genügend gereinigt hat, so kann es zur Bestimmung von Fuselöl dienen. Da es sich aber viel schwerer reinigen lässt als das Chloralchloroform, so ist dieses trotz des höheren Preises immer vorzuziehen.

Auch Chloralchloroform ist nicht rein genug, um ohne Weiteres für genauere Bestimmungen tauglich zu sein, während es für weniger genaue Untersuchungen auch ungereinigt benutzt werden kann. Der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure unterworfen, giebt es geringe Mengen flüchtiger Säuren, unter welchen Buttersäure, Ameisensäure und Essigsäure aber keine Valeriansäure sich constatiren liessen. Es lässt sich aber so gut reinigen, dass es für unsern Zweck den strengsten Anforderungen genügt. Zu dem Ende behandelte ich circa 220 ccm Chloralchloroform mit 3.5 g Kaliumbichromat, 1.4 g Schwefelsäure und etwas Wasser in fest verschlossener Flasche auf dem Wasserbade 6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln bei 85° C., destillirte das Chloroform ab, schüttelte es mit circa 1 g Baryum-

carbonat, welches in Wasser aufgeschlämmt worden war, digerirte das Ganze noch eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler und destillirte endlich das Chloroform ab. Da ich mit demselben die Schärfe meiner Methode prüfen wollte, so begnügte ich mich hiermit noch nicht, sondern schüttelte das Chloroform noch mit Sodalösung, wusch es mit Wasser aus, behandelte es mit frisch geglühter Thierkohle und rektificirte es nach dem Abfiltriren auf dem Wasserbade vorsichtig mit Zurücklassung eines Restes. Dieses Chloroform erwies sich als rein genug. Denn, nachdem ich es abermals mit dem Oxydationsgemisch und darauf mit Baryumcarbonat auf obige Weise behandelt hatte, erhielt ich schliesslich aus der, Baryt enthaltenden, wässerigen Lösung einen Abdampfrückstand, in welchem sich nach Ausweis der Analyse das Chlor und Baryum zu reinem Chlorbaryum ergänzten. Es enthielt also keinen überschüssigen, mit einer organischen Säure verbundenen Baryt.

Gewöhnliches Chloroform zeigte dieses Kriterium der Brauchbarkeit erst nach mehrmaliger Oxydation und ziehe ich deshalb das Chloralchloroform vor.

Zur Prüfung meines Verfahrens bedurfte ich ferner eines chemisch reinen Weingeistes. Bei der Darstellung eines solchen machte ich die Erfahrung, dass die Gewinnung desselben ungewöhnliche Schwierigkeiten bereitet. Denn die gewöhnlichen Reinigungsverfahren gaben stets ein Produkt, welches Fuselöl durch Bildung von Valeriansäure erkennen liess. Auf folgende Weise aber gelang es mir, 90 procentigen käuflichen Alkohol vollständig zu reinigen.

Solchen entwässerte ich mit Aetzkalk, behandelte das Destillat mit frisch geglühter Thierkohle, liess das Filtrat mit ein wenig Höllensteinlösung einen Tag stehen, destillirte ab — es hatte sich etwas reducirtes Silber abgeschieden —, schüttelte das Destillat mit trockenem Chlorcalcium und rektificirte über trockenem Natriumcarbonat, wobei Vorlauf und Nachlauf beseitigt wurden, während ca. $\frac{3}{4}$ Theil der mittleren Fraktion genommen wurde. Dieser Alkohol, mit geringtem Chloralchloroform auf Fuselöl untersucht, liess keine Valeriansäure mehr erkennen, sondern ergab zuletzt reines Chlorbaryum, womit seine Reinheit erwiesen war.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass reiner Alkohol, sowohl unverdünnt als auch verdünnt, so gut wie gar nicht riecht, sondern nur einen gewissen scharfen Reiz auf die Schleimhäute hervorruft.

Ich bereitete nun mit diesem Weingeist durch Vermischen mit Wasser einen 30 procentigen Brantwein, fügte auf 1000 g, 0.5 g käufliches Fuselöl hinzu und analysirte 150 g dieses Gemisches in angegebener Weise. Ich will hier noch hervorheben, dass für die Ausschüttlung mit Chloroform zweckmässig der Brantwein auf 12 bis

15 Gewichtsprocente verdünnt werde. Die Oxydation geschah mit 5 g Kaliumbichromat und 2 g Schwefelsäure. Ich wiederhole, dass die Baryt enthaltende Lösung nach dem Abdestilliren des Alkohols nicht sogleich vom überschüssigen Baryumcarbonat abzufiltriren ist, weil diese Lösung etwas Baryumbicarbonat enthält. Sie muss deshalb vorher auf ein kleines Volumen abgedampft werden. Der valeriansaures Baryum enthaltende Trockenrückstand ist bei 100° zu trocknen.

Der Barytgehalt — nach Abzug des Baryumchlorids — betrug 42,1 pCt. und hieraus berechnete sich, auf Amylalkohol bezogen, 0.51 pro Mille Fuselöl.

Bei dieser Analyse zeigte sich wieder ein intensiver Valeriansäuregeruch.

Dass der Branntwein alles Fuselöl an das Chloroform abgegeben hatte, erhellt daraus, dass der vom Chloroform getrennte Branntwein bei wiederholter Untersuchung keine Valeriansäure mehr erkennen liess und das Baryumsalz nur noch reines Chlorbaryum war.

Endlich fügte ich zu 1000 g des 30procentigen gereinigten Wein- geistes 0.1 g käufliches Fuselöl und analysirte 150 g dieser Mischung, wozu ich 2.5 g Kaliumbichromat und 1 g Schwefelsäure verwandte. Trotz dieser kleinen Quantität Fuselöl staunt man über den kräftigen Geruch der bei der Untersuchung resultirenden Valeriansäure. Man kann daraus schliessen, dass man noch viel kleinere Bruchtheile von Fuselöl erkennen kann, wovon ich mich auch thatsächlich auf quali- tativem Wege überzeugt habe.

Nach Abzug des Chlorbaryums ergab der Trockenrückstand einen Gehalt von 42.1 pCt. Baryt, woraus sich 0.102 pro Mille Fuselöl be- rechnete.

Man darf also dieser Methode einen genügenden Grad von Ge- nauigkeit zugestehen.

Bei noch kleineren Mengen Fuselöl würde nothwendig die dop- pelte Quantität Branntwein in Arbeit zu nehmen sein.

Ein Mal ist es mir vorgekommen, dass ein von einem Weinhändler bezogener 90procentiger Sprit bei der qualitativen Prüfung keine Valeriansäure, sondern statt deren Buttersäure ergab.

Ich lasse es dahingestellt sein, ob diese Säure dem künstlichen Zusatze eines Aethers derselben oder einem natürlichen Fuselöle zuzu- schreiben ist. Sei es, dass die Buttersäure als solche in dem Sprit vorhanden war, sei es, dass sie erst aus Butylalkohol sich gebildet hatte, oder auch Beides der Fall war, so würde die quantitative Ana- lyse doch ein ziemlich gutes Resultat geben, da das Molekulargewicht

der Buttersäure, das ist 88, gleich ist dem des Amylalkohols, und das des Butylalkohols, also 74, nicht zu weit von jenem differirt.

Qualitative Untersuchung.

Wie ich schon in meinem ersten Berichte angeführt hatte, verfährt man bei der qualitativen Prüfung auf Fuselöl in gleicher Weise, nur dass man in den meisten Fällen die Ausschüttelung nicht so oft zu wiederholen braucht und sich mit der Zersetzung des Baryumsalzes durch verdünnte Salpetersäure begnügen kann, um den Säuregeruch zu erkennen. Einfacher kann man auf folgende Weise verfahren.

Circa 30 bis 40 g Branntwein verdünnt man auf ungefähr 12 bis 15 pCt. mit Wasser, schüttelt diese Flüssigkeit mit ca. 15 ccm gereinigten Chloralechloroforms aus, schüttelt die abgetrennte Chloroformschicht noch ein Mal mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt sie nach Abscheidung von dem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, bis der Chloroformgeruch eben verschwunden ist. Den Rückstand übergiesst man mit wenig Wasser, fügt 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure hinzu und dann allmählich so viel einer Lösung von Kaliumhyper-manganat, dass die Mischung nach 24 Stunden noch roth ist. Man lässt sie in einem verkorkten Reagensglase ruhig stehen. Bald bemerkt man den Geruch nach Valeraldehyd, der später valeriansaurem Amylätlier Platz macht, bis zuletzt (nach ca. 24 Stunden) reiner Valeriansäuregeruch übrig bleibt, den man dann durch Wärme noch mehr hervortreten lassen kann. Alle drei Verbindungen lassen sich deutlich der Reihe nach unterscheiden. Selbst wenn der Chloroformrückstand keinen qualificirbaren Geruch besass, dann konnte man damit noch den charakteristischen Valeriansäuregeruch erzeugen. Dieser ist bei schon verhältnissmässig kleinen Mengen Fuselöl so kräftig, dass die Valeriansäure selbst durch manche fremde Gerüche nicht maskirt wird. Aetherisches Kümmelöl zum Beispiel, welches ich einem verdünnten Alkohol in solcher Menge zugesetzt hatte, dass derselbe einem natürlichen Kümmelbranntwein ähnlich war, vermochte nicht den Valeriansäuregeruch zu übertönen, sondern liess diesen zweifellos erkennen.

Hamburg, im Juli 1882, Laboratorium des Verfassers.

335. H. Precht und B. Wittgen: Löslichkeit von Salzgemischen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden bei verschiedener Temperatur.

(Eingegangen am 15. Juli.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XIV, 1667) haben wir bereits die Bedingungen dargelegt, welche bei Löslichkeitsbestimmungen zur Erlangung normalgesättigter Proben zu erfüllen sind, und bemerken noch, dass die nachstehenden Bestimmungen in ähnlicher Weise ausgeführt wurden.

Löslichkeit eines Salzgemisches von Kaliumsulfat und Chlornatrium.

Ueber das Verhalten eines Gemenges von Kaliumsulfat und Chlornatrium einerseits, und Natriumsulfat und Chlorkalium andererseits, sind bisher schon mehrere Untersuchungen bekannt geworden. Erwärmt man ein Salzgemenge von Kaliumsulfat und Chlornatrium mit einer zur vollständigen Lösung desselben nicht ausreichenden Quantität Wasser, und lässt die Lösung auf 14°C . erkalten, so enthält dieselbe nach Rüdorff¹⁾ auf 100 Theile Wasser: 7.03 Theile K_2SO_4 und 37.60 Theile NaCl . Zu annähernd denselben Zahlen gelangten Page und Knightley²⁾ für eine bei 15.6° gesättigte Lösung, nämlich zu 7.19 Theilen K_2SO_4 und 36.71 Theilen NaCl auf 100 Theile Wasser. Die Lösung enthält nach Rüdorff eine dem Chlor entsprechende Menge Natrium und eine der Schwefelsäure entsprechende Menge Kalium.

Es erschien uns unwahrscheinlich, dass die Löslichkeit von Chlornatrium in Gegenwart von Kaliumsulfat eine grössere sein soll als in reinem Wasser (100 Theile Wasser von 14° lösen 35.87 Theile NaCl) da die Existenz eines Doppelsalzes, welches die Löslichkeit für Chlornatrium begünstigen könnte, hier ausgeschlossen ist. Dagegen führte die Beobachtung von Karsten, dass sich sowohl Kaliumsulfat als auch Chlornatrium in der gesättigten, wässerigen Lösung des anderen ohne Abscheidung eines Salzes löst, zu der Vermuthung, dass die genannten Salze in wässriger Lösung eine wechselseitige Zersetzung erleiden.

Für diese Annahme spricht ferner auch die Angabe von Karsten³⁾, dass sich in einer gesättigten Natriumsulfatlösung Chlorkalium unter Bildung von Kaliumsulfat löst. In der That fand diese Vermuthung durch unsere Versuche ihre volle Bestätigung. Angewendet wurden 210 g K_2SO_4 und 332 g NaCl auf 800 g Wasser, so dass für

¹⁾ Gmelin-Kraut's Hdbch., Bd. I, p. 490—491.

²⁾ Ebendasselbst.

³⁾ Gmelin-Kraut's Hdbch., Bd. II, p. 230.

jedes einzelne Salz bei 100° C. eine Sättigung eintreten konnte. In den bei verschiedenen Temperaturen genommenen Proben wurden Kalium, Natrium, Chlor und Schwefelsäure bestimmt; die Analyse ergab folgende Resultate:

Löslichkeit und Grad der wechselseitigen Zersetzung eines Salzgemisches von Kaliumsulfat und Chlornatrium.

Temperatur bei	Procentgehalt der gesättigten Lösung an:			Salzgehalt auf 100 Theile Wasser:		
	NaCl	K ₂ SO ₄	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	KCl
10° C.	23.1	5.6	2.2	33.43	8.10	3.18
20° C.	23.3	6.1	2.1	34.01	8.90	3.06
30° C.	23.5	6.5	2.0	34.56	9.56	2.95
40° C.	23.7	7.0	1.9	35.16	10.38	2.81
50° C.	23.9	7.4	1.9	35.77	11.07	2.84
60° C.	24.1	7.9	1.8	36.40	11.93	2.72
70° C.	24.0	8.4	2.1	36.64	12.82	3.20
80° C.	23.5	8.0	3.3	36.04	12.26	5.06
90° C.	23.1	8.0	4.5	35.86	12.42	6.98
100° C.	22.7	8.0	5.6	35.63	12.56	8.79

Die vorstehende Tabelle enthält die Mittelwerthe von drei Versuchsreihen. Wenngleich die bei den einzelnen Versuchen gefundenen Werthe nicht erheblich von einander abwichen, so erachteten wir doch mehrere Bestimmungen für nothwendig, um die durch Bildung übersättigter Lösungen bedingten Differenzen auszugleichen. — Da der Chlor- und Natriumgehalt der Lösung nicht dem im Chlornatrium vorliegenden Verhältniss entsprechen, sondern Chlor in allen Fällen vorwaltet, so ist also eine wechselseitige Zersetzung eingetreten, indem sich Chlorkalium und Natriumsulfat gebildet haben, welches letztere sich wahrscheinlich als Doppelsalz von Kaliumnatriumsulfat ausgeschieden hat.

Der Gehalt an Chlorkalium bleibt bis 70° ziemlich constant, während derselbe von dieser Temperatur bis 100° von 2.1 bis 5.6 pCt. steigt, ein Anzeichen, dass bei 100° die Ausscheidung von Natriumsulfat resp. Kaliumnatriumsulfat am grössten ist.

Löslichkeit von Kaliummagnesiumsulfat.

Mulder und Tobler¹⁾ geben an, dass die gesättigte Lösung dieses Doppelsalzes Kalium- und Magnesiumsulfat im molekularen Ver-

¹⁾ Gmelin-Kraut's Hdbch., Bd. II., p. 484.

hältniss gelöst enthält; nach Mulder lösen 100 Theile Wasser von 16.5° C. 22.7 Theile wasserfreies Doppelsalz, nämlich: 13.4 Theile K_2SO_4 und 9.3 Theile $MgSO_4$. Diese Angaben sind indess nicht richtig, da längst mit Sicherheit erwiesen ist, dass das Doppelsalz bei der Behandlung mit einer zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Quantität Wasser theilweise zerfällt, indem ein an Kaliumsulfat reicheres Salzgemenge ungelöst bleibt und Magnesiumsulfat dementsprechend mehr in Lösung geht¹⁾. Der Grad der Zersetzung ist abhängig von dem Verhältniss von Salz zu Wasser. Wird dieses Verhältniss derart gewählt, dass für eine bestimmte Temperatur nur ein kleiner Theil des Salzgemisches (nicht über 10 pCt.) ungelöst bleibt, so besteht derselbe aus fast reinem Kaliumsulfat.

Die nachstehende Tabelle giebt für einen speciellen Fall den Grad der Zersetzung an. Angewendet wurden 800 g krystallisirtes Doppelsalz und 800 g Wasser (= 585 g wasserfreies Doppelsalz und 1015 g Wasser).

Löslichkeit und Grad der Zersetzung von Kalium-Magnesiumsulfat.

Temperatur bei	Procentgehalt der gesättigten Lösung an:		Molekulares Verhältniss von K_2SO_4 zu $MgSO_4$ in der Lösung	100 Theile Wasser lösen:	
	K_2SO_4	$MgSO_4$		K_2SO_4	$MgSO_4$
10° C.	9.4	9.8	1 : 1.52	11.63	12.13
20° C.	10.9	10.8	1 : 1.43	13.92	13.79
30° C.	12.4	11.8	1 : 1.38	16.36	15.56
40° C.	13.8	13.1	1 : 1.37	18.88	17.92
50° C.	14.7	14.8	1 : 1.46	20.85	20.99
60° C.	15.2	16.3	1 : 1.55	22.19	23.79
70° C.	15.6	16.8	1 : 1.52	23.07	24.85
80° C.	16.0	17.1	1 : 1.56	23.91	25.56
80° C.	16.6	18.1	1 : 1.58	25.42	27.72
90° C.	17.2	18.2	1 : 1.54	26.62	28.17

Auch bei diesem Salzgemische wurden drei Versuchsreihen ausgeführt, und entsprechen die in der Tabelle verzeichneten Werthe den berechneten Mittelzahlen. Die Bestimmungen mit dem vorgenannten Mengenverhältnisse von Salz zu Wasser wurden bei 80° unterbrochen; der ungelöst gebliebene Antheil des Salzgemisches, in heissem Zustande von der anhängenden Lauge durch Pressen zwischen Tücher und Fliesspapier möglichst getrennt, enthielt im wasserfreien

¹⁾ Schwarz, Dingl. Journal 198, 159. — A. Frank, Wagner's Jahresberichte 1875, p. 487. — H. Precht, Dingl. Journal Bd. 241, p. 457.

Zustande 91 pCt. K_2SO_4 und 9 pCt. $MgSO_4$. Da es hiernach zweifelhaft erscheinen könnte, ob bei 80° eine Sättigung der Lösung für Magnesiumsulfat erreicht worden sei, haben wir für 80° und 90° die Löslichkeit unter Anwendung von 1000 g krystallinischem Doppelsalz und 800 g Wasser noch bestimmt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, zeigen Magnesium- und Kaliumsulfat für ein und dieselbe Temperatur eine Löslichkeitszunahme (für $MgSO_4$ 1 pCt. und für K_2SO_4 0.6 pCt.), wenngleich das Verhältniss der in Lösung gegangenen Salze keine Veränderung erlitten hat; die Zunahme dürfte mithin lediglich auf das veränderte Mengenverhältniss von Salz zu Wasser zurückzuführen sein.

Die in der Tabelle verzeichneten Verhältnisse geben endlich an, wie viel Moleküle Magnesiumsulfat in der gesättigten Lösung auf ein Molekül Kaliumsulfat enthalten sind, und veranschaulichen somit den Grad der Zersetzung. Letztere ist darnach bei niedriger und hoher Temperatur am grössten, während das Doppelsalz bei 40° die grösste Beständigkeit zeigt.

Löslichkeit eines Salzgemisches von Kaliummagnesiumsulfat und Chlornatrium.

Ueber die Löslichkeit und Zersetzung der vorstehenden Salzcombination liegen in der Literatur unseres Wissens bis jetzt noch keine Angaben vor; es wäre hier nur die von Borsche und Brünjes im D. P. No. 17795¹⁾ angeführte Beobachtung zu erwähnen, nach welcher Kaliummagnesiumsulfat und Chlornatrium in wässriger Lösung bei $30-50^\circ C.$ eine wechselseitige Umsetzung — unter Bildung von Natriumsulfat und Chlormagnesium — erleiden sollen.

Die aus unseren Bestimmungen sich ergebenden Resultate zeigten einen so äusserst interessanten wie eigenthümlichen Verlauf der bei erhöhter Temperatur eintretenden Zersetzung an, dass wir in mehreren Versuchsreihen bei nahezu 30 verschiedenen, zwischen 10 und 100° liegenden Temperaturen die Löslichkeit ermittelt haben. An einzelnen Punkten, wo besonders auffällige Unregelmässigkeiten in der Löslichkeit — namentlich des Chlornatriums und Kaliumsulfats — auftraten, haben wir die Bestimmungen öfters wiederholt. Dieselben führten indess zu denselben Resultaten, abgesehen von kleinen Differenzen, welche innerhalb der für Löslichkeitsbestimmungen zulässigen Fehlergrenzen lagen.

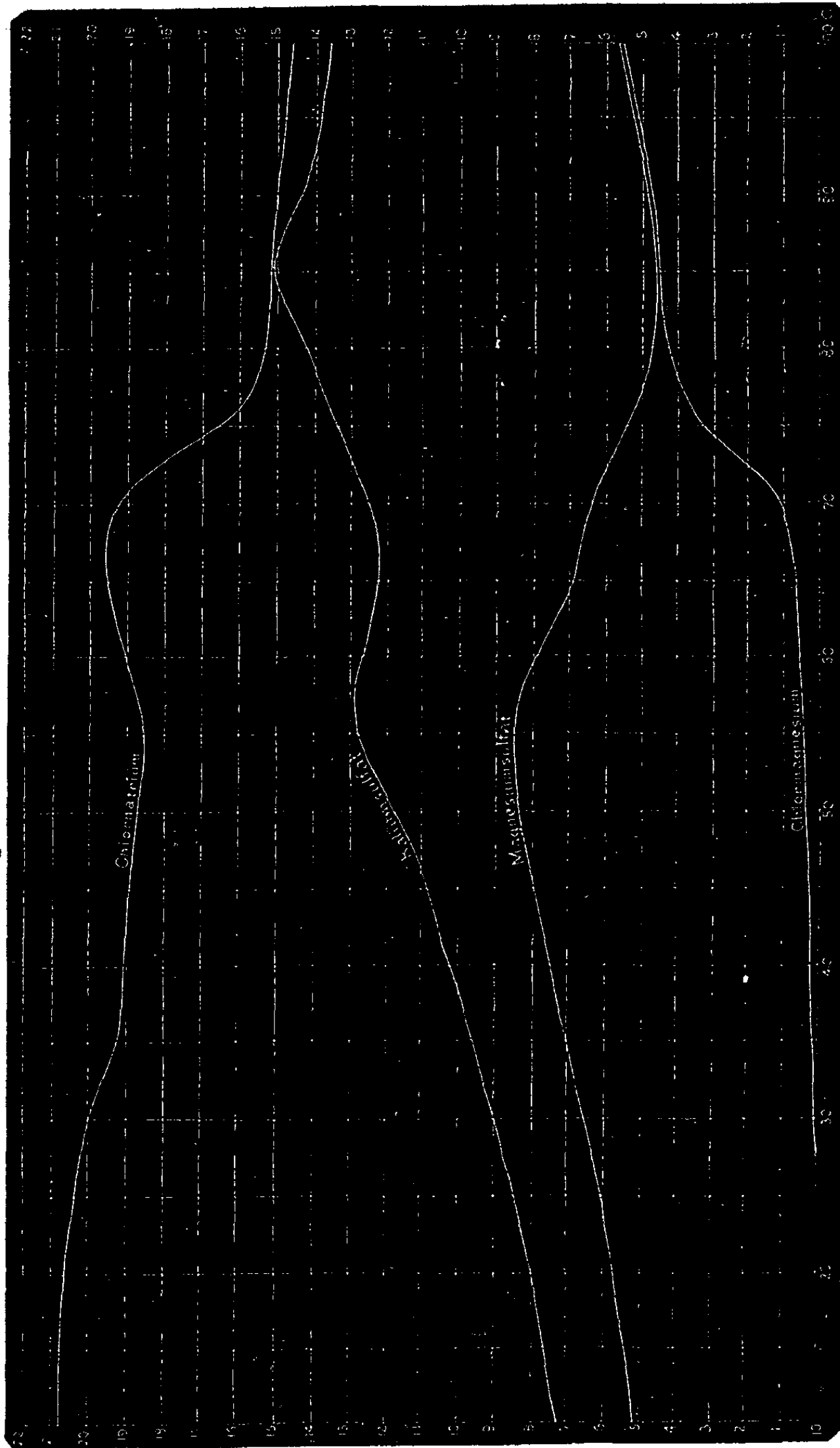
Angewendet wurden 350 g krystallinisches Kaliummagnesiumsulfat, 166 g Chlornatrium und 400 g Wasser. Wir gelangten zu Resultaten²⁾, welche in der Zeichnung graphisch dargestellt und in der folgenden Tabelle angegeben sind:

¹⁾ Diese Berichte XV, 1223.

²⁾ In den Proben wurde bestimmt: Kali und Natron, das Kali als Kaliumplatinchlorid, das Natron aus der Differenz $(KCl + NaCl) - KCl$; ferner Magnesia, Chlor und Schwefelsäure.

Temperatur bei	Gehalt der gelösten Salze in Procenten				Löslichkeit der Salze bezogen auf 100 Theile Wasser			
	NaCl	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂	NaCl	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂
10° C.	20.85	7.25	5.07	—	31.19	10.84	7.58	—
15° C.	20.85	7.60	5.40	—	31.51	11.48	8.16	—
20° C.	20.75	8.00	5.70	—	31.65	12.20	8.69	—
25° C.	20.67	8.50	6.05	—	31.91	13.12	9.33	—
30° C.	20.05	9.00	6.52	0.10	31.16	13.99	10.13	0.15
35° C.	19.40	9.60	7.01	0.18	30.42	15.04	10.98	0.28
40° C.	19.10	10.20	7.50	0.25	30.34	16.20	11.91	0.39
45° C.	19.00	10.80	8.00	0.30	30.69	17.44	12.92	0.48
50° C.	18.80	11.82	8.35	0.40	31.07	19.49	13.77	0.65
55° C.	18.65	12.89	8.64	0.45	31.41	21.71	14.55	0.75
60° C.	19.05	12.70	7.90	0.58	31.87	21.25	13.21	0.97
65° C.	19.64	12.32	6.90	0.71	32.50	20.38	11.41	1.17
70° C.	19.32	12.60	6.40	1.05	31.86	20.78	10.55	1.73
75° C.	16.68	13.45	5.40	3.20	27.22	21.95	8.81	5.22
80° C.	15.50	14.30	4.70	4.20	25.28	23.32	7.66	6.85
85° C.	15.22	15.09	4.60	4.50	25.11	24.90	7.59	7.42
90° C.	15.00	14.49	4.90	4.80	24.66	23.82	8.05	7.89
95° C.	14.70	13.90	5.30	5.10	24.09	22.78	8.68	8.36
100° C.	14.42	13.49	5.62	5.35	23.59	22.07	9.19	8.75

Gehalt an gelöstem Salze in Procenten.



Bevor wir zur näheren Erörterung der ermittelten Löslichkeitsverhältnisse übergehen, sei bemerkt, dass wir alles in Lösung vorhandene Natrium als Chlornatrium und den sich ergebenden Ueberschuss an Chlor als Chlormagnesium in der Tabelle und Zeichnung aufgeführt haben. In Wirklichkeit ist aber ein Theil des Natriums als Natriumsulfat und dementsprechend ein grösserer Antheil des Chlors an Magnesium und Kalium gebunden; denn es ist wahrscheinlich, dass nicht allein Magnesiumsulfat, sondern auch Kaliumsulfat unter den gegebenen Verhältnissen eine partielle Zersetzung erleidet. Ueber die relativen Mengen dieser in Lösung befindlichen Salze giebt die Analyse aber keinen Aufschluss; daher haben wir das überschüssige Chlor, nachdem also alles Natrium auf Chlornatrium berechnet, nur an Magnesium gebunden.

Die graphische Darstellung zeigt für die Bestandtheile des Doppelsalzes bis zu 55° eine regelmässig verlaufende Löslichkeitszunahme, woraus wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit gefolgert werden darf, dass bis zu dieser Temperatur eine wechselseitige Zersetzung in erheblichem Maasse nicht eingetreten ist. Unzweifelhaft lässt aber die von 55—65° rasch zunehmende Löslichkeit des Natriums, während Kalium- und Magnesiumsulfat zurücktreten, auf eine gesteigerte Umsetzung des Chlornatriums schliessen. In Folge der nunmehr bei 70—80° stattfindenden Ausscheidung des gebildeten Natriumsulfats sinkt die Chlornatriumlinie um mehrere Procente und verläuft alsdann bis 100° unter schwachem Sinken in gerader Richtung. — Durch die Ausscheidung von Natriumsulfat wäre eine Löslichkeitszunahme sowohl des Kaliumsulfats als auch des Magnesiumsulfats zu erwarten; aber nur Kaliumsulfat nimmt zu, während Magnesiumsulfat sogar abnimmt. Diese Erscheinung findet, unter Berücksichtigung der allgemeinen Löslichkeitsverhältnisse dieser Salze, nur in der Annahme eine Erklärung, dass ein Theil des Kalis in der Lösung als Chlorkalium vorliegt, wofür auch die gleichzeitige bedeutende Zunahme der Lösung an Chlormagnesium resp. Chlor spricht.

Um endlich ein Bild von der erfolgten Umsetzung zu gewinnen, untersuchten wir den beim Siedepunkte (109°) der Lösung unlöslich gebliebenen Antheil des angewendeten Salzgemisches; die Analyse der wasserfreien Substanz ergab folgende Bestandtheile:

Na_2SO_4	67.05 pCt.
MgSO_4	13.68 »
K_2SO_4	12.14 »
NaCl	7.13 »

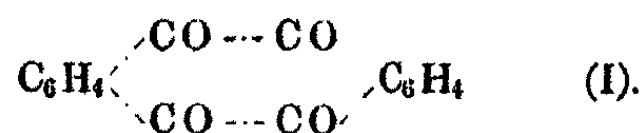
Die aus den Löslichkeitsbestimmungen hervorgehende Bildung und Ausscheidung von Natriumsulfat wird somit durch die Analyse des ausgeschiedenen Salzes bestätigt.

Neu-Stassfurt, Juli 1882.

336. C. Graebe und H. Schmalzigaug: Ueber Diphtalyl.

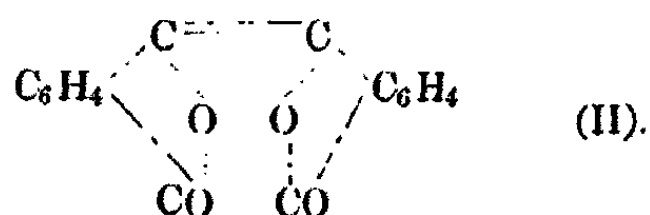
(Eingegangen am 11. Juli.)

Für die aus Phthalylechlorid beim Behandeln mit fein vertheiltem Silber entstehende Verbindung hat Hr. E. Ador¹⁾ bekanntlich folgende Formel aufgestellt:

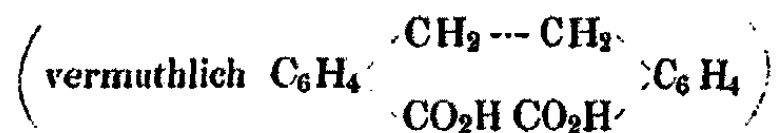


Dieselbe ergab sich naturgemäss aus derjenigen, die für Phthalylechlorid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{COCl} \\ \diagdown \text{COCl} \end{array}$, damals ausschliesslich angenommen wurde.

Fasst man aber das Phthalylechlorid in folgender Art $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CCl}_2 \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array}$ auf, so ergibt sich als zweite mögliche Formel für Diphtalyl:

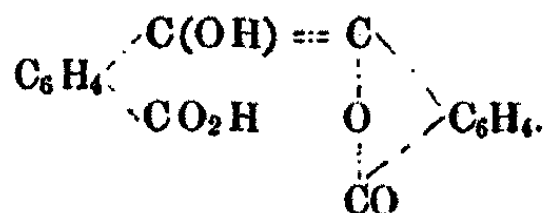


Nach der ersten Formel wäre das Diphtalyl eine ketonartige Verbindung und müsste in Betreff des Verhaltens einerseits mit dem Benzil, andererseits mit dem Anthrachinon Analogieen zeigen. Von dieser Idee ausgehend hat der eine von uns früher versucht, das Diphtalyl durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in einen Kohlenwasserstoff zu verwandeln, aber eine Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$

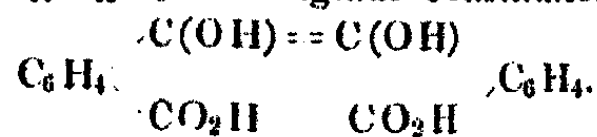


erhalten. Diese Reaktion lässt sich wohl auch mit Formel I erklären, entspricht aber einfacher der Formel II, nach der das Diphtalyl eine anhydrid- oder lactonartige Verbindung ist.

Auch das von Ador studirte Verhalten des Diphtalyls gegen Alkalien, besonders die Bildung der von ihm Diphtalylaldehydsäure genannten Verbindung scheint uns zu Gunsten der zweiten Ansicht zu sprechen. Diese Säure würde in folgender Weise aufzufassen sein:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 229.

Ausser derselben entsteht den Analysen nach vermuthlich gleichzeitig eine Säure $C_{16}H_{12}O_6$, die folgende Constitution besitzen würde:



Wie Ador fand, verwandelt sich die Diphtalylaldehydsäure leicht wieder in Diphtalyl, diese Reaktion wäre alsdann eine Lactonbildung.

Die mitgetheilten Gesichtspunkte veranlassten uns, das Diphtalyl von neuem zu untersuchen, um zu entscheiden, ob demselben Formel I oder II zukommt. Wir theilen im folgenden kurz einige bisher erhaltene Resultate mit, welche zu Gunsten der zweiten Ansicht sprechen. Doch behalten wir uns vor, diese Frage ausführlich zu discutiren, nachdem die begonnenen Versuche alle zum Abschluss gelangt sind.

Molekulargrösse des Diphtalyls. Ador hat auf Grund der Zusammensetzung einiger Derivate die einfachste Formel des Diphtalyls verdoppelt. Es war von Wichtigkeit, diese von vornherein wahrscheinliche Annahme durch eine Dampfdichtebestimmung definitiv festzustellen. Wir erhielten mit Hülfe der V. Meyer'schen Methode:

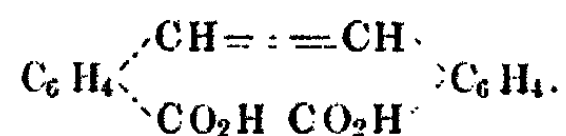
Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_4$
8.80 und 8.97	9.17

Die Bestimmungen wurden bei der Temperatur des siedenden Schwefels und in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Das Diphtalyl hatte sich nach dem Erkalten vollkommen unzersetzt in prachtvoll grossen Krystallen in dem Glasgefässe angesetzt. Wir fanden den Schmelzpunkt des reinen Diphtalyls bei $334-335^\circ$. (Ador giebt an, dass Diphtalyl oberhalb 300° schmilzt.)

Die von Ador für das Diphtalyl aufgestellte Molekularformel ist also als die richtige anzusehen.

Diphtalyl und Brom. Ador hat durch Einwirkung von Brom auf Diphtalyl bei 100° ein Monobromdiphtalyl erhalten. Nach Formel II sollte aber Diphtalyl mit Brom sich leicht zu einem Additionsprodukt verbinden. Dies ist nun in der That der Fall. Löst man Diphtalyl in der Kälte in Brom auf, so zeigt sich keine Bromwasserstoffentwicklung und man erhält nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms eine Verbindung $C_{16}H_8O_4Br_2$. Dieselbe lässt sich gut aus Chloroform krystallisiren, worin sie leicht löslich ist. Sie bildet farblose Krystalle, die unter dem Mikroskope als Tafeln erscheinen. Beim Erhitzen wird sie bei ungefähr 220° weich und zersetzt sich unter Bromabgabe. Auch beim Liegen an der Luft scheint sie nach und nach etwas Brom zu verlieren. Beim Kochen mit Kalilauge wird sie wesentlich in Diphtalylsäure verwandelt. Es beweist dies, dass das Brom nicht in den Kern eingetreten ist und die Bildung des Additionsprodukts spricht für Formel II.

Reduktion des Diphtalyls. Die Leichtigkeit, mit der nach von Perger aus Anthrachinon mit Hilfe von Zinkstaub und Ammoniak Anthracen erhalten wird, veranlasste uns, das Diphtalyl in derselben Weise zu reduciren. Dasselbe wird rasch angegriffen, löst sich in der alkalischen Flüssigkeit auf, aus der durch Säuren eine sich harzig zusammenballende Substanz gefällt wird, die rasch spröde wird. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt, ist aber schwierig vollkommen rein zu erhalten. Die Analysen entsprechen am besten der Formel $C_{16}H_{12}O_4$, die Säure besitzt daher vielleicht folgende Constitution:



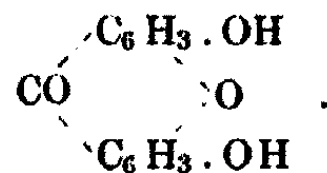
Möglicherweise ist jedoch diese Formel zu verdoppeln. Einige Salze haben bei der Analyse Zahlen gegeben, die dafür sprechen. Da wir beabsichtigen, diese Säure genauer zu untersuchen, so ziehen wir es vor, sie erst später ausführlich zu beschreiben. Zinkstaub und Kalilauge verwandeln das Diphtalyl in dieselbe Säure, doch zeigt sich Verschiedenheit in Betreff der Nebenprodukte oder Zwischenprodukte.

Genf, Universitätslaboratorium.

387. C. Graebe und R. Ebrard: Ueber Euxanthon.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Folgende Betrachtungen haben uns veranlasst, das Euxanthon zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen. Nachdem Baeyer¹⁾ zuerst darauf hingewiesen, dass sich die Formel des Euxanthon von der des Benzophenons herleiten lasse, haben Wichelhaus und Salzmann²⁾ demselben folgende Constitutionsformel gegeben:



Dieselbe entspricht wohl zweifellos am besten den bekannten Thatsachen, dagegen ist die von Wichelhaus und Salzmann für

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 257.

²⁾ Diese Berichte X, 1397.

das mittelst Zinkstaub aus dem Euxanthon erhaltene Reduktionsprodukt angenommene Formel

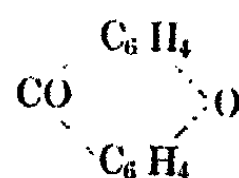


wenig wahrscheinlich.

Es sollte sich vielmehr aus dem Euxanthon eine Verbindung bilden, welche zwei Atome Wasserstoff mehr enthält und einem Oxyd des Diphenylmethans entspricht:



dem bekanntlich reducirt Zinkstaub in der Glühhitze Benzophenon, aber nicht den Phenyläther. Auch die Oxydation dieses Reduktionsproduktes, welche nach Wichelhaus und Salzmänn Carbodiphenylenoxyd bildet,



entspricht besser der zweiten, als der ersten Formel.

Im vergangenen Jahre haben nun Merz und Weith¹⁾ bei Einwirkung von Chloraluminium auf Phenol ein Methylendiphenylenoxyd erhalten, welchem die unter No. II gegebene Formel zukommt. Es schien für die Beurtheilung der Constitution des Euxanthon von Interesse, die Verbindung von Merz und Weith mit dem Reduktionsprodukt zu vergleichen. Zu diesem Zweck führen wir die von Wichelhaus und Salzmänn erhaltenen analytischen Zahlen und die für die Formeln $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$ und $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ berechneten an:

	Berechnet für		Gefundenes Mittel
	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$	(Wichelhaus und Salzmänn)
C	86.67	85.71	86.53 pCt.
H	4.45	5.49	5.64 »

Es fällt dann sofort auf, dass Wichelhaus und Salzmänn für ihre Formel viel zu viel Wasserstoff erhalten haben. Dagegen stimmt der Kohlenstoff schlecht mit der zweiten Formel. Wichelhaus und Salzmänn geben für das Reduktionsprodukt des Euxanthon den Schmelzpunkt 99° und den Siedepunkt etwa $310-312^\circ$, während Merz und Weith für ihr Methylendiphenylenoxyd den Schmelzpunkt bei 98.5° und den Siedepunkt 315° fanden. Es erschien daher sehr

¹⁾ Diese Berichte XIV, 187.

wahrscheinlich, dass beide Verbindungen identisch seien, jedoch dem aus Euxanthon erhaltenen eine geringe Menge eines gleichzeitig entstandenen Kohlenwasserstoffes beigemengt sei, welche den Kohlenstoff erhöhte.

Hierfür spricht auch, dass durch Oxydation aus dem Reduktionsprodukte des Euxanthon und aus der Verbindung von Merz und Weith Körper entstehen, welche in Betreff des Schmelzpunktes und der Zusammensetzung keine Verschiedenheiten zeigen.

Unsere Untersuchungen machen nun diese Annahme sehr wahrscheinlich. Das Euxanthon haben wir aus dem käuflichen Jaune indien genau nach Baeyer's Angaben dargestellt. Der bisher nirgends angeführte Schmelzpunkt des Euxanthon liegt bei 232°. Mit der sublimirten Verbindung haben wir folgende Werthe für die Dampfdichte gefunden:

Nach Victor Meyer's Methode im Stickstoff und bei der Temperatur des siedenden Schwefels wurden folgende Zahlen erhalten:

Berechnet für	Gefunden	
$\cdot C_{13}H_8O_4$	I.	II.
7.89	8.12	7.96

Die Dampfdichte bestätigt also die von Baeyer aufgestellte Molekularformel.

Um die aus der Zusammensetzung des Diacetylexanthon von Wichelhaus und Salzmann hergeleitete Ansicht, dass das Euxanthon zwei Hydroxyle enthalte, durch weitere Beweise zu stützen, haben wir den Methyl- und Aethyläther, das Magnesiumsalz und den Benzoyläther dargestellt. Die beiden erstgenannten Aether wurden in folgender Weise erhalten: 1 Molekül Euxanthon, 2 Molekül Kalihydrat wurden mit etwas mehr als 2 Molekülen Jodmethyl (resp. Jodäthyl) und Methylalkohol (resp. Aethylalkohol) im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach wiederholtem Krystallisiren, wozu Chloroform besonders geeignet ist, wurden die Aether rein erhalten.

Der Euxanthon-Methyläther bildet blassgelbe Nadeln, die bei 130° schmelzen; bei langsamer Krystallisation sind es dicke bräunlichgelbe Säulen. Er ist sehr leicht in heissem, weniger leicht in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Chloroform löslich; in kalten Alkalien ist er unlöslich, beim Kochen dagegen wird er von denselben zersetzt.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{13}H_8O_4(CH_3)_2$	I.	II.	III.
C	70.31	70.0	70.77	70.44 pCt.
H	4.68	—	5.05	4.82 „

Der Euxanthon-Aethyläther bildet lange, farblose oder blassgelbe Säulen, die bei 126° schmelzen. Die Löslichkeit entspricht der des Methyläthers, ebenso sein Verhalten gegen Alkalien.

	Berechnet für $C_{13}H_8O_4(C_2H_5)_2$	Gefunden
C	71.88	71.80 pCt.
H	5.63	5.81 »

Mehrere Analysen von nicht vollständig gereinigtem Aethyläther gaben Zahlen, die in der Mitte der Werthe für Mono- und Diäthyläther standen.

Den Benzoyläther erhielten wir, indem wir Euxanthon mit überschüssigem Benzoylchlorid 3—4 Stunden lang auf 180° erhitzen. Das dunkelbraune gefärbte Reaktionsprodukt ist vollständig unlöslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol, dagegen leicht löslich in siedendem Anilin, aus welchem Lösungsmittel es in braungelben Kryställchen erhalten wurde, die durch Waschen mit Aether vom anhängenden Anilin befreit wurden und den Schmelzpunkt 214° zeigten.

	Berechnet für $C_{13}H_8O_4(CO.C_6H_5)_2$	Gefunden
C	74.31	74.08 pCt.
H	3.67	4.04 »

Das Magnesiumsalz des Euxanthon wurde erhalten, indem man Euxanthon in starkem Ammoniak löste und unter Erhitzen Magnesiumsulfat zufügte. Es ist unlöslich in Alkohol und fast unlöslich in Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Mg	9.6	9.8 pCt.

Reduktion des Euxanthon mit Zinkstaub.

Wir können die Angaben von Wichelhaus und Salzmann vollkommen bestätigen, haben es jedoch nicht für nöthig gefunden, die Reduktion im Wasserstoffstrom auszuführen, sondern haben dieselbe ganz wie bei der Reduktion des Alizarins mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub ausgeführt und erhielten etwa dieselbe geringe Ausbeute an Reduktionsprodukt wie Wichelhaus und Salzmann. Aus Alkohol umkrystallisirt lieferte dieser Körper bei der Verbrennung folgende Zahlen:

C	86.40	86.86	86.32 pCt.
H	5.82	5.54	5.60 »

welche also vollkommen mit den Analysen von Wichelhaus und Salzmann übereinstimmen. Diese Analysen führen weder zur Formel $C_{13}H_8O$, noch $C_{13}H_{10}O$, sondern entsprechen am besten der Zu-

sammensetzung $C_{14}H_{10}O$ (Kohlenstoff = 86.6; Wasserstoff = 5.2 pCt.). Indess ist letztere weder mit der des Euxanthon, noch mit der durch Oxydation aus dem Reduktionsprodukt entstehenden Verbindung in Einklang zu bringen. Es lässt sich demnach wohl keine andere Annahme machen, als die obige, dass ausser dem Hauptprodukt $C_{13}H_{10}O$ eine geringe Menge Kohlenwasserstoff gebildet wird. Für die Formel $C_{13}H_8O$ ist die Menge des gefundenen Wasserstoffs zweifellos zu gross. Wir haben eine Reihe Krystallisationsversuche des Reduktionsprodukts angestellt, scheiterten aber an der Schwierigkeit, grössere Mengen zu erhalten. Immerhin sprechen folgende Analysen dafür, dass das Reduktionsprodukt nicht vollständig einheitlich ist. Beim Umkrystallisiren aus Essigsäure erhielten wir für das schwerlösliche Produkt die Zahlen:

C	88.33	88.35 pCt.
H	5.9	6.06 »

Dieselben entsprechen einer noch kohlenstoffreicheren Verbindung.

Wir haben das Reduktionsprodukt aus Euxanthon mit dem nach Merz und Weith erhaltenen Methylendiphenylenoxyd verglichen und in Betreff des Schmelzpunktes und der Krystallform Uebereinstimmung gefunden. In reiner concentrirter Schwefelsäure lösen sich beide mit gelber Farbe und zeigen die Lösungen dieselbe intensiv grüne Fluorescenz. Wir haben ferner beide Körper in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydirt, und besitzen die Oxydationsprodukte dieselbe Krystallform, denselben Schmelzpunkt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Wir fanden den Schmelzpunkt beider Körper bei 173° ; Merz und Weith geben $173-174^{\circ}$ für das Carbodiphenylenoxyd aus Phenol, Wichelhaus und Salzmann für das Carbodiphenylenoxyd aus Euxanthon $170-171^{\circ}$ an. Ihre Lösungen in concentrirter Schwefelsäure sind je nach den Concentrationsverhältnissen gelb bis gelbgrün und besitzen die gleiche intensive hellblaue Florescenz. Beide Oxydationsprodukte liefern mit Kali verschmolzen eine in farblosen Nadeln krystallisirende Säure, die die Eisenchloridreaktion der Salicylsäure besitzt, entsprechend den Beobachtungen von Merz und Weith.

Als Resultat unserer Untersuchungen ergibt sich, dass die von Wichelhaus und Salzmann für das Euxanthon aufgestellte Constitutionsformel auch unseren Beobachtungen entspricht, dass aber der Hauptbestandtheil des Reduktionsproduktes desselben aus demselben Methylendiphenylenoxyd besteht, welches Merz und Weith beschrieben haben.

Versuche zur Synthese des Euxanthon.

Wir haben versucht das Euxanthon synthetisch aus dem Carbodiphenylenoxyd zu erhalten. Zu diesem Zwecke haben wir letzteres mit rauchender Schwefelsäure behandelt und eine Sulfosäure erhalten,

welche nach der Analyse eines Barytsalzes eine Bisulfosäure ist. Beim Verschmelzen mit Kali gelang es uns aber bisher nicht, Euxanthon respektive Euxanthonssäure zu erhalten, welche nach Baeyer aus ersterem beim Schmelzen mit Kali entsteht. Wir erhielten als Produkt der Kalischmelze wesentlich Salicylsäure.

Wir sind eben damit beschäftigt, das Methylendiphenylenoxyd direkt als Ausgangsmaterial zu benutzen, und haben zu diesem Zweck dasselbe in die Bisulfosäure übergeführt, welche es vielleicht ermöglicht, zuerst die beiden Hydroxyle einzuführen und dann durch Oxydation Euxanthon zu erhalten.

Einwirkung von Ammoniak auf Euxanthon.

Die Schwierigkeit, Euxanthon mit Zinkstaub zu reduciren, veranlasste uns, zu versuchen, den Sauerstoff successive durch vorhergehendes Ersetzen von Stickstoff zu eliminiren. Beim Erhitzen von Euxanthon mit concentrirtem Ammoniak auf 180—200° wurde dasselbe theilweise angegriffen; das erhaltene Produkt enthält neben unveränderter Substanz einen in Salzsäure löslichen Körper, derselbe wird aus der sauren Lösung durch Alkalien als amorphes, rothbraunes Pulver niedergeschlagen, welches über 300° schmilzt; dasselbe ist ein Derivat des Euxanthon, welches ein Atom Stickstoff enthält. Wir haben es bisher nicht in genügender Menge erhalten, um es genauer zu untersuchen, beabsichtigen aber, dasselbe zum Gegenstand weiterer Versuche zu machen.

Genf, Universitätslaboratorium.

338. C. Söller: Ueber einige Homologe des Desoxybenzoins und Benzophenons.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Im Anschluss an die Untersuchung von Herrn W. Mann über Methyl-desoxybenzoïn¹⁾ habe ich mit Hilfe desselben Verfahrens einige andere Homologe des Desoxybenzoins dargestellt. Im Folgenden theile ich kurz die wesentlichsten Resultate mit und werde später im Anschluss an die Arbeit des Herrn Mann die Details der Untersuchung in Liebig's Annalen veröffentlichen.

Aethyl-desoxybenzoïn, $C_6H_5 \cdot CH_2CO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$.

Das zur Darstellung dieses Körpers nöthige Aethylbenzol war durch Einwirkung von Chloräthyl und Chloraluminium auf siedendes

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1646.

Benzol und Fraktioniren des erhaltenen Produkts gewonnen worden. Die Benutzung der Reaktion der Herren Friedel und Craft gestattet zweifellos das Aethylbenzol leichter und bequemer zu erhalten wie die Anwendung von Brombenzol.

Aus Aethylbenzol, Chloraluminium und Phenyllessigsäurechlorid erhält man, der Synthese des Desoxybenzoins entsprechend, Aethyldesoxybenzoin. Letztes krystallisirt in kleinen Blättchen, welche bei 64° schmelzen, in kaltem Alkohol sehr schwer, in warmem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Dasselbe siedet unzersetzt und konnte die Dampfdichte im Schwefeldampf bestimmt werden.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	7.76.	8.03

Durch Oxydation wurde Terephtalsäure erhalten. Es gehört also das beschriebene Aethyldesoxybenzoin zu der Parareihe.

Durch Jodwasserstoff und Phosphor wurde bei $190--200^{\circ}$ Aethyldibenzyl (Paraethyldibenzyl) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ erhalten.

Dieser Kohlenwasserstoff ist flüssig, zeigt bläuliche Fluorescenz, siedet bei $293--295^{\circ}$.

Aus obigem Keton bildet sich durch Erhitzen mit alkoholischem Kalihydrat auf $150--160^{\circ}$ der entsprechende secundäre Alkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$.

Derselbe ist flüssig, siedet über 350° , scheint sich dabei etwas zu zersetzen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt er sich in Aethylstilben,



Dieser Kohlenwasserstoff krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei $89--90^{\circ}$ löst sich sehr leicht in Aether, Benzol und siedendem Alkohol.

Brom verwandelt das in Aether gelöste Aethyldesoxybenzoin in ein zwei Atome Brom enthaltendes Substitutionsderivat, $C_{16}H_{14}Br_2O$.

Dasselbe krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 113° und sind sehr schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. Das Brom wird vollständig durch eine Lösung von salpetersaurem Silber gefällt.

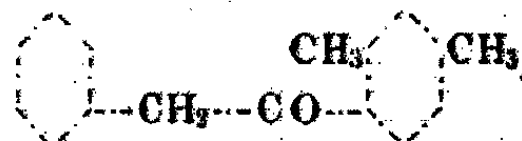
Dimethyldesoxybenzoin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_3$.

Metaxylol liefert beim Behandeln mit dem Chlorid der Phenyllessigsäure und Chloraluminium ein gelbes Oel, aus dem sich nach langem Stehen eine geringe Menge eines krystallisirenden Körpers ausscheidet. Derselbe schmilzt bei $92.5--93^{\circ}$, löst sich leicht in Aether und heissem Alkohol. Seine Zusammensetzung entspricht obiger Formel. Die Menge erlaubte nicht die Oxydation genau zu studiren.

Das Hauptprodukt bei der erwähnten Darstellung bleibt flüssig, destillirt unzersetzt über 350° und hat gleichfalls die Zusammensetzung eines Dimethyldesoxybenzoins. Durch Oxydation erhielt ich α -Xylidinsäure

$\left(\text{C}_6\text{H}_5 \begin{cases} \text{CH}_3 & 3 \\ \text{CO}_2\text{H} & 4 \\ \text{CO}_2\text{H} & 1 \end{cases} \right)$, woraus für das flüssige Keton sich folgende

Formel ergibt:



Ausser den obigen sich von der Phenyllessigsäure herleitenden Verbindungen habe ich noch die aus Aethylbenzol und Metaxylol bei Einwirkung von Chlorbenzoyl und Chloraluminium entstehenden Ketone dargestellt.

Aethylbenzophenon (Parabenzoylaethylbenzol),
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Dieser bisher nicht bekannte Keton ist flüssig, destillirt ohne Zersetzung über 300°, ist schwerer wie Wasser, ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich. Bei der Oxydation entsteht Parabenzoylbenzoësäure. Obiger Keton entspricht demnach vermuthlich dem von J. T. Walker beobachteten, aber nicht rein erhaltenen Oxydationsprodukt des Benzyläthylbenzols.

Durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor erhielt ich aus meinem Aethylbenzophenon einen flüssigen Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$, welcher jedenfalls mit dem von Walker aus Aethylbenzol und Benzylchlorid dargestellten identisch ist.

Dimethylbenzophenon (Benzoylmetaxylol),
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.

Dieser aus Metaxylol und Benzoylchlorid erhaltene Keton bildet gleichfalls eine über 350° siedende Flüssigkeit, welche schwerer wie Wasser ist. Durch Oxydation habe ich kein bestimmtes Produkt erhalten.

Durch Reduktion erhielt ich einen Kohlenwasserstoff, der gegen 290° siedet und dieselbe Zusammensetzung, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$, besitzt, wie das von Zincke aus Metaxylol und Benzylchlorid erhaltene Benzylmetaxylol.

Gen f, Universitätslaboratorium.

339. C. Graebe und W. Mann: Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzol.

(Eingegangen am 11. Juli.)

P. Griess erwähnt in seinen Abhandlungen über Diazobenzol die Einwirkung einer Lösung von Schwefelkalium auf Schwefelsäurediazobenzol, ohne aber die Natur des entstehenden Oels zu ermitteln. Um möglicherweise zu einer bequemen Darstellung von Schwefelphenyl und anderer Schwefelverbindungen zu gelangen, haben wir die betreffenden Versuche wiederholt. Wir haben die Lösungen des Diazobenzols in Salzsäure oder Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff (gasförmige oder wässrige Lösung) oder mit Schwefelammoniumlösung behandelt. Wir erhielten jedesmal zuerst röthlich gelbe Niederschläge, die sich oft explosionsartig selbst in der Flüssigkeit zersetzen. Vermuthlich sind dieselben als ein Sulfür des Diazobenzols zu betrachten. Man muss das Schwefelammonium oder den Schwefelwasserstoff vorsichtig zufügen und am besten die Lösung des Diazobenzolsalzes in einer geräumigen Schale mit hineingelegten Eisstücken abkühlen. Es tritt sonst die explosionsartige Wirkung ein. Der oben erwähnte Niederschlag zersetzt sich nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung und es sammelt sich am Boden der Schale ein gelbliches Oel. Die wässrige Flüssigkeit wurde mit Hilfe eines gut genüßten Filters getrennt, auf dem das Oel zurückblieb, dann wurde das Filter fein durchlöchert. Das Oel liess sich von beigemengtem Schwefel trennen. Dasselbe der Destillation unterworfen ging zum grössten Theil zwischen 285—310° über.

Aus dem Destillat, welches in der Hauptmenge flüssig blieb, schieden sich Krystalle aus, welche nach Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung und Eigenschaften des Diphenyldisulfids, $(C_6H_5)_2S_2$, besitzen. Der flüssige Theil bestand dem Siedepunkt nach aus Schwefelphenyl, dem noch Bisulfid beigemengt war. Da letzteres bei längerem Sieden in Schwefelphenyl übergeht, so wurde die Flüssigkeit ein bis zwei Stunden zum Kochen erhitzt, dann destillirt. Es wurde so reines bei 290—292° siedendes Schwefelphenyl erhalten. Bei unseren Versuchen konnten wir ebenso wenig, wie früher Griess die Bildung von Phenylmercaptan nachweisen.

Schwefelwasserstoff führt demnach das Diazobenzol wesentlich in Schwefelphenyl über; in geringer Menge entsteht gleichzeitig, wie erwähnt, Diphenyldisulfid. Beim Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol blieb eine geringe Menge eines Körpers zurück, der noch nicht bei 260° schmolz.

Die Gesamtausbeute an rohem Oel war eine gute. 35 g Anilin lieferten 31 g Rohprodukt. Es kann daher die Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder besser von Schwefelammonium auf eine saure Lösung von Diazobenzol zweckmässig zur Darstellung von Phenylsulfid benutzt werden. Das nach obigem Verfahren erhaltene Oel wird erst 2—3 Stunden an einem aufsteigenden Kühler zum Sieden erhitzt und dann destilliert.

Wir haben dieselben Versuche mit Toluidin wiederholt. Die Bildung der rothgelb gefärbten Verbindung auf Zusatz von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu der in Salzsäure gelösten Diazoverbindung und deren Zersetzung erfolgt in derselben Weise. Die Reinigung des entstehenden Körpers bot aber bisher Schwierigkeiten, die wir noch nicht überwunden haben.

Auch bei Versuchen mit α - und β -Naphthylamin entstehen neue krystallisierte Körper, doch sind dieselben noch zum Theil stickstoffhaltig.

Wir haben die Fortsetzung der Untersuchung auf den Winter verschoben, da im Sommer das Arbeiten mit dem betreffenden Körper des Geruchs wegen sehr unangenehm ist.

Genf, Universitätslaboratorium.

340. F. Herold¹⁾: Ueber einige Derivate des Orthoanisidins.

[Auszug aus der Inauguraldissertation. Freiburg 1881.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Platindoppelsalz des Orthoanisidins, $2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl} + \text{PtCl}_4$, entsteht durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid. Die Verbindung ist sehr unbeständig und muss, um rein erhalten zu werden, sofort abfiltrirt werden. Bleibt sie mit überschüssigem Platinchlorid einige Zeit in Lösung, so färbt sich der Niederschlag dunkel und es lässt sich durch Alkohol aus dem entstandenen Produkt ein Körper ausziehen, der sich mit violetter Farbe löst.

¹⁾ Hr. Herold hat verschiedene Derivate des Orthoanisidins dargestellt, ehe die Arbeit von Mühlhäuser (Ann. 207, 235) erschienen war. Dieselben (unter anderen die methylieren Anisidine) sind in den Archives des sciences phys. et naturelles Bd. V, 476, erwähnt. Ich nehme hier nur diejenigen That-sachen auf, die Mühlhäuser nicht erwähnt.

Graebe.

Acetylanisidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_3\text{Cl}$, hat Mühlhäuser durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anisidin dargestellt. Ich erhielt es durch dreistündiges Erhitzen von Orthoanisidin mit Eisessig am aufsteigenden Kühler. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser war es rein. Ich fand den Schmelzpunkt bei 84° ; Mühlhäuser giebt 78° an.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Anisidin¹⁾. Es wurden eine grössere Anzahl Versuche ausgeführt, um das Orthoanisidin in Guajacol oder Brenzcatechin überzuführen; doch wurden entweder schwarze, schmierige Massen erhalten oder Farbstoffbildung beobachtet.

Monochloranisidin.

Bei der Darstellung des Anisidins im Grossen durch Reduktion des Orthonitroanisols mit Zinn und Salzsäure, Entfernen des Zinns mit Zink und Destillation der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdämpfen, bleibt in dem schwerer flüchtigen, schwarzen Rückstand ein Körper zurück, den ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Glaser in Ludwigshafen verdanke.

Die betreffende Substanz lieferte durch Umkrystallisiren aus Ligroin und Alkohol einen Körper, der bei 52° schmilzt und unzersetzt bei 260° destillirt. Am besten lässt er sich gewinnen, wenn man das erwähnte, in der Technik erhaltene Nebenprodukt erst destillirt und dann aus Alkohol krystallisirt. Es bildet feine, weisse Nadeln oder Prismen; ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Die Analysen zeigen, dass der Körper Monochloranisidin ist.

	Berechnet	Gefunden
C	53.33	53.28 pCt.
H	5.07	5.27 "
Cl	22.54	22.62 "
N	8.88	9.08 "

Dampfdichte (nach V. Meyer).

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}\cdot\frac{\text{OCH}_3}{\text{NH}_2}$	
5.46	5.47

Obige Verbindung ist offenbar in derselben Weise entstanden, wie das gechlorte Orthotoluidin, welches Beilstein und Kuhlberg²⁾ als

¹⁾ Ich habe den Versuch noch öfters wiederholt und jedesmal den Geruch von Guajacol beobachtet; aber nur Spuren erhalten, so dass es mir nicht gelang, analytisch die Bildung von Guajacol zu beweisen. Graebe.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 81.

Nebenprodukt bei der Reduktion von Orthonitrotoluol mit Zinn und Salzsäure erhielten.

Salze des Chlororthoanisidins.

Chlorhydrat, $C_6H_3Cl(OCH_3)NH_2 \cdot HCl$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, die anfangs farblos sind, aber sich bald schwach grünlich färben. Es ist in Aether sehr wenig, leichter in Alkohol und sehr reichlich in Wasser löslich.

Das Platindoppelsalz, $2C_6H_3Cl(OCH_3)NH_2 \cdot HCl + PtCl_4$, bildet ein in gelben Nadeln krystallisirendes, in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, und schwer in Aether lösliches Salz.

Das Pikrat, $C_6H_3Cl(OCH_3)NH_2 + C_6H_2(NH_2)_3OH$, ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt in grünlich gelben Nadeln und schmilzt gegen 200° unter Zersetzung.

Acetylchlororthoanisidin wurde aus Essigsäureanhydrid und Chloranisidin dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, welche bei 150° schmelzen und bei 326° destilliren.

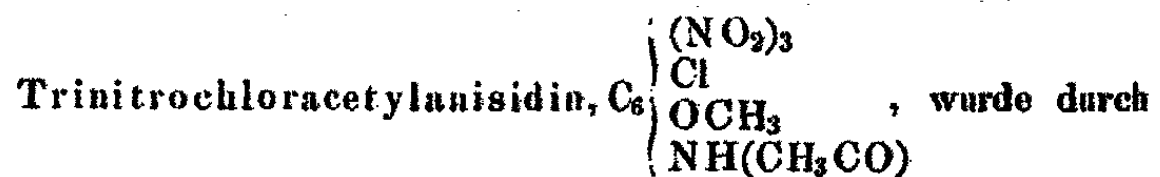
Die Analyse entspricht der Formel:



Durch Nitriren wurden aus der Acetylverbindung folgende Verbindungen erhalten.

Mononitro-Acetylchloranisidin entsteht bei vorsichtigem Zufügen von rauchender Salpetersäure zu der in einem grossen Ueberschuss von Eisessig gelösten Acetylverbindung. Sie bildet hellgelbe Nadeln, schmilzt bei 185° , ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

Binitro-Acetylchloranisidin wurde durch Eintragen der gepulverten Acetylverbindung in rauchende Salpetersäure erhalten. Die Flüssigkeit erwärmte sich etwas. Die rothgefärbte Flüssigkeit wird sofort in kaltes Wasser gegossen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden braungelbe, bei 165° schmelzende Nadeln erhalten, deren Analyse der Formel einer Binitroverbindung entsprechen. Blich obige Lösung in rauchender Salpetersäure einige Zeit stehen, so war dem Dinitrokörper ein Trinitroderivat beigemengt.



Auflösen der Acetylverbindung in rauchender Salpetersäure und Erwärmen der Lösung während kurzer Zeit auf dem Wasserbade erhalten.

Sie bildet orangegelbe Nadeln, schmilzt bei 198° und ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich.

Sulfoharnstoff des Chlororthoanisidin,



wurde durch Erhitzen des Chloranisidins mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol während 5 Stunden im Wasserbad erhalten. Er bildet glänzende, weisse Nadeln, schmilzt bei 152.5°, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

Chloranisidin und salpetrige Säure lieferten in alkoholischer Lösung ein Oel, welches bei 190—193° siedet und vermuthlich das entsprechende Chloranisole ist. Da die Chloranisole noch unvollständig bekannt sind, so konnte ich die relative Stellung von Chlor und Sauerstoff im Chloranisidin nicht durch Vergleich der Eigenschaften ermitteln.

Genf, Universitätslaboratorium.

341. F. Krafft: Ueber neunzehn höhere Normalparaffine $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ und ein einfaches Volumengesetz für den tropfbar flüssigen Zustand. I.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Eine Reihe ebenso leichter als ergiebiger Versuche, welche von mir mit den früher trotz ihrer hervorragenden Bedeutung viel zu wenig gekannten höheren Fettsäuren angestellt wurden, bildeten wohl das lohnendste Ergebniss meiner bisherigen Nachforschungen auf diesem Gebiete¹⁾. Die nachstehenden Resultate von dessen fortgesetzter Bearbeitung liefern einen ersten Beleg für den damals beigefügten Schlussatz: es werde auf Grund der genannten Vorarbeiten die Untersuchung der grossen homologen Reihe mit ihren wichtigeren Derivaten zu einer umfassenden Ausführung gebracht werden können.

Unter den Gliedern einer heterologen Gruppe beansprucht durchweg der Kohlenwasserstoff ein ganz besonderes Interesse: daher ist es selbst da, wo ein solcher Körper sich nicht in ergiebigen Vorkommnissen als Ausgangsmaterial zur Bereitung seiner Abkömmlinge in bequemer Weise darbietet — man also für derartige Zwecke dem verwandten Alkohol oder der Säure den Vorzug geben muss — von Werth über Mittel zu verfügen, die ohne erhebliche Mühe zu beträchtlichen Mengen des Hydrocarburs gelangen lassen. Für die höheren

¹⁾ Diese Berichte XII, 1664, 1668; ferner X, 2034; XI, 1412, 1414, 2218; XIII, 1418.

Homologen des Methans, die sogenannten Paraffine, blieb diese Forderung, obwohl man ein massenhaftes Auftreten solcher Körper in gewissen Mineralöl- und Paraffinsorten seit lange annimmt, oberhalb des achten Gliedes der Reihe bis jetzt ein thatsächlich offenes, freilich auch im Hinblick auf die zu erwartenden Schwierigkeiten nur selten in Angriff genommenes Problem. Dessen sichere Lösung schien nach den Anfangs erwähnten Untersuchungen nicht nur dringend geboten, sondern wurde auch ganz wesentlich durch dieselben vorbereitet. Wenn sich daher an einen weiterhin erstatteten Bericht über die aus den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ leicht erhältlichen Aldehyde $C_nH_{2n}O$ mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen die Absicht anknüpfte, aus diesen selbst in solcher Höhe noch sehr reaktionsfähigen Substanzen die correspondirenden Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ zu gewinnen, so war damit namentlich auch die successive, vollständige Reduktion der höheren Glieder der Ameisensäurereihe durch diese Aldehyde und deren Alkohole hindurch bis zu den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} in Aussicht genommen. Es hat sich inzwischen, wie sogleich angegeben werden soll, in erfreulicher Weise gezeigt, dass es eines derartigen Weges nicht einmal bedarf, um zu dem erwünschten Ziele zu gelangen.

Bei einer früher beschriebenen Darstellung der Undecylsäure vermittelst Reduktion der Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ wurde die Ausbeute nach den gerade vorliegenden Resultaten auf ca. 70 pCt. angegeben. Länger fortgesetztes Erhitzen mit Jodwasserstofflösung und Phosphor auf 220—240° vergrößert dieselbe keineswegs, wie spätere Versuche, veranlasst durch ein anfänglich bei Seite gestelltes sehr flüchtiges Nebenprodukt, ergaben. Es trat vielmehr ziemlich rasch ein Punkt ein, wo die gesammte, anfangs so reichlich gebildete Fettsäure wieder verschwunden war, und das Ergebniss bestand nun in einer mit Wasserdämpfen, übrigens auch für sich leicht übergehenden Flüssigkeit, neben einer anderen kaum flüchtigen, anscheinend mitunter complexen Substanz: also aus zwei Produkten, deren jedes für sich ziemlich genau der Hälfte der verarbeiteten Undecylensäure entsprechen mochte. Der Siedepunkt des specifisch leichten Liquidums, welches in erster Linie die Aufmerksamkeit fesselte, stellte sich alsbald auf 193—195° (unter gewöhnlichem Druck) ein, und schon die oberflächliche Untersuchung der Substanz ergab das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffes, wie man solches in der Fettreihe bei Anwendung von Jodwasserstofflösung für sich allein, wegen der secundären Einwirkung des in hoher Temperatur freiwerdenden Jods stets nur mit sehr unbefriedigendem Ergebnisse beobachtet hat.

Die oben erörterte Sachlage führte dazu, alsbald dieses Resultat an den ja vollzählig disponibeln höheren Homologen der Ameisensäure zu verwerthen, wo von vornherein ein womöglich noch glatterer Verlauf der Reaktion als bei einer ungesättigten Substanz, wie es die

Undecylensäure ist, und somit ein direkt sehr reines Produkt zu erwarten stand. In der That blieb der Erfolg, sobald empirisch die vortheilhafteste Erhitzungsweise ausgemittelt worden war, bei der Reduktion der Säuren von der Nonylsäure bis zur Stearinsäure hinauf durchweg derselbe, indem stets der mit dem Ausgangsmaterial gleich viel Kohlenstoffatome enthaltende Kohlenwasserstoff in grosser Reinheit resultirte. Bei dieser Sachlage, und besonders weil sich bald in den früher von mir beschriebenen Ketonen (und Aldehyden) noch dankbarere Reduktionsmaterialien als die Fettsäuren boten, erschien es statthaft, zuvörderst vom Studium des genannten Reagens selbst, welches ich übrigens schon bei der Darstellung der Undecylsäure als ein ziemlich complicirtes erkannt hatte (wenn dort die geschlossenen Röhren nach kurzer Erhitzungsdauer wieder aus dem Luftbad entfernt wurden, bemerkte man stets Jodphosphor und Jodphosphonium) sowie von einer Zergliederung der Reaktion in ihre verschiedenen Phasen abzusehen. Mittlerweile wurde auch von anderer Seite wiederum auf die eigenthümliche Wechselwirkung zwischen Phosphor und Jodwasserstofflösung hingewiesen (diese Berichte XIII, 2410). Wie der gewöhnliche Phosphor verhält sich bei ca. 200° auch der rothe.

Da während der Arbeit immer wieder die gleichen Bedingungen und Vorsichtsmassregeln beobachtet wurden, ist es das einfachste, die kurze Angabe derselben einer Aufzählung der Resultate voranzustellen. Man beschickt die starkwandige Einschmelzröhre aus strengflüssigem Glase mit (2—4 g) der zu reducirenden Fettsäure, 3—4 Gewichtstheilen Jodwasserstofflösung von 1.7 specifischem Gewicht, sowie 0.3 bis 0.4 Gewichtstheilen rothem Phosphor und erhitzt nach dem Zerschmelzen zunächst 3—5 Stunden auf 210—240°, jedoch nicht so hoch oder so lange, dass, wenigstens bei den vorgenannten für Beendigung des Processes ungenügenden Verhältnissen, merkliche Jodmengen frei werden und zersetzend wirken können. Dieses Erhitzen wiederholt man, ohne obige Zeitdauer und Temperaturhöhe wesentlich zu überschreiten, noch zwei- bis dreimal, wobei man zwischenein jedes Mal behutsam öffnet, um den Phosphor zu erneuern und (hiermit etwa vor der dritten Erhitzung beginnend) auch eine geringe, ungefähr gleiche Quantität Wasser zur nachherigen Zersetzung der Phosphorverbindungen (unter Regeneration von Jodwasserstoff) aus einer Bürette zufließen zu lassen.

Wenn man von der Nonylsäure aufwärts steigend die Fettsäuren in dieser Weise verarbeitet hat, sieht man nach hinlänglicher Erhitzung häufig drei verschiedenfarbige, scharf von einander abgegrenzte Schichten: zu unterst die concentrirte Lösung des mehr oder weniger zersetzten Reduktionsgemisches, darüber eine dunkle, übrigens schon mit Wasser sich entfärbende Schicht und obenauf das völlig farblose Hydrocarbür, welches sich nach Wasserzusatz von der mittleren, specifisch schwereren

Neubildung scharf trennt und durch ein langes, heberförmiges Capillarrohr oder eine geeignete Pipette direkt abgehoben werden kann. Die beiden soeben angedeuteten, sich indessen nicht immer freiwillig von einander scheidenden Produkte treten stets, wenn eine höhere, freie Fettsäure in der geschilderten Weise behandelt wird, so regelmässig und mit so constantem Gewichtsverhältniss auf, dass man vorbehaltlich eingehenderen Studiums nicht umhin kann, anzunehmen: es beruhe die Bildung von nur so viel Kohlenwasserstoff, als gerade der Hälfte des Ausgangsmaterials entspricht, auf einem eigenthümlichen Mechanismus der Reaktion. Sei es nun, dass das flüssige Hydrocarbür sich von seinem Nebenprodukte getrennt hat und direkt abgehoben werden konnte oder nicht: man beseitigt zunächst die anorganischen Beimengungen durch Waschen mit Wasser. Weiter nach oben in der homologen Reihe, wo stets feste, krystallinische Gemenge entstehen, erhitzt man mit Wasser bis zum Schmelzen der schliesslich aufschwimmenden Kohlenstoffverbindungen. Behufs bequemen Abpipettirens lässt man die Flüssigkeiten durch Wasserzusatz immer bis in den engen Hals der Gefässe steigen, während man da, wo feste Produkte sich bilden, die weitere Manipulation durch Aufnehmen derselben in Aether erleichtern kann. Aus dem vorgereinigten Reaktionsprodukt destillirt man das Hydrocarbür mit Wasserdämpfen über, oder man rektificirt es für sich unter Anwendung genügend verminderten Druckes und aus einem passenden Bade, wodurch man der Bildung selbst von Spuren secundärer Produkte auf alle Fälle noch am sichersten ausweicht. Der so erhaltene, in der Regel auch schon ohne Weiteres reine Kohlenwasserstoff wird noch einer Behandlung mit erwärmter concentrirter Kalilauge und zuletzt einer, ausnahmsweise zwei oder drei langsam geleiteten Rektifikationen (im luftverdünnten Raume) unterworfen, womit die Darstellung abschliesst. Die festen Kohlenwasserstoffe der zu beschreibenden Folge wurden meistens noch aus Alkohol, Aetheralkohol oder Aether umkrystallisirt, dadurch aber Schmelzpunkt und andere Eigenschaften kaum mehr alterirt, was für die Zuverlässigkeit der entsprechenden Beobachtungen mit den flüssigen, lediglich durch Rektifikation gereinigten Gliedern der Reihe von Bedeutung ist.

Neben den freien Fettsäuren und mit womöglich noch günstigerem Ergebnisse wurden gleich beim Beginn der Untersuchung die durch trockene Destillation ihrer Barytsalze mit Acetat entstehenden Ketone $C_nH_{2n}O$ in den Kreis der Versuche gezogen. Eliminirt man — und dies scheint unerlässlich zu sein — aus solchen Körpern zuvörderst den Sauerstoff durch überschüssiges PCl_5 unter allmählichem Erwärmen im Oelbade bis auf schliesslich $190-200^\circ$, unterbricht das Erhitzen, nachdem der nicht verbrauchte Chlorphosphor theilweise überdestillirt ist und gerade bevor die Masse durch Zersetzung sich schwärzt, wäscht mit Wasser u. s. f. — dann ist die Reduktion der

solchermassen gebildeten gechlorten Kohlenwasserstoffe, deren intermediäre Reinigung und Isolirung völlig zwecklos erscheint, durch die eben so durchgreifend als glatt wirkende Jodwasserstoffphosphormischung eine sehr leichte und mit quantitativem Erfolg ausführbare Operation. Die Reduktion erfordert hier eine geringere Wasserstoffzufuhr als im vorerwähnten Falle, und deshalb können schon grössere Substanzmengen auf einmal verarbeitet werden. Das ausschliessliche Produkt ist reiner Kohlenwasserstoff und zur Beseitigung seltener öligler Verunreinigungen genügt eine Krystallisation aus Aetherweingeist. Man versäumte indessen auch hier nie, den Kohlenwasserstoff mit concentrirter Kalilauge zu erwärmen und rektifizierte dann noch einmal unter vermindertem Druck.

Dergestalt konnte nun, unter stetiger Ausnutzung der bei der Arbeit wachsenden Erfahrungen, in verhältnissmässig kurzer Frist eine homologe Reihe nachweislich normaler Kohlenwasserstoffe gewonnen werden, die in ihrem unteren Theile von C_9H_{20} bis zu $C_{24}H_{50}$ ganz vollständig ist; nach oben, bis zum fünfunddreissigsten Gliede, greife ich für diese Mittheilung einige Repräsentanten heraus, die laut Beschreibung sehr leicht rein zu erhalten sind und aus deren Eigenschaften sich durch einfache Interpolation mit voller Sicherheit diejenigen der noch fehlenden Zwischenstufen der Paraffinreihe ableiten lassen.

Während es bekanntlich für die acht ersten normalen Glieder der Sumpfgasreihe nicht an theoretisch und praktisch mehr oder weniger werthbaren Bildungsweisen und Vorkommnissen fehlt, sind unsere Kenntnisse über die höheren Glieder dieser Reihe selbst in den vereinzelt Fällen, wo immerhin dankenswerthe Angaben vorliegen, ganz fragmentarischer Natur und ungeeignet, weiteren Untersuchungen als Grundlage zu dienen. Die vorliegende Arbeit beginnt demgemäss mit der Darstellung und kurzen Charakterisirung des normalen Nonans. Zu dessen Bereitung wurde Normalnonylsäure verwendet. Als zugänglichste und ergiebigste Quelle dieser letzteren darf man wohl die Kalischmelze der Undecylensäure (diese Berichte X, 2035 und XI, 1413) betrachten, eine Operation, die deshalb hier etwas genauer beschrieben werden soll. Man giebt auf 1 Gewichtstheil Undecylensäure 3—4 Theile Kalihydrat mit wenig Wasser in einen eisernen Kessel und erhitzt das sich lösende Gemenge unter stetigem Umrühren. Sobald kein Wasserdampf mehr entweicht, kommt die bei höherer Temperatur schmelzende Masse in gleichmässigen Fluss und entwickelt 2—3 Stunden beträchtliche Mengen Wasserstoff. Man löst zuletzt die erkaltende Schmelze in Wasser, filtrirt, zersetzt durch Erwärmen mit Salzsäure und wäscht das abgeschiedene Oel mit Wasser. Die Rektifikation der Rohsäure im luftverdünnten Raume liefert rasch, beson-

ders bei Beseitigung der ersten feuchten und tiefer schmelzenden Antheile und deren nochmaliger Fraktionirung für sich, sowie schliesslichem Auspressen bei tiefer Temperatur ein ganz reines Präparat. Unter einem Druck von 100 mm liegt der Siedepunkt der bei 12.5° schmelzenden Normalnonylsäure bei 186°, unter einem solchen von 760 mm bei 253—254° (corrigirt), doch ist diese Temperatur bereits der Reinheit des Präparates nachtheilig. Verglichen mit Wasser von 4° war das Gewicht der Flüssigkeit (einer grösseren Darstellung entnommen) $d_{12.5} = 0.9109$; $d_{17.5} = 0.9068$; $d_{22.3} = 0.8433$. — Bei Anwendung des oben einlässlich beschriebenen Reduktionsverfahrens auf die Nonylsäure erhält man unter Voraussetzung sorgfältiger Arbeit aus 24 g Säure reichlich 9 g Kohlenwasserstoff, eine Quantität, welche in der That einer theoretischen Ausbeute von 50 pCt. gleichkommt. Das zweite Produkt beeinträchtigt in Folge seiner Schwerflüchtigkeit wie seiner salzbildenden Eigenschaften die Reindarstellung des normalen Nonans, C_9H_{20} , nicht im Allergeringsten und wurde daher, nach Feststellung seiner Unschädlichkeit in diesem Sinne, hier und in den weiteren Fällen der Reduktion höherer Fettsäuren vorläufig einfach bei Seite gestellt. Die Analyse des gereinigten Kohlenwasserstoffes führt zur procentischen Zusammensetzung eines Gliedes der Sumpfgasreihe, mit 84.41 pCt. Kohlenstoff und 15.81 pCt. Wasserstoff gegenüber den sich für die Formel C_9H_{20} berechnenden 84.375 pCt. Kohlenstoff und 15.625 pCt. Wasserstoff ($H = 1$, $C = 12$). Kühlt man dies Nonan, im Capillarröhrchen eingeschmolzen, durch schweflige Säure ab, die man anfänglich unter 10 mm rasch verdunsten lässt, so erstarrt es sofort grosskrystallinisch und schmilzt dann wieder bei $-51^\circ C$. Auf Vorsichtsmassregeln, die zur Feststellung so tiefer Schmelzpunkte sehr geeignet sind und auch in einigen der weiteren Fälle benutzt werden, komme ich sogleich zurück. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist die Flüchtigkeit des Hydrocarburs, das einen fast indifferenten, öligen Geschmack und einen milden, süsslichen, für die Reinheit sehr charakteristischen Geruch besitzt, ziemlich beträchtlich, und mit Wasserdämpfen sehr bedeutend. Unter einem Druck von 11 mm liegt der Siedepunkt des Nonans bei $39.5^\circ C$, unter 15 mm bei 44.5° , unter 30 mm bei 59° , unter 50 mm bei 70° , unter 100 mm bei 86° , unter 760 mm bei 149.5° . In einem Pyknometer, welches bei 0° bis zur Marke 3.2172 ccm, bei 100° ebenso 3.2240 ccm fasste, ergab sich das specifische Gewicht, bezogen auf Wasser von 4° , bei verschiedenen Temperaturen wie folgt: $d_0 = 0.7330$; $d_{13.5} = 0.7228$; $d_{15} = 0.7217$; $d_{20} = 0.7177$; $d_{29.1} = 0.6541$.

Siedepunkte unter Minderdrucken — besonders derjenige unter einem Druck von 100 mm Quecksilber, in dessen Höhe, wie schon einmal gelegentlich erwähnt wurde, geringfügige Schwankungen weit weniger auf den Stand des Thermometers influiren, als bei sehr kleinen

Pressionen und unter welchem ausserdem das im letzteren Falle bereits ganz besondere Vorsicht zu seiner Vermeidung erfordernde Stossen siedender Flüssigkeiten kaum jemals auftritt, der aber zur vollständigen Schonung vieler Körper bereits tief genug liegt — finden sich im Verlauf dieser wie der bereits veröffentlichten Arbeiten häufig wiedererwähnt und sind für verschiedene Zwecke von Interesse. Ich bemerke deshalb, dass ich mich schon seit längerer Zeit einer ebenso einfachen als brauchbaren Vorrichtung bediene, um solche geringen Pressionen stets wieder bis auf mindestens 0.1—0.5 mm genau im Apparat herstellen zu können. Zu dem Behuf schaltet man an passender Stelle zwischen Recipienten, Destillationsapparat u. s. w. und die Luftpumpe eine starkwandige Flasche ein, welche bei genügender Grösse zugleich den Gang etwa einmal ausnahmsweise unregelmässig arbeitender Luftpumpen nahezu vollkommen regulirt, die also, wenn man will, als »Vacuumreservoir« fungirt. Communicirt nun dieser Raum mit der Atmosphäre (resp. einem Wasserstoff- oder Kohlen säuregasometer) vermittelt einer Röhre, in der sich zwei gut eingeschliffene Hähne befinden und die ausserdem noch in eine feine Oeffnung endigen kann, so vermag man mit sehr geringer Uebung durch combinirte Stellung dieser beiden Hähne den Stand des Manometers auf jeden beliebigen Punkt zu fixiren. Die Manipulationen werden noch erleichtert, wenn man schon die Luftpumpe z. B. durch Aenderung des Wasserabflusses annähernd so arbeiten lassen kann, dass sie nur wenige Centimeter (resp. Millimeter bei sehr geringen Drucken) mehr als gerade gewünscht wird, evacuirt. Um eine solche genaue Druckeinstellung auszuführen, öffnet man, nachdem zunächst mehr als genügend ausgepumpt worden ist, den einen der beiden Hähne vollständig und hierauf den andern so weit, dass ein langsamer Gasstrom eintritt, wodurch das Quecksilber des Manometers stetig fällt und unter den gewollten Stand zu sinken droht. Ehe dies jedoch geschieht, verringert man durch partielles Schliessen des ganz geöffneten Hahns den Gasstrom wiederum so viel als nöthig ist, um das Sinken der Quecksilbersäule immer langsamer werden zu lassen, und schliesslich genau beim gewünschten Punkte zu sistiren. Hierbei bildet sich zwischen den beiden Hähnen ein Raum von intermediärer Gasverdünnung, so dass also der eine Hahn nur als approximativer, der andere als ergänzender feiner Regulator wirkt. — Noch bequemer fast und das allereinfachste ist es, ein starkwandiges Kautschukrohr vermittelt eines oder zweier Quetschhähne (mit Schraube) zu sperrren: durch Einstellung der Quetschhähne ist man, wie oben, leicht und sicher im Stande, Luft- oder Gasströme von beliebiger Stärke in den evacuirten Apparat zur Regulirung des Druckes eintreten zu lassen. — Genauere Ablesungen wiesen bei derartigen Arrangements selbst nach mehreren Stunden keine merkliche Aenderung des Mano-

meterstandes nach, solange keine beträchtlichen Schwankungen im äusseren Druck, der Leistungsfähigkeit der Pumpe oder der Tension der überdestillirenden Dämpfe stattfanden: in solchen Fällen kann man jedoch leicht durch geringe Aenderung der Hahnstellung corrigiren. Wie Versuche mit ganz heterogenen, namentlich hochsiedenden Substanzen zeigten, kann man so unschwer die den verschiedensten Pressionen unterhalb des Atmosphärendrucks entsprechenden Siedetemperaturen ablesen. Wenn man in einem geeigneten Siedeapparat unter Rückfluss arbeitet, bedarf es nur kleiner Substanzmengen um eine beliebige Beobachtungsreihe zu erhalten, wobei man zweckmässig jedesmal mit den geringsten Drucken beginnt und die Regulirhähne successive weiter öffnet. Unter diesen Umständen hat eine Siedepunktsbestimmung bei beliebigem, aber genau angegebenem Druck für die Identification u. s. w. zweier Körper denselben Werth, wie eine unter 760 mm ausgeführte, für welche es übrigens gewöhnlich ebenfalls einer oder der anderen der hierfür vorgeschlagenen Correktionseinrichtungen bedarf.

Noch muss ich hier einer der Anwendungen, welche man der vorstehend zwar nur in ihrer einfachsten, aber doch schon recht verwerthbaren Form beschriebenen Methode der stetigen Druckregulirung geben kann, kurz erwähnen. Es wird dadurch möglich, tiefliegende Schmelzpunkte bis zunächst -60° und voraussichtlich auch noch bei weit tieferen Temperaturen bequem festzustellen. Man setzt in die eine Durchbohrung des Stopfens eines starkwandigen, 3—6 cm weiten, 15—30 cm hohen Cylinders, dessen Boden in einer kugelförmigen Erweiterung besteht, ein Weingeistthermometer mit aus Gefäss gehetztem zugeschmolzenem Capillarröhrchen, welches die auf ihren tiefen Schmelzpunkt zu prüfende Substanz birgt, und in eine zweite Durchbohrung ein weites gebogenes Glasrohr. Dieses communicirt zunächst mit dem oben beschriebenen Druckregulator und letzterer mit einer Pumpe. Beim Gebrauch giebt man in den Cylinder einige Cubikcentimeter flüssige, schweflige Säure, in welche dann die Thermometerkugel eintaucht, und evacuirt nun mit der gut schöpfenden Luftpumpe, deren Wirkung man durch langsames Schliessen der Regulirhähne allmählich steigert, um die immer weniger verdampfende schweflige Säure sich ohne anfängliches Ueberschleudern stark abkühlen zu lassen. Darauf sinkt selbst im warmen Zimmer das Thermometer rasch auf -40 bis -50° und darunter. Eventuell erstarrt die Flüssigkeit im Capillarröhrchen sofort krystallinisch. Um die Bildung eines in feuchter Luft bald durch Beschlag der Cylinderkugel sich bildenden äusseren Eisanspanzers zu vermeiden und die Substanz im Röhrchen ungehindert beobachten zu können, befestigt man den Cylinder mit Hülfe eines grossen durchbohrten Stopfens in einen entsprechend weiteren Stehcylinder, so dass er in diesem frei schwebt und giebt in den ab-

geschlossenen Zwischenraum einige Tropfen Alkohol. — Hört man mit Auspumpen nach dem Erstarren der Substanz sogleich vollständig auf, dann steigt die Temperatur der schwefligen Säure viel zu rasch, als dass beim schlechten Wärmeleitungsvermögen organischer Substanzen an eine nur annähernd genaue Beobachtung ihres Verflüssigungspunktes zu denken wäre. Man kann dagegen sehr bequem eine genaue Schmelzpunktsbeobachtung ausführen, wenn man durch nur allmähliches Öffnen der Regulirhähne den Druck im Apparat und somit auch Siedepunkt und Temperatur der schwefligen Säure nach und nach steigen lässt. Ohne besondere Vorsicht vermag man dergestalt durch passende Hahnstellung nicht nur die Temperatur minutenlang in der gleichen Tiefe, z. B. genau bei -50° oder -25° , zu halten, sondern auch während desselben Versuchs durch beliebiges oft wiederholtes Fallen- und Steigenlassen der Verdampfungstemperatur des Abkühlungsmittels mehrere Controllen der ersten Ablesung, ebenso auch einige Schmelzpunktsbestimmungen nebeneinander auszuführen. Die Ablesung des Thermometers wird fast noch sicherer, wenn man dasselbe nicht unmittelbar in die schweflige Säure eintauchen lässt, sondern zunächst in eine nur theilweise mit Alkohol gefüllte Glasröhre einsetzt. Noch grössere Temperaturintervalle hat man zur Verfügung, wenn man die schweflige Säure durch andere Abkühlungsmittel ersetzt.

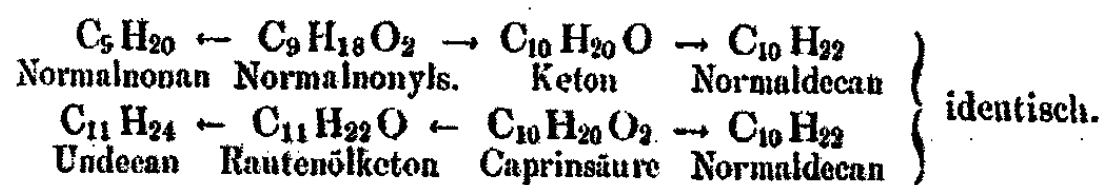
Ein Homologes des Methans mit zehn Kohlenstoffatomen wurde in einem ersten Falle aus Normalnonylsäure dargestellt. Die trockene Destillation eines gut zusammengeriebenen Gemenges von nonylsaurem und essigsaurem Baryt führt, und zwar besonders glatt im luftverdünnten Raume, zu einem bei ca. 3.5° schmelzenden, unter einem Druck von 100 mm bei 142° , unter normalem Barometerstand bei 211° siedenden Keton, $C_{10}H_{20}O$. Die Verbrennung dieses Ketons ergab 76.6 pCt. Kohlenstoff und 13.09 pCt. Wasserstoff, während der obigen Formel 76.9 pCt. Kohlenstoff und 12.8 pCt. Wasserstoff entsprechen. Das specifische Gewicht der völlig farblosen, apfelsinenähnlich riechenden Flüssigkeit war $d_{3.5} = 0.8379$; $d_{20} = 0.8247$. Lässt man auf dies Aceton zuerst Phosphorpentachlorid, unter schliesslichem Erwärmen des Oelbades bis zur bei etwa 200° eben beginnenden Bräunung der Substanz einwirken und reducirt dann das mit Wasser gewaschene Produkt durch Einschliessen und Erhitzen mit Jodwasserstoffphosphormischung, so erhält man sogleich völlig reines, normales Decan, $C_{10}H_{22}$. Gefunden 84.46 pCt. Kohlenstoff und 15.54 pCt. Wasserstoff; die Formel verlangt 84.51 pCt. Kohlenstoff und 15.49 pCt. Wasserstoff. Unmittelbar unterhalb des Schmelzpunktes $-32^{\circ}C$. (am Quecksilberthermometer; ein Weingeistthermometer zeigte -30°) erstarrt es krystallinisch und siedet unter 100 mm Bar. bei 107° , unter 760 mm bei 173° . Das specifische Gewicht dieses Decans war 0.7456 bei 0° .

Etwas weniger leicht, obwohl mit derselben Sicherheit wie das Keton lässt sich auch die Caprinsäure in den zugehörigen Kohlenwasserstoff überführen. Als ein aus Fuselöl herstammendes käufliches Präparat vermittelt Rektifikation — unter 100 mm siedet die Caprinsäure bei 200° ; unter 760 mm bei $268 - 269^{\circ}$ nicht ohne merkliche Alteration — Auspressen und Umkrystallisieren aus schwachem Weingeist bei tiefer Temperatur gereinigt wurde, stieg die Schmelztemperatur alsbald auf $31.3 - 31.4^{\circ}$. Demnach sind die bisherigen zwischen 27 und 30° schwankenden Schmelzpunktsangaben für diese Säure sämtlich etwas zu tief gegriffen. Das bei der Reduktion der Caprinsäure oder Decylsäure entstehende Decan (die Verbrennung ergab 84.51 pCt. Kohlenstoff und 15.68 pCt. Wasserstoff; für $C_{10}H_{22}$ berechnet 84.51 pCt. Kohlenstoff und 15.49 pCt. Wasserstoff) ist identisch mit dem normalen aus dem Keton, $C_{10}H_{20}O$. Wie dieses in ein Capillarrohr eingeschlossen und an dieselbe Thermometerkugel befestigt, schmolz es ebenfalls fast genau bei -32° , während der Siedepunkt unter 100 mm bei 107° , unter 760 mm bei 173° lag. Unter 11 mm siedete es bei 57° , unter 15 mm bei 63° , unter 30 mm bei 78.5° und unter 50 mm bei 90° . Auch durch das spezifische Gewicht wird diese Identität erhärtet: $d_0 = 0.7452$; $d_{15} = 0.7342$; $d_{20} = 0.7304$; $d_{23.3} = 0.6690$. Im Uebrigen ist das Decan dem Nonan sehr ähnlich.

Nach Vergleichung der obigen Angaben mit denen anderer Chemiker scheint es, dass man den normalen Nonyl-, vielleicht auch den Decylwasserstoff schon in Händen hatte, obwohl nur auf Grund unsicherer oder zeitraubender Verfahren. Thorpe und Young gelang die fast vollständige Isolierung eines Nonans aus seiner Mischung mit zahlreichen anderen Hydrocarburen, wie solche durch starke Erhitzung eines Kohlenschieferparaffins von unbekannter Zusammensetzung erzeugt worden war (diese Berichte V, 556; Ann. Chem. Pharm. 165, 1). Angegebener Siedepunkt $147 - 148^{\circ}$; $d_{13.5} = 0.7279$ (bezogen auf Wasser von 13.5° ; für das obige, bei 149.5° siedende Präparat aus Nonylsäure wurde entsprechend 0.7233 beobachtet). Ein von denselben daneben beschriebenes Decetylhydrür siedet dagegen schon bei $166 - 168^{\circ}$; $d_{13.5} = 0.7394$ (entsprechend für Normaldecan beobachtet 0.7357, dagegen der Siedepunkt 173°); dort lag also jedenfalls kein reines Normaldecan vor. Ich bemerke dazu schon jetzt, dass die Annahme einer constanten Siedepunktsdifferenz von 19° für die normalen Glieder der Sumpfgasreihe — eine Annahme (siehe namentlich diese Berichte IV, 395), welche sowohl die genannten, wie auch andere Chemiker bei ihren Arbeiten berücksichtigten, in Wirklichkeit nicht zutrifft (s. weiter unten bei Dodecan u. s. w.). — Jacobsen (Ann. Chem. Pharm. 184, 201) erhielt ein Decan aus Theercumol mit dem genügend übereinstimmenden Siedepunkt $170 - 171^{\circ}$, aber dem sehr bedeutend höheren specifischen Gewichte $d_{15} = 0.7562$.

Ein geeignetes Material zur Darstellung reinen Undecans, $C_{11}H_{24}$, über welches bisher eine irgendwie brauchbare Angabe fehlte, ist das Keton, $C_{11}H_{22}O$, des Rautenöls, welches man bekanntlich aus dem Rohmaterial durch wiederholtes Fraktionieren und scharfes Auspressen bei genügender Kälte rein erhalten kann. Durch successive Anwendung des lebhaft einwirkenden Phosphorpentachlorids und der Jodwasserstoffphosphormischung wird dieses Keton leicht und glatt reducirt. Zur Reinigung des mit Wasser und Kalilauge gewaschenen Produktes ist eine Rectification kaum mehr erforderlich, da schon bei der ersten Destillation das Thermometer stationär bleibt. Der Schmelzpunkt des Undecans liegt bei $-26.5^{\circ}C$. Unter 11 mm liegt der Siedepunkt bei 74° , unter 15 mm bei 81° , unter 30 mm bei 96.5° , unter 50 mm bei 108.5° , unter 100 mm bei 127° , unter 760 mm bei 194.5° . Die Reinheit des Präparats wurde durch eine Verbrennung controlirt; gefunden wurden 84.58 pCt. Kohlenstoff und 15.52 pCt. Wasserstoff, berechnet für $C_{11}H_{24}$ 84.615 pCt. Kohlenstoff und 15.385 pCt. Wasserstoff. Das specifische Gewicht wurde auch hier bei mehreren Temperaturen bestimmt: $d_0 = 0.7557$; $d_{15} = 0.7448$; $d_{20} = 0.7411$; $d_{99} = 0.6816$.

Trotz der anscheinend unregelmässigen Schmelzpunktsdifferenzen (Normalnonan Schmp. -51° , Normaldecen -32° , Undecan -26.5°) ist das Undecan ebenso wie die vorhergehenden Kohlenwasserstoffe ein normaler, wie aus einer Zusammenstellung (s. weiter unten) seiner physikalischen Eigenschaften mit denjenigen der übrigen Homologen aufs Evidenteste hervorgeht. Uebrigens kann man dasselbe Resultat mit grosser Wahrscheinlichkeit schon aus seinen genetischen Beziehungen ableiten, wenn man dieselben tabellarisch ordnet:



In der That ist, wie dieses Schema wahrscheinlich macht, die gewöhnliche Caprin- oder besser Decylsäure, ebenso wie Capryl- oder Octylsäure und Capron- oder Hexylsäure als normal zu betrachten. Ich komme unten darauf eingehender zurück. — Aus dem weiteren Verlauf der Untersuchung wird sich überhaupt ergeben, dass alle in dieser Mittheilung beschriebenen Kohlenwasserstoffe vergleichbare physikalische Eigenschaften und die nämlichen genetischen Beziehungen besitzen, was die herrschenden Ansichten durch die übereinstimmende Formel $CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot CH_3$ ausdrücken [wo $n = -1, 0, 1, 2, \dots$]. Um jedoch bei der Ausdehnung des experimentellen Materials die Uebersicht nicht zu erschweren, gehe ich auf die Systematik dieser Hydrocarbure erst ein, nachdem ich deren Darstellung und wesentliche Merk-

male, mit der empirischen Formel bis zum Nonadecan, $C_{19}H_{40}$, aufsteigend, im Einzelnen kurz beschrieben haben werde.

Eine weitere zu den höheren Homologen theoretisch hinüberleitende Bildungsweise des normalen Undecans ist diejenige aus Undecylsäure, welche letztere nach meinen früheren Angaben durch Oxydation des Ketons, $C_{13}H_{26}O$ (aus Baryumlaurinat und Acetat), vermittelt Chromsäuremischung erhalten wurde. Der durch die Reduktion dieser Undecylsäure gebildete Undecylwasserstoff ist, wie seine sorgfältige Untersuchung bewies, mit demjenigen aus Rautenölketon identisch: er hatte mit diesem genau denselben Schmelzpunkt -26.5° , bei 0° dasselbe spezifische Gewicht 0.7560 und siedete unter 760 mm ebenfalls bei 194.5° (corr.). Die Analyse des durch seine constanten Eigenschaften als rein erkannten Präparats gab 84.42 pCt. Kohlenstoff und 15.53 pCt. Wasserstoff, gegenüber 84.615 pCt. Kohlenstoff und 15.385 pCt. Wasserstoff für die Formel $C_{11}H_{24}$.

Das nächstfolgende Glied der Sumpfgasreihe ist das Dodecan, $C_{12}H_{26}$. Eine für die Systematik interessante, obwohl, wie sich bei einer anderen Gelegenheit ergeben wird, durchaus nicht die bequemste Darstellungsweise des normalen Kohlenwasserstoffs beruht auf der direkten Reducirbarkeit der Laurinsäure. Daraus resultirt ein unter 11 mm bei 90.5° , unter 15 mm bei 98° , unter 30 mm bei 113.8° , unter 50 mm bei 126° , unter 100 mm bei 145.5° und unter Atmosphärendruck bei 214.5° siedender Kohlenwasserstoff. Dieser Siedepunkt verbessert die bisherigen, ziemlich schwankenden, aber übereinstimmend viel zu tiefen Angaben, auf deren scheinbar beste ($201 - 202^{\circ}$), noch neuerdings unzutreffende Spekulationen über die Siedepunktsdifferenzen der höheren, normalen Paraffine basirt wurden. Das Dodecan erstarrt in einer Eis- und Kochsalzmischung sofort und schmilzt gleich seinen Homologen unter beträchtlicher Volumvergrößerung beim Steigen der Temperatur auf ca. -12° (wie alle benachbarten Kältegrade bequem zu beobachten in erkaltetem Alkohol, den man in einer Kochflasche unter starkem Umschütteln nur theilweise und immer weniger in eine schmelzende Kältemischung eintauchen lässt). Die Verbrennung der Substanz gab 84.71 pCt. Kohlenstoff und 15.28 pCt. Wasserstoff, während die Berechnung für die Formel $C_{12}H_{26}$ 84.706 pCt. Kohlenstoff und 15.294 pCt. Wasserstoff verlangt. Das Gewicht wurde wiederum mit Wasser von 4° verglichen und war: $d_0 = 0.7655$; $d_{15} = 0.7548$; $d_{20} = 0.7511$; $d_{20,1} = 0.6930$.

Während die Zusammensetzungs-differenz für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zwischen den Anfangsgliedern der Sumpfgasreihe, dem Methan und Aethan, sich auf nicht weniger als ± 5.0 pCt. beläuft, beträgt sie zwischen Nonan und Decan nur noch ± 0.132 pCt., zwischen Undecan und Dodecan ± 0.091 pCt. Beim weiteren Vorrücken nach oben wird dieser Unterschied fortwährend kleiner und



sinkt für die letzten Homologen, welche hier in Betracht kommen werden, nämlich $C_{34}H_{70}$ (mit 85.356 pCt. Kohlenstoff, Rest Wasserstoff) und $C_{32}H_{72}$ (mit 85.366 pCt. Kohlenstoff) sogar auf ± 0.01 pCt. herab. So sind also die höheren Paraffine in ihrer Zusammensetzung, die sich wenigleich zuletzt immer langsamer derjenigen der Olefine C_nH_{2n} mit 85.714 pCt. Kohlenstoff und 14.286 pCt. Wasserstoff nähert, von einander nur um ein Geringes mehr unterschieden, als wirklich polymere Substanzen. Immerhin vermag, wie man aus vorstehenden Zahlen sieht, bis weit hinauf die Analyse noch ganz sicher die Zugehörigkeit zur Sumpfgasreihe festzustellen, und ist wegen der scharfen Ergebnisse, die man mit Kohlenwasserstoffen gewöhnlich hat, überhaupt bei jedem einzelnen Präparat für die Erkenntnis von dessen Reinheit entscheidend. Auf der andern Seite ist es dagegen nicht möglich, die Elementarbestimmung als Anhaltspunkt für das Molekulargewicht zu verwerthen. Ueber diese Frage lässt jedoch die Bildungsweise — glatte Reduktion eines genau bekannten Ausgangsmaterials zu einem scharf individualisirten Körper — in keinem einzigen Falle den leisesten Zweifel. Die so gezogenen Schlüsse werden des Weiteren noch bestätigt durch die äusserst regelmässige Abänderung der physikalischen Eigenschaften, vor Allem aber durch ein Gesetz, welches gerade der ähnlichen Zusammensetzung aller dieser Körper sein klares Hervortreten verdankt.

Für das normale Tridecan, $C_{13}H_{28}$, sind an dieser Stelle wiederum zwei theoretisch interessante Bildungsweisen mitzuthellen. In erster Linie die für Darstellung eines sehr reinen Präparates empfehlenswerthe Reduktion des Ketons, $C_{13}H_{26}O$, vom Schmelzpunkt 28° (aus einem Gemenge von Baryumlaurinat und Acetat erhalten). Nach der oben angegebenen Verarbeitung des rohen Kohlenwasserstoffs geht gleich bei der ersten Rektification Alles bis auf wenige Tropfen unter 100 mm bei 162.5° über, während man den Kochpunkt dieses Körpers unter 11 mm bei 106.5° , unter 15 mm bei 114° , unter 30 mm bei 130° , unter 50 mm bei 142.5° und unter 760 mm bei 234° beobachtet. Man hat es hier bereits mit einem nur unter gewöhnlichen Verhältnissen flüssigen Hydrocarbür zu thun; bei starker Winterkälte bildet dasselbe eine krystallinisch erstarrte, transparente, biegsame Masse, deren Schmelzpunkt bei -6.2° liegt. Der noch auffallend ätherische, schwach an Chloroform erinnernde Geruch des Nonans geht bei den bisher beschriebenen höheren Homologen mit der fortwährend abnehmenden Flüchtigkeit nach und nach in einen fast indifferenten, öligen über, welcher hier beim Tridecan und auch noch beim Tetradecan ziemlich deutlich hervortritt, dann immer schwächer wird und bei den höheren Gliedern der Reihe völlig verschwunden ist: man hat vom Methan selbst beginnend so zu sagen eine Geruchskale vor sich,

die freilich wegen des paraffinen Charakters dieser Substanzen lange nicht so intensiv, aber auch nicht entfernt so unangenehm ist, als diejenige der Fettsäuren, welche bis zum zwölften oder vierzehnten Gliede sich in dieser Richtung noch bemerklich machen. Aus der Kohlenwasserstoffbestimmung des Tridecans ergaben sich 84.74 pCt. Kohlenstoff und 15.31 pCt. Wasserstoff, genau der Berechnung für $C_{13}H_{28}$ mit 84.78 pCt. Kohlenstoff und 15.22 pCt. Wasserstoff entsprechend. Die Dichtigkeit, bezogen auf Wasser von 4°, war bei verschiedenen Temperaturen: $d_0 = 0.7713$; $d_{15} = 0.7608$; $d_{20} = 0.7571$; $d_{29} = 0.7008$.

Identisch mit dem vorgeminneten Tridecan ist der durch Reduktion der Tridecylsäure gebildete Kohlenwasserstoff. Ebenfalls gegen -6° schmelzend und unter normalem Barometerstand bei 234° siedend zeigte er auch das gleiche spezifische Gewicht $d_0 = 0.7716$; zur Vergleichung beider Präparate vollkommen hinreichende Daten. Die Verbrennung führte in Uebereinstimmung mit den berechneten Zahlen zu 84.61 pCt. Kohlenstoff und 15.34 pCt. Wasserstoff.

Unmittelbar an die vorstehenden Kohlenwasserstoffe reiht sich in seinem chemischen und physikalischen Verhalten das normale Tetradecon, $C_{14}H_{30}$. Für dieses diente als vorläufiges Darstellungsmaterial aus Muscatbutter gewonnene Myristinsäure. Die Gewinnung eines Hydrocarburs, welches durch Destillation des Gesamtprodukts unter ca. 15 mm für sich erhalten wurde und nach nochmaliger Rektification alle Merkmale eines reinen Körpers besass, traf auch hier auf keine Schwierigkeit. Die Analyse führte mit 84.83 pCt. Kohlenstoff und 15.23 pCt. Wasserstoff zu Werthen, welche der Formel $C_{14}H_{30}$ mit 84.85 pCt. Kohlenstoff und 15.15 pCt. Wasserstoff sehr genau entsprechen. Tetradecon erstarrt leicht und schmilzt dann wieder bei ca. +4.5°. Es siedet unter 11 mm bei 122.5°, unter 15 mm bei 129.5°, unter 30 mm bei 145.5°, unter 50 mm bei 158°, unter 100 mm bei 178.5°, unter 760 mm bei 252.5°. Die Wägung im Pyknometer gab für die flüssige Substanz: $d_{4.5} = 0.7753$; $d_5 = 0.7750$; $d_{10} = 0.7715$; $d_{15} = 0.7681$; $d_{20} = 0.7645$; $d_{29.2} = 0.7087$. Es muss noch erwähnt werden, dass Angesichts der völlig glatten Resultate mit den höheren Ketonen auch für die Säurehydrate einige Versuche angestellt wurden um zu sehen, ob nicht auch hier vorhergehendes Erhitzen mit Phosphorpentachlorid, welches im Einschmelzrohr bei 160—180° den Sauerstoff ganz eliminirt und anscheinend dem Chloräthylidenchlorid homologe Substanzen erzeugt, die Reduktion erleichtern und vervollständigen könne. Allein es war für den Augenblick nur zu constatiren, dass die wässrige Reduktionsmischung vor jeder andern Einwirkung bei höherer Temperatur, ganz wie alkoholisches Kali, alsbald Säure aus derartigen trichlorirten Kohlenwasserstoffen regenerirt.

Zur Darstellung eines normalen Pentadecans $C_{15}H_{32}$ diente das sehr leicht zugängliche Keton $C_{15}H_{30}O$ vom Schmelzp. 39° (aus

Baryummyristat und Acetat). Erhitzt man ein vollkommen reines Ausgangsmaterial mit einem genügenden Ueberschuss von PCl_5 (den man am Uebersublimiren einer kleinen Menge desselben erkennt) und auf genügend hohe Temperatur, leitet sodann auch die Reduktion vermittelst der Jodwasserstoffphosphormischung richtig, so lässt hier ebensowenig wie in irgend einem der anderen Fälle die Reinheit des neugebildeten Kohlenwasserstoffs schon als Rohprodukt etwas zu wünschen übrig. Trotzdem kann es doch mitunter zu Statten kommen, dass bereits in der Höhe des Pentadecans diese Körper sich in Weingeist schwer lösen und bei einer geeigneten Menge und Verdünnung desselben mit Wasser, in dem sie sämtlich unlöslich sind, schon wenige Grade unterhalb des Schmelzpunktes sich wieder krystallinisch ausscheiden. Durch Aetherzusatz, welcher die Löslichkeit beträchtlich vermehrt, hat man auch bei den höheren Gliedern der Reihe die Substanzmenge, die nach der Abkühlung gelöst bleiben soll, mit wenig Uebung ganz in der Hand. Die erste Bereitung reinen Pentadecans aus dem genannten Keton gab einen bei $+10^\circ$ schmelzenden Körper, dessen Analyse zu 84.90 pCt. Kohlenstoff und 15.28 pCt. Wasserstoff führte (es berechnen sich 84.905 pCt. Kohlenstoff und 15.095 pCt. Wasserstoff für $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$). Der Siedepunkt lag unter 11 mm bei 137° , unter 15 mm bei 144° , unter 30 mm bei 160° , unter 50 mm bei 173° , unter 100 mm bei 194° , unter 760 mm bei 270.5° . Die Dichtigkeit des flüssigen Kohlenwasserstoffs wurde wiederum bei mehreren Temperaturen gemessen: $d_{10} = 0.7759$; $d_{15} = 0.7724$; $d_{20} = 0.7689$; $d_{29.3} = 0.7136$.

Ein Pentadecan, welches mit dem soeben beschriebenen identisch ist, bildet sich bei der Reduktion von synthetischer Pentadecylsäure, wie ich sie in der Eingangs citirten Abhandlung beschrieben habe. Der Schmelzpunkt des Hydrocarburs lag ganz übereinstimmend mit dem obigen bei 10° , der Siedepunkt unter 100 mm bei 194° . Das specifische Gewicht der eben geschmolzenen Substanz war $d_{10} = 0.7757$. Eine Verbrennung wurde auch hier ausgeführt und ergab 84.81 pCt. Kohlenstoff und 14.29 pCt. Wasserstoff, also mit der Theorie übereinstimmende Werthe.

Das Hexadecan, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, war bisher das einzige Glied aus der Reihe der Methanhomologen, für welches, wenngleich bei Darstellungen, die auf besondere Sorgfalt keinen Anspruch erheben, bestimmte Schmelzpunktsangaben ($+14^\circ$; $+21^\circ$ und Siedep. 280°) sich vorfinden. Die angedeuteten Notizen weichen indessen von meiner Beobachtung und noch mehr unter sich so erheblich ab, dass eine Identification der verschiedenen Präparate, deren Reinheit überhaupt vorausgesetzt, sehr voreilig wäre. Ebenso können von mir zunächst ausgeführte Versuche mit Cetylalkohol (ist die »normale« Verbindung) und Palmitinaldehyd diesmal übergangen werden, da die direkte Reduktion der Palmitinsäure für den Zusammenhang dieser Versuchsreihe das

nächstliegende Interesse bietet. Die genannte Säure erleidet ganz wie ihre sämtlichen Homologen unter den gewöhnlichen Bedingungen leicht partielle Reduktion und es bietet keine Schwierigkeiten, das Hexadecan durch Erhitzen des Reaktionsproduktes im Oel- oder Paraffinbad unter einem Druck von 10—15 mm überzutreiben und fast sogleich rein zu erhalten. Die Elementarbestimmung führte zu 84.93 pCt. Kohlenstoff und 15.25 pCt. Wasserstoff, für $C_{16}H_{34}$ berechnet 84.96 pCt. Kohlenstoff und 15.04 pCt. Wasserstoff. Der Schmelzpunkt dieses normalen Kohlenwasserstoffs wurde bei 18° gefunden und stieg durch Umkrystallisieren aus Alkohol u. s. w. nicht mehr. Der Körper siedet unter 14 mm bei 151° , unter 15 mm bei 157.5° , unter 30 mm bei 174° , unter 50 mm bei 187.5° , unter 100 mm bei 208.5° , unter 760 mm bei 287.5° (Th. i. D.). Das Volumgewicht des flüssigen Kohlenwasserstoffs war: $d_{18} = 0.7754$; $d_{20} = 0.7742$; $d_{25} = 0.7707$; $d_{99} = 0.7197$. Hexadecan ist ein nahezu geruchloser Körper und hat mit allen hier beschriebenen Paraffinen im festen wie im flüssigen Zustande vollkommene Farblosigkeit gemein. Die nämlichen Krystallbildungen, welche besonders schön an dem nächsthöheren Homologen beobachtet wurden, nahm man auch am Hexadecan beim langsamen Abkühlen und Erstarren der geschmolzenen Substanz deutlich wahr.

Bei dem schon erwähnten Mangel an synthetischen Untersuchungen über die höheren Paraffine mussten die Repertorien der organischen Chemie sich mit der Aufzählung einer nur dürftig charakterisirten Reihenfolge von Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n+2} begnügen, wie man dieselbe durch fraktionirte Destillation aus Mineralöl isolirt zu haben angiebt. Von einem Nonan mit dem Siedepunkte $136-138^{\circ}$ (der durch ein zu kleines Temperaturintervall von denjenigen des normalen Heptans und Octans getrennt ist, um an diese mit einiger Regelmässigkeit sich anzuschliessen) beginnend, stimmen die Eigenschaften sämtlicher Glieder dieser Suite so wenig mit denjenigen meiner synthetischen Reihe überein, dass an eine Vergleichung der beiderseitigen Ergebnisse nicht gedacht werden kann. Nichtsdestoweniger sind die hier vorliegenden neuen und sicheren Angaben für eine genauere Kenntniss des Petroleums, der Mineralöle und Paraffine von gewiss nicht zu unterschätzendem Interesse.

Sehr leicht gelingt die Gewinnung von normalem Heptadecan, $C_{17}H_{36}$, durch successive Behandlung des Ketons $C_{17}H_{34}O$ vom Schmelzp. 48° (aus Baryumpalmitat und Acetat) mit Phosphorpentachlorid und mit Jodwasserstoffphosphormischung. Dieser Kohlenwasserstoff, dessen Schmelztemperatur 22.5° die gewöhnliche Zimmerwärme wenig übersteigt, zeigte deshalb noch leichter als seine Homologen die prächtigsten Krystallisationserscheinungen, namentlich wenn eine 2—3 mm dicke Schicht der in einer geräumigen Schale über

Wasser umgeschmolzenen Substanz an einem staubfreien Orte langsam erstarrte. Es hatten sich dann in der Regel zahlreiche Hexagonaltafeln gebildet, von drei diagonalen (1—2 cm langen) Rinnen durchzogen und ausserdem eigenthümlich gestreift. Von einander waren dieselben durch theils grössere, theils kleinere Parthieen durchwachsender Krystallisation getrennt, aus welcher Verfilzung sie sich schon beim Berühren mit einem Hornspatel leicht lösen und isoliren liessen. Glanz und Transparenz dieser Erscheinung erinnerte an die schönsten Eisfiguren. Die am Boden eines Kolbens oder Becherglases geschmolzene Masse erstarrte dagegen grossblättrig krystallinisch. Der Siedepunkt des Heptadecans liegt unter einem Druck von 11 mm bei 163.5° , unter 15 mm bei 170° , unter 30 mm bei 187.5° , unter 50 mm bei 201.5° , unter 100 mm bei 223° , unter 760 mm bei 303° . Die folgenden specifischen Gewichte des geschmolzenen Hydrocarburs beziehen sich wiederum auf Wasser von 4° : $d_{22.5} = 0.7767$; $d_{25} = 0.7749$; $d_{30} = 0.7714$; $d_{39} = 0.7245$.

Wie bei allen reinen Kohlenwasserstoffen liess das analytische Ergebniss nichts zu wünschen übrig, indem 84.98 pCt. Kohlenstoff und 15.20 pCt. Wasserstoff gefunden wurden: für $C_{17}H_{36}$ berechnen sich 85.00 pCt. Kohlenstoff und 15.00 pCt. Wasserstoff.

Theils um einen Beitrag zur Kenntniss der synthetischen Margarinsäure zu liefern, sodann aber auch, um die genetischen Beziehungen der ganzen Körpergruppe zu vervollständigen, wurde ein Präparat dieser Säure reducirt, welches nach früherer Vorschrift aus Stearinsäure gewonnen war. Die Identität des Kohlenwasserstoffs (mit 84.81 pCt. Kohlenstoff und 15.24 pCt. Wasserstoff) aus Margarinsäure und des vorstehend beschriebenen Heptadecans ist bei deren angenehmen Eigenschaften sehr leicht und sicher festzustellen. Der Schmelzpunkt lag in diesem neuen Falle kaum tiefer als 22.5° , der Siedepunkt unter 15 mm bei 170° . Im flüssigen Zustande war das specifische Gewicht $d_{22.5} = 0.7764$; auch hier wurden endlich an der langsam erstarrten Substanz die soeben beschriebenen Hexagonaltafeln auf's schönste wahrgenommen.

Um zu einem ersten Ruhepunkte und zur Ordnung der gewonnenen Resultate zu gelangen, müssen noch zwei weitere neue, ebenfalls normale Kohlenwasserstoffe, hier angereiht werden: zunächst das Octadecan, $C_{18}H_{38}$, aus Stearinsäure. Die Reduktion dieser letzteren erfolgte partiell, wie stets, und der neugebildete Kohlenwasserstoff, durch Uebertreiben unter starker Luftverdünnung vom Nebenprodukte getrennt, zeigte ohne weitere Rectification etwas ölig den Schmelzp. 27° , der durch eine Krystallisation aus Alkohol definitiv auf 28° gesteigert wurde. Grössere Schwankungen im Schmelzpunkt zwischen roher und reiner Substanz wurden in dieser Versuchsreihe kaum jemals beobachtet. Unter einem Druck von 11 mm siedet das normale

Octadecan bei 174.5° , unter 15 mm bei 181.5° , unter 30 mm bei 200° , unter 50 mm bei 214.5° , unter 100 mm bei 236° , unter 760 mm bei 317° . Der Kohlenstoffgehalt nimmt bei diesen höheren Homologen stets langsamer zu: gefunden wurden im vorliegenden Falle 84.99 pCt. Kohlenstoff und 15.19 pCt. Wasserstoff, berechnet 85.04 pCt. Kohlenstoff und 14.96 pCt. Wasserstoff für $C_{18}H_{38}$. Das specifische Gewicht der geschmolzenen Substanz war: $d_{28} = 0.7768$; $d_{30} = 0.7754$; $d_{35} = 0.7719$; $d_{40} = 0.7685$; $d_{59} = 0.7288$.

Aus dem schon früher beschriebenen und zur Synthese der Margarinsäure benutzten Keton $C_{19}H_{38}O$ vom Schmelzp. 55.5° (gewonnen durch trockene Destillation von Baryumstearat mit Acetat) erhält man wie in den obigen Fällen ohne Mühe das normale Nonadecan $C_{19}H_{40}$. Das Rohprodukt erlitt hier durch Umkrystallisiren oder durch Rectificiren im luftverdünnten Raume nicht mehr die leiseste Aenderung. Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 32° und siedet unter einem Druck von 11 mm bei 185.5° ; unter 15 mm bei 193° ; unter 30 mm bei 212° ; unter 50 mm bei 226.5° ; unter 100 mm bei 248° und unter 760 mm bei 330° (Th. i. D.). Der geschmolzene Kohlenwasserstoff wurde in Bezug auf sein Gewicht wiederum mit Wasser von 4° verglichen: $d^{32} = 0.7774$; $d_{35} = 0.7754$; $d_{40} = 0.7720$; $d_{59.3} = 0.7323$. 1 l. Verbrennung gab 85.06 pCt. Kohlenstoff und 15.12 pCt. Wasserstoff, während sich für die Formel $C_{19}H_{40}$ 85.075 pCt. Kohlenstoff und 14.925 pCt. Wasserstoff berechnen.

Die Chlorirung eines Kohlenwasserstoffs, Ueberführung des Substitutionsproduktes in den Alkohol und Oxydation des letzteren zur Säure, ist ein zur Individualisirung des Ausgangskörpers mitunter benutzter Weg. Ueberblickt man die bis zum Nonadecan geführte Paraffinreihe, so sieht man, dass bei den mitgetheilten Darstellungen ihrer Glieder die Umkehrung jenes Uebergangs sich stets wiederholt: nur wird es in Folge der durchgreifenden Wirkung der Jodwasserstoffphosphormischung — wie sie namentlich in der aromatischen Gruppe von Hrn. Graebe und anderen bereits mit bestem Erfolg benutzt wurde — unnöthig einzelne, von den obigen übrigens etwas verschiedene Zwischenphasen festzuhalten. Dass der Eingangs mitgetheilte ursprüngliche Arbeitsplan im wesentlichen auch durch successive Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Reduktionsmischung auf die Aldehyde realisirt werden kann, ist somit hauptsächlich nur noch von theoretischer Bedeutung. Das vorliegende Material genügt aber bereits vollständig zur Erledigung der wichtigen Frage, ob alle diese Kohlenwasserstoffe Glieder einer Körperreihe mit physikalisch und chemisch regelmässig fortschreitenden Eigenschaften und somit direkt mit einander vergleichbar sind? Ob sie wie Nonan und Decan sämmtlich als »normale« Kohlenstoffverbindungen betrachtet werden dürfen?

Diese Frage wird in der That durch die weiter unten zu gebende Zusammenstellung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Hydrocarbure mit endgültiger Sicherheit bejaht. Genanntes Ergebniss findet nur seine Bestätigung in der Systematik sämtlicher Substanzen unter Zugrundelegung ihrer genetischen Beziehungen. Für eine Gruppierung derselben erscheint zunächst der Umstand von Bedeutung, dass alles Darstellungsmaterial der elf Paraffine — von denen (ganz abgesehen von der Doppeldarstellung des Normaldecans) gerade zum Zwecke der vorliegenden Betrachtung 4 (diejenigen mit 11, 13, 15 und 17 Chloratomen) auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen wurden — sich gleichmässig in 5 Triaden auf's engste mit einander verwandter Substanzen zusammenfassen lässt, wie sie durchweg bei analogen Umsetzungen auch wieder völlig vergleichbare Umwandlungsprodukte zu liefern pflegen. Die Bildungen aller beschriebenen Präparate aus einer fünfmaligen Wiederholung solcher Gruppen mit je einem gemeinschaftlichen Ausgangspunkt lässt sich sehr leicht schematisch veranschaulichen:

Caprinsäurederivate:

C_9H_{20} aus Nonylsäure (3)

$C_{10}H_{22}$ aus Caprinsäure (1)

$C_{11}H_{24}$ aus Rautenölketon (2) identisch mit

Myristinsäurederivate:

$C_{13}H_{28}$ aus Tridecylsäure (3) identisch mit

$C_{14}H_{30}$ aus Myristinsäure (1)

$C_{15}H_{32}$ aus Keton $C_{15}H_{30}O$ (2) identisch mit

Stearinsäurederivate:

$C_{17}H_{36}$ aus Margarinsäure (3) identisch mit

$C_{18}H_{38}$ aus Stearinsäure (1)

$C_{19}H_{40}$ aus Keton $C_{19}H_{38}O$ (2)

Laurinsäurederivate:

$C_{11}H_{24}$ aus Undecylsäure (3)

$C_{12}H_{26}$ aus Laurinsäure (1)

$C_{13}H_{28}$ aus Keton $C_{13}H_{26}O$ (2)

Palmitinsäurederivate:

$C_{15}H_{32}$ aus Pentadecylsäure (3)

$C_{16}H_{34}$ aus Palmitinsäure (1)

$C_{17}H_{36}$ aus Keton $C_{17}H_{34}O$ (2)

Zum Verständniss dieser Gruppierung diene die beispielsweise Erläuterung, dass das Octadecan aus der Stearinsäure selbst gewonnen wurde, das Nonadecan aus dem Keton $C_{19}H_{38}O$, wie es durch Erhitzen von Bariumstearat mit Acetat entsteht, und endlich das Heptadecan aus der Margarinsäure, welche sich neben Essigsäure durch Spaltung des vorgenannten Ketons bei seiner Oxydation bildet. Nimmt man nun zu der demgemäss vollständigen Vergleichbarkeit der Kohlenwasserstoffe innerhalb der einzelnen Triaden, in zweiter Linie noch die Identität der aus verschiedenen Materialien gewonnenen Undecane, Tridecane, Pentadecane und Heptadecane hinzu, so kommt man in völliger Uebereinstimmung mit den anderen in dieser Untersuchung festgestellten Thatsachen zu dem Schluss: dass die künstlichen Paraffine vom Nonan bis zum Nonadecan eine Körperreihe von durchaus ein-

heitlichem Charakter, oder kurz in der üblichen Rede- und Vorstellungsweise ausgedrückt: dass sie eine homologe Reihe von »normalen« Kohlenwasserstoffen bilden.

Man wird in zwangloser Weise dazu veranlasst, dieses Resultat behufs präparativer Ausnutzung möglichst zu verallgemeinern, indem man die Annahme macht, dass, gleichgültig welche der genannten natürlichen oder künstlichen Fettsäuren als Ausgangsmaterial dient, um zu Produkten von einer bestimmten Zusammensetzung zu gelangen, die Ergebnisse in den verschiedenen Fällen identisch sein müssen. Nach den Erfahrungen auf zahlreichen anderen Gebieten ist dies indessen nur dann durchweg möglich, wenn wie die Kohlenwasserstoffe auch deren Muttersubstanzen, die Fettsäuren selbst, eine »normale« Reihe bilden, welche von der Caprinsäure bis zur Stearinsäure sich unmittelbar an die Ameisen-Nonylsäurereihe anschliesst. Die in meiner Eingangs erwähnten Abhandlung angegebenen Beobachtungen über Schmelz- und Siedepunkte der höheren Fettsäuren lassen dies, wie man schon öfter bemerkt hat, von vorneherein mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen:

Namen	Formel	Schmelzpunkt (uncorr.)	Siedepunkt unter 100 mm (Th. i. D. bis 150°)
Normalnonylsäure	$C_9 H_{18} O_2$	12.5°	186°
Caprinsäure	$C_{10} H_{20} O_2$	31.4°	200°
Undecylsäure . . .	$C_{11} H_{22} O_2$	28.0°	212.5°
Laurinsäure	$C_{12} H_{24} O_2$	43.6°	225°
Tridecylsäure . . .	$C_{13} H_{26} O_2$	40.5°	236°
Myristinsäure . . .	$C_{14} H_{28} O_2$	53.8°	248°
Pentadecylsäure .	$C_{15} H_{30} O_2$	51.0°	257°
Palmitinsäure . . .	$C_{16} H_{32} O_2$	62.0°	268.5°
Margarinsäure . .	$C_{17} H_{34} O_2$	59.8°	277°
Stearinsäure . . .	$C_{18} H_{36} O_2$	69.2°	287°

Die eingehendere Discussion der Genauigkeit oder Bedeutung vorstehender Zahlen gehört nicht an diese Stelle: für heute sei lediglich darauf hingewiesen, dass man ein so regelmässig oder periodisch abnehmendes Wachsthum der einzelnen Grössen nur in einer einheitlichen Reihe erwarten sollte. Wirklich gestatten dieselben früheren Arbeiten, welche mir das Material zur Kohlenwasserstoffdarstellung lieferten, in sehr einfacher Weise durch die ganze Reihe der Fettsäuren vermittelt successiver Kohlenstoffabspaltung von oben nach unten hinabzusteigen, so dass also auch nach dieser Richtung völlige Klarheit in die Sachlage gebracht wird. Möglichst übersichtlich theile ich die diesbezüglichen Versuche mit, welche auch präparativ durch die Vervollständigung

einer homologen Ketonreihe der früher (Ber. XII, 1664—1673) veröffentlichten Untersuchung einiges Neue beifügen.

Damals wurde angegeben, dass man aus Stearinsäure bei der Erhitzung ihres Barytsalzes mit Baryumacetat zu einem Keton, $C_{19}H_{38}O$, (Schmp. 55.5° , Sdp. unter 100 mm 262.5° — Th. i. D. bis 150°) gelangt, welches durch Chromsäuremischung mindestens partiell mit Leichtigkeit in Margarinsäure und Essigsäure zerfällt, Produkte die man leicht isoliren kann. — Destillirt man nun, in gleicher Weise weitergehend, margarinsäuren mit essigsäurem Baryt, so resultirt ein bei 251 — 252° (unter 100 mm) siedendes, bei 51 — 52° schmelzendes Keton, $C_{18}H_{36}O$. (bei dessen Analyse wurde gefunden 80.37 pCt. Kohlenstoff und 13.47 pCt. Wasserstoff, berechnet für vorstehende Formel 80.59 pCt. Kohlenstoff und 13.43 pCt. Wasserstoff). Die aus dem genannten Keton bei der Oxydation neben Essigsäure entstehende Hexadecylsäure ist nichts anderes als gewöhnliche Palmitinsäure. Man wird durch dies Resultat keineswegs überrascht, wenn man sich der bekannten, aber kaum jemals besonders betonten Beziehungen zwischen Stearinsäure und Palmitinsäure erinnert, z. B. daran, dass Oelsäure bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor die erste, beim Schmelzen mit Kalihydrat die letztere der beiden Säuren liefert, und wenn man ferner die nach meinen früheren Angaben ziemlich sichere Identität der Margarinsäure aus Stearinsäure mit derjenigen aus Cetylalkohol, welcher auch leicht in Palmitinsäure übergeht, in Betracht zieht.

Der Nachweis dieser Identität berechtigt völlig dazu, den Abspaltungsprocess nicht mit der in kleinen Quantitäten erlangten, sondern statt dessen mit gewöhnlicher Palmitinsäure (aus Palmöl) fortzusetzen. Beschriebenermaassen kommt man mit dieser zu einem Keton $C_{17}H_{34}O$ (Schmp. ca. 48° , Sdp. 242° unter 100 mm), aus dem man die Pentadecylsäure erhält. — Den mit einem solchen Präparat fortgesetzten Versuch, ebenso die weiter unten erwähnten mit Tridecylsäure und Undecylsäure hat Herr Dr. B. Stauffer ausgeführt. — Bei der trockenen Destillation von pentadecylsäurem mit essigsäurem Baryt bildet sich das Keton $C_{16}H_{32}O$ (für diese Formel berechnen sich 80.00 pCt. Kohlenstoff und 13.33 pCt. Wasserstoff, gefunden wurden 80.05 pCt. Kohlenstoff und 13.59 pCt. Wasserstoff), welches bei ca. 43 — 43.5° schmilzt und bei 230 — 231° (100 mm) siedet. Von Interesse ist die bei seiner Oxydation neben Essigsäure (Barytsalz mit 52.89 pCt. Baryum) entstehende Tetradecylsäure $C_{14}H_{28}O_2$ (das Barytsalz enthielt 23.13 pCt. Baryum, für $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ba$ berechnen sich 23.18 pCt. Baryum). Unter 100 mm stellte sich der Siedepunkt der Säure alsbald auf 248° ein, der Schmelzpunkt lag von Anfang an nur wenig tiefer als derjenige der gewöhnlichen Myristinsäure (53.8°), und näherte sich demselben rasch durch wiederholtes Umkrystallisiren.

Die nach meinem Verfahren aus Muscatbutter gewonnene Myristinsäure, welche also mit dem obengenannten Präparate identisch ist, liefert nach früherem das Keton $C_{15}H_{30}O$ (bei 39° schmelzend, unter 100 mm bei 219° siedend), welches zur Gewinnung von Tridecylsäure dient. — Mengt man wiederum tridecylsauren Baryt mit essigsaurem Salz zusammen und erwärmt, wie stets im luftverdünnten Raume arbeitend, so destilliert das Keton $C_{14}H_{28}O$ mit Leichtigkeit über. Seine Verbrennung lieferte 79.34 pCt. Kohlenstoff und 13.51 pCt. Wasserstoff, für vorstehende Formel berechnen sich 79.24 pCt. Kohlenstoff und 13.21 pCt. Wasserstoff. Der Schmelzpunkt lag für ein unter 100 mm bei $205-206^{\circ}$ vollständig übergehendes und, soweit die Substanzmenge erlaubte, gereinigtes Präparat bei $33-34^{\circ}$. Produkt der Oxydation ist neben Essigsäure (Barytsalz mit 52.62 pCt. Baryum) eine Dodecylsäure $C_{12}H_{24}O_2$: gefunden wurden 25.32 pCt. Baryum, für $(C_{12}H_{23}O_2)_2Ba$ berechnet 25.60 pCt. Baryum. Da die rohe Fettsäure vollständig zwischen $223-225.5^{\circ}$ (100 mm) überging und der Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren (im Allgemeinen ist für die Reinigung der höheren Fettsäuren starker Weingeist und gute Abkühlung zweckdienlicher als schwacher Weingeist und wenig tiefe Temperaturen) bald auf $43-43.5^{\circ}$ stieg, so kann ihre Identität mit der Laurinsäure nicht in Zweifel gezogen werden.

Die Reihe nähert sich ihrem Abschluss, indem man, wie seinerzeit erörtert wurde, das aus Laurinsäure dargestellte Keton $C_{13}H_{26}O$ vom Schmp. 28° , Sdp. 191.5° (100 mm) und $262.5-263^{\circ}$ (760 mm) in Undecylsäure umwandelt. — Um die aufgeworfene Frage weiter zu verfolgen, wurde nun zwar nicht dieses Präparat, wohl aber, was völlig auf's Gleiche hinaus kommt, eine gerade reichlich vorhandene und damit identische Säure aus Undecylensäure (Sdp. 214° unter 100 mm. uncorr.) in's Barytsalz übergeführt und mit Baryumacetat der trockenen Destillation unterworfen. Man gelangt so zum Keton $C_{12}H_{24}O$ (Analyse: 78.02 pCt. Kohlenstoff und 13.18 pCt. Wasserstoff, berechnet: 78.26 pCt. Kohlenstoff und 13.04 pCt. Wasserstoff), welches bei 21° schmilzt und unter 100 mm bei $177-178^{\circ}$, unter 760 mm bei $246-247^{\circ}$ siedet. Es besitzt noch vollständig den apfelsinenähnlichen Geruch des Ketons aus Rautenöl, der sich bei den höheren Gliedern allmählich verliert. Als Hauptprodukt der Oxydation erscheint hier neben Essigsäure (mit 52.4 pCt. Baryum im rohen Salz) Decylsäure $C_{10}H_{20}O_2$ (gefunden 28.58 pCt. Baryum, berechnet 28.61 pCt. Baryum für $(C_{10}H_{19}O_2)_2Ba$), welche schon bei der ersten Destillation unter 100 mm vollständig zwischen $199.5-200^{\circ}$ überging und nach geringer Erhöhung des Schmelzpunktes der Rohsäure durch Umkrystallisiren aus stark abgekühltem Weingeist bei 31° schmolz. Auch in der schuppigen Krystallaggregation, dem obwohl schwachen, doch charakteristischen

Geruch u. s. w. unterschied sich diese Decylsäure nicht von der gewöhnlichen Caprinsäure, mit der sie also zweifelsohne identisch ist.

Es erübrigt nur noch, im Anschluss an diese Versuche, die normale Natur der Caprinsäure auch auf dem Weg der Metamorphose, wie dies übrigens bekanntlich für ihre nur selten fehlenden Mitvorkommnisse, Capryl- und Capronsäure, von anderer Seite bereits geschehen ist, so viel als möglich festzustellen, um definitiv über eine von der Stearinsäure bis zur Ameisensäure absteigende Reihe zu verfügen. Gorup-Besanez und Grimm haben durch die trockene Destillation eines Gemenges von Baryumcaprinat und Acetat das Keton $C_{11}H_{22}O$ gewonnen und dessen Identität mit dem von Will im Rautenöl entdeckten nachgewiesen, welches letztere gleichzeitig von Giesecke zu Essigsäure mit einer Nonylsäure oxydirt wurde (vgl. Berl. Ber. XII, 1664). Ein entscheidender Beweis für die Identität der Nonylsäure aus Rautenölketon mit der normalen von Franchimont und Zincke, später von mir und Becker dargestellten, ist indessen bis jetzt noch nicht erbracht (s. Lehrb. d. org. Chemie: Kolbe — v. Meyer, I, 811; Roscoe — Schorlemmer, I, 589; u. s. f.). Da diese Identität durch die vorliegenden Untersuchungen aufs neue und im höchsten Grade wahrscheinlich, zugleich aber auch für deren Vollständigkeit kaum entbehrlich schien, habe ich mich von derselben definitiv überzeugen zu müssen geglaubt (im früheren wurde dies Resultat bereits benutzt — s. o.). Zunächst konnte ich, nach der Vorschrift von Giesecke ganz genau arbeitend, die gemachten Angaben im Wesentlichen völlig bestätigen; es ist jedoch noch beizufügen, dass die neben intaktem Keton erhaltene und ziemlich scharf bei $+ 70^\circ$ schmelzende Nonylsäure ihren Schmelzpunkt durch öfter wiederholtes Auspressen auf 9° und selbst 9.5° erhöhte, aber auch dann noch dem geübten Blick weiterer Reinigung bedürftig schien. Dass der Siedepunkt dieses Präparats ein durchaus unscharfer ist, lässt sich mit Sicherheit nur unter vermindertem Druck constatiren, da selbst die reinste Nonylsäure unter gewöhnlichem Druck nicht ganz constant übergeht. — Zur Wiederholung der Oxydation unter Verwerthung des über den Gegenstand neuerdings Gelernten, habe ich hierauf ein Gemisch von 1 Theil Rautenölketon, 3 Theilen Kaliumbichromat, $4\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelsäurehydrat und $4\frac{1}{2}$ Theilen Wasser 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt, nachdem die Reaktion vorsichtig bei ganz niedriger Temperatur eingeleitet worden war. Das abgehobene Oel wurde unter Luftverdünnung destillirt, in wässrigem Ammoniak gelöst, mit Chlorbarium ausgefällt und das resultirende unreine Barytsalz auf dem Filter nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt. Der Rückstand wurde darauf in sehr viel siedendem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten filtrirte man vom ausgeschiedenen Barytsalz ab und engte

das Filtrat stark ein, worauf fast alles übrige Salz auskrystallisierte, vom Lösungsreste getrennt und mit wenig Wasser gewaschen wurde. Die beiden lufttrockenen Krystallisationen von nonylsaurem Baryt wurden durch Uebergiessen mit kalter, rauchender Salzsäure, die man noch etwas verdünnte, zuletzt mässig im Wasserbad erwärmend, zersetzt und lieferten Nonylsäure, welche genau wie die normale unter 100 mm bei 186—187° siedete. Das eine Präparat schmolz ohne weiteres gegen 12°, das zweite gegen 11°, beide waren bei 11—10° wieder erstarrt. Somit ist die Nonylsäure aus Rautenölketon — und natürlich auch diejenige, welche man aus Caprinsäure erhalten könnte — mit der normalen (Schmp. 12—12.5°) identisch.

Die experimentellen Ergebnisse der vorstehenden Versuchsreihe lassen sich in das folgende einfache Schema zusammenordnen:

		Keton	Schmp.	Siedep. 100 mm (Th.b. 150° i. D.)
Stearinsäure . .	$C_{18}H_{36}O_2$	$\longrightarrow C_{19}H_{38}O$	55.5°	262.5°
Margarinsäure .	$C_{17}H_{34}O_2$	$\longrightarrow C_{18}H_{36}O$	51—52°	251—252°
Palmitinsäure .	$C_{16}H_{32}O_2$	$\longrightarrow C_{17}H_{34}O$	48°	242°
Pentadecylsäure	$C_{15}H_{30}O_2$	$\longrightarrow C_{16}H_{32}O$	43—43.5°	230—231°
Myristinsäure .	$C_{14}H_{28}O_2$	$\longrightarrow C_{15}H_{30}O$	39°	219°
Tridecylsäure .	$C_{13}H_{26}O_2$	$\longrightarrow C_{14}H_{28}O$	33—34°	205—206°
Laurinsäure . .	$C_{12}H_{24}O_2$	$\longrightarrow C_{13}H_{26}O$	28°	191.5°
Undecylsäure .	$C_{11}H_{22}O_2$	$\longrightarrow C_{12}H_{24}O$	21°	177—178°
Caprinsäure . .	$C_{10}H_{20}O_2$	$\longrightarrow C_{11}H_{22}O$	13°	161°
Nonylsäure . .	$C_9H_{18}O_2$	$\longrightarrow C_{10}H_{20}O$	3.5°	142°

Es ist also festgestellt, dass immer wieder in gleicher Weise aus einer höheren Fettsäure die nächstniedere sich bildet. Im Hinblick auf die meinen Arbeiten zufolge sich regelmässig ändernden physikalischen Eigenschaften (siehe unten die specifischen Gewichte) der Fettsäuren ist man nunmehr in jeder Hinsicht berechtigt, diese Körper in ein und dieselbe Reihe mit durchaus ähnlichen Beziehungen und vergleichbarem Aufbau der einzelnen Glieder einzuordnen und auch ihnen insgesamt den Charakter normaler Verbindungen zu ertheilen.

Dies systematisch wichtige Endergebniss fällt mit dem unabhängig davon durch den Vergleich der synthetischen Kohlenwasserstoffe erzielten zusammen, so dass die eine der beiden Versuchsreihen die andere nur bestätigt und verallgemeinert. Hierdurch erst gewinnt ein-

mal das Studium der ganzen homologen Reihe als solcher seine für zahlreiche Fragen maassgebende Bedeutung, sodann wird sich in derselben das Resultat chemischer Metamorphosen in vielen Fällen mit Sicherheit vorhersehen lassen.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1882.

342. F. Krafft: Ueber neunzehn höhere Normalparaffine $C_n H_{2n+2}$ und ein einfaches Volumengesetz für den tropfbar flüssigen Zustand. II.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Bei den Untersuchungen auf dem Gebiet der höheren Fettsäuren, die mich seit mehreren Jahren beschäftigen, beabsichtigte ich zunächst die präparativen Seiten der Sache so viel als möglich zu erledigen und erst dann an das dankbarere Detailstudium sowohl einiger von vornherein gestellten und unter sich eng zusammenhängenden, wie auch der im Verlauf der Arbeit an Interesse gewinnenden Fragen heranzutreten. Nachdem jedoch, obwohl die synthetischen Versuche noch nach vielen Richtungen hin fortzusetzen sind, jetzt nur wenig wesentliche Vorfragen auf Beantwortung warten, während namentlich die schwierigsten als erledigt betrachtet werden dürfen, mag nunmehr eine erste Abweichung vom bisherigen ruhigen Wege, besonders auch in Hinsicht auf das zur Besprechung fast von selbst anregende Resultat gestattet sein.

Stellt man aus den obigen Mittheilungen, wie dies nach Vervollständigung der zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Wägungen geschah, die specifischen Gewichte der geschmolzenen Hydrocarbure bei der Schmelztemperatur (ähnlich dem specifischen Gewicht des Wassers bei 0°) bezogen auf Wasser von 4° zusammen, so gelangt man zu einem höchst einfachen Ergebniss:

Kohlenwasserstoff:	Schmelzpunkt:	Specifisches Gewicht der Flüssigkeit beim Schmelzp.:
$C_{14} H_{30}$	+ 4.5°	0.7753
$C_{15} H_{32}$	+ 10°	0.7758
$C_{16} H_{34}$	+ 18°	0.7754
$C_{17} H_{36}$	+ 22.5°	0.7767
$C_{18} H_{38}$	+ 28°	0.7768
$C_{19} H_{40}$	+ 32°	0.7774

»Gleiche Volume geschmolzener Normalparaffine haben gleiches Gewicht.«

Die endgültige Feststellung dieses so ganz eigenartigen Phänomens, sowie etwaiger Grenzen, innerhalb deren die wohl nahezu aber doch nicht absolut constante Gewichtszahl sich bewegt, erschien bedeutsam genug, um nicht nur in bereits angegebener Weise die Schmelzpunkte der gewöhnlich flüssigen Paraffine zu ermitteln, sondern auch um vor Arbeitsschluss zur Darstellung einiger weiteren Homologen zu veranlassen, deren Molekulargrösse sie zu einer entscheidenden Prüfung der Sachlage vorzüglich geeignet macht. Schon vor drei Jahren hatte ich bei der Gewinnung verschiedener neuer Ketone Gelegenheit, die unter den Namen Lauron, Myriston u. s. w. beschriebenen, aber niemals genauer untersuchten Substanzen, wenn auch nur als Nebenprodukte und in kleinen Mengen kennen zu lernen und gewann dabei zu ihren theilweise vortrefflichen Eigenschaften ein ganz gerechtfertigtes Zutrauen. Diese Körper wurden deshalb nunmehr in etwas grösserer Quantität und in reinerem Zustande, als dies bisher überhaupt geschehen, dargestellt. Ihre successive energische Behandlung mit Phosphorpentachlorid und mit Jodwasserstoffphosphormischung bewirkte durchweg eine vollkommen glatt verlaufende Reduktion unter Bildung normaler Paraffine, die trotz ihrer hohen Kohlenstoffatomzahl eben so scharf charakterisirt sind, wie beispielsweise reines Benzol oder Naphtalin.

Behufs Darstellung des Laurons rieb man laurinsäuren Baryt, um während der Operation stets eine lockere und ihr Zersetzungsprodukt leicht abgebende Masse zu haben, mit gepulvertem Aetzkalk zusammen und erhitzte kleine Quantitäten in schwer schmelzbaren Glasretorten, dabei den Druck im Apparat mittelst einer guten Wasserluftpumpe auf 10—15 mm vermindern. Das Destillat wurde unter der gleichen Pression zur Entfernung von dem gebildeten Lauron beigemengten Spaltungsprodukten (einem flüssigen sowie einem leicht erstarrenden) erwärmt, bis die vorübergehenden Dämpfe ca. 210—220° angaben. Der Rückstand war dann nahezu reines Lauron, welches man schliesslich noch ein- oder zweimal aus siedendem Weingeist umkrystallisirte. Dies Präparat gab bei der Verbrennung 81.44 pCt. Kohlenstoff und 13.75 pCt. Wasserstoff (aus der Differenz mit 100 also 4.81 pCt. Sauerstoff): die Formel $C_{23}H_{46}O$ führt zu 81.65 pCt. Kohlenstoff, 13.61 pCt. Wasserstoff und 4.74 pCt. Sauerstoff. Der Schmelzpunkt lag bei 69° (nach Overbeek ¹⁾ 66°) und das Volumgewicht der geschmolzenen Substanz, wie immer auf Wasser von 4° bezogen, war: $d_{20} = 0.8036$; $d_{10.7} = 0.8024$; $d_{0.0} = 0.7888$.

Nach den weiter oben mitgetheilten Untersuchungen konnte man vorausssehen, dass das Lauron $C_{23}H_{46}O$ sich mit quantitativem Erfolg in den correspondirenden Kohlenwasserstoff $C_{23}H_{48}$, das normale

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 84, 289; Pogg. Ann. LXXXVI, 590.

Tricosan ($\text{C}_{23}\text{H}_{48}$) werde umwandeln lassen. Der Versuch, welcher mit nur geringer Mühe verknüpft ist, bestätigte, dass sich selbst beträchtlichere Mengen dieses Hydrocarburs ganz auf dem schon zur Erreichung der niederen Homologen aus Ketonen eingeschlagenen Wege gewinnen lassen. Die Analyse des neuen Kohlenwasserstoffs führte zu 85.11 pCt. Kohlenstoff und 14.99 pCt. Wasserstoff, während die Theorie für $\text{C}_{23}\text{H}_{48} = 85.185$ pCt. Kohlenstoff und 14.815 pCt. Wasserstoff verlangt. Das Tricosan schmilzt bei 47.7° und bildet wiedererstarrt eine stark alabasterglänzende und transparente, harte und spröde, völlig geruchlose Masse von besonders nach langsamem Erstarrten grosskrystallinischem aber dichtem Gefüge. Es wird aus der ätherischen Lösung, die man sehr concentrirt herstellen kann, durch Alkoholzusatz in glänzenden Blättchen ausgefällt, da es in Weingeist bereits sehr schwer löslich ist. Die freilich nur bei Combination mehrerer Vorsichtsmaassregeln hier wie für die noch höheren Homologen leicht ausführbare Siedepunktbestimmung ergab für einen Druck von 15 mm constant 234° des Quecksilberthermometers. Von Interesse ist für die Bestätigung des vorstehend aufgestellten Volumgesetzes das specifische Gewicht des geschmolzenen Körpers. Es fand sich $d_{47.7} = 0.7785$; $d_{80.0} = 0.7570$; $d_{98.0} = 0.7456$.

Man gewinnt nach Overbeck das Myriston $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}$ aus myristinsäurem Baryt und zwar am zweckmässigsten ganz in der von mir für die Laurondarstellung angegebenen Weise und reinigt zuletzt durch Umkrystallisation aus absolutem Alkohol. Bei den einander so nahe liegenden Eigenschaften dieser hochmolekularen Ketone erscheint es begreiflich, dass die Trennung eines Gemenges von mehreren Homologen auf grosse Schwierigkeiten stösst. Geht man jedoch diesem Uebelstande durch Verwendung einer völlig reinen Fettsäure, wie sie nach meinen früheren Angaben sehr leicht zu erhalten ist, aus dem Wege, so bemerkt man von einer anderenfalls hartnäckigen Abweichung des Schmelzpunktes nach oben oder unten nichts mehr. Das reine Myriston krystallisirt in silberglänzenden Blättern, schmilzt bei 76.3° (nach Overbeck 75°) und zeigt verflüssigt die folgenden Dichten: $d_{76.3} = 0.8013$; $d_{80.0} = 0.7986$; $d_{90.0} = 0.7922$. Die Elementaranalyse führte mit 82.24 pCt. Kohlenstoff und 13.83 pCt. Wasserstoff (aus der Differenz 3.93 pCt. Sauerstoff) zur erwarteten Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}$, welche 82.23 pCt. Kohlenstoff, 13.71 pCt. Wasserstoff und 4.06 pCt. Sauerstoff verlangt.

Durch Reduktion des Myristons gelangt man in glattem Reaktionsverlauf zu einem weiteren hochmolekularen Paraffin, dem normalen Heptacosan $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$. Die Analyse ergibt zwar auch hier noch den procentischen Kohlenwasserstoffgehalt mit Genauigkeit, bietet aber keinen Anhaltspunkt mehr für die Molekulargrösse, da, wie bereits

einmal bemerkt, namentlich die höheren Glieder der Paraffinreihe ihr Zusammensetzungsverhältniss nur noch unmerklich ändern. Ausgangsmaterial und physikalische Eigenschaften des Produktes bieten jedoch in allen beschriebenen Fällen eine völlig ausreichende Garantie für die Zuverlässigkeit der Molekularformel. Im letztgenannten Produkt fand ich 85.28 pCt. Kohlenstoff und 14.92 pCt. Wasserstoff, während sich für $C_{27}H_{56} = 85.264$ pCt. Kohlenstoff und 14.736 pCt. Wasserstoff berechnen. In Aether ist der Körper noch ziemlich löslich, in Alkohol fast unlöslich; die übrigen beim Tricosan erwähnten äusseren Eigenschaften gehören auch dem Heptacosan zu. Es schmilzt bei 59.5° und wiegt nach dem Schmelzen nur ein sehr geringes mehr als die tieferen Paraffine unter gleicher Bedingung: $d_{20.5} = 0.7796$; $d_{20.5} = 0.7659$; $d_{20} = 0.7545$. Unter einem Druck von 15 mm liegt der Siedepunkt bei 270° .

Bei der trockenen Destillation des palmitinsäuren Baryts entsteht nach Piria ¹⁾ das Palmiton, $C_{31}H_{62}O$, welches am besten nach dem obigen (s. Lauron) Verfahren dargestellt und, nachdem man die Beimengungen im stark luftverdünnten Raume abdestillirt hat, mit Aether ausgewaschen und aus Butylalkohol umkrystallisirt wird. Den Rest der Mutterlauge entfernt man nach dem Auspressen wiederum durch Waschen mit Aether. Es wurde ebenfalls zur Kontrolle seiner Reinheit analysirt: der Versuch ergab 82.54 pCt. Kohlenstoff und 13.86 pCt. Wasserstoff (aus der Differenz 3.60 pCt. Sauerstoff), die Theorie verlangt 82.66 pCt. Kohlenstoff, 13.77 pCt. Wasserstoff und 3.55 pCt. Sauerstoff. Der Schmelzpunkt der silberglänzenden Blätter lag bei 82.8° und das specifische Gewicht der verflüssigten Substanz betrug: $d_{25.5} = 0.7997$; $d_{20.5} = 0.7947$.

Aus diesem Körper bildet sich bei der wieder nach alter Vorschrift ausgeführten Hydrogenisirung ein Kohlenwasserstoff von bereits ungewöhnlicher Molekulargrösse: das normale Hentriacontan $C_{31}H_{64}$ (von *τριάκοντα* = 30). So wenig die Darstellung der Substanz auf Schwierigkeiten stösst, so scharf lassen sich auch in dieser Höhe noch die wesentlichen Eigenschaften derselben feststellen. In der äusseren Erscheinung freilich gleicht der Körper vollständig den tieferen Homologen, dagegen ist die Aenderung im physikalischen Verhalten regelmässig fortgeschritten; so löst sich dies Paraffin beispielsweise in Aether schon ziemlich schwer auf. Auch der Schmelzpunkt liegt wiederum ein merkliches höher: an einem zehntelgradigen Normalthermometer wurden für das vorliegende Präparat 68.1° abgelesen. Das Gewicht der Flüssigkeit war auch hier das nahezu constante eines geschmolzenen Paraffins: $d_{22.1} = 0.7808$; $d_{20.5} = 0.7730$; $d_{22.5} = 0.7619$. Den Siedepunkt konnte ich ohne besondere Alteration der Substanz

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 82, 249.

unter einem Druck von 15 mm noch mit vollkommener Schärfe bei 302° ablesen (für diese höheren Bestimmungen wurde ein Quecksilberthermometer benutzt, dessen Milchglasskala mit enger Theilung gegen 200° begann). Was die Analyse anbetrifft, deren Resultat schon nach vorstehenden Daten nicht zweifelhaft sein konnte, so wurde dieselbe an einem Präparat, welches zweimal zu je 3 Volumgewichtsbestimmungen gedient hatte, und dazwischen zweimal destillirt worden war, ausgeführt und giebt also zugleich den Grad der Reinheit noch nach dieser Behandlung an: Gefunden 85.23 pCt. Kohlenstoff und 14.87 pCt. Wasserstoff, berechnet für $C_{31}H_{64} = 85.32$ pCt. Kohlenstoff und 14.68 pCt. Wasserstoff.

Das Stearon, $C_{35}H_{70}O$, wurde zuerst von Heintz ¹⁾ rein dargestellt, indessen beschränkt auch seine bisherige Kenntniss sich auf eine Schmelzpunktsangabe. Ich befolgte hier nochmals das angegebene, wesentlich verbesserte Darstellungsverfahren mit sehr befriedigendem Ergebnisse, wenngleich in Folge von Spaltung die Ausbeute an reiner Substanz nicht die Hälfte der theoretischen Menge erreicht. Das aus Butylalkohol umkrystallisirte und zuletzt mit Aether gewaschene Keton enthielt 83.01 pCt. Kohlenstoff und 13.99 pCt. Wasserstoff (aus der Differenz 3.00 pCt. Sauerstoff), statt 83.00 pCt. Kohlenstoff, 13.84 pCt. Wasserstoff und 3.16 pCt. Sauerstoff für obige Formel $C_{35}H_{70}O$. Unmittelbar oberhalb des gefundenen Schmelzpunktes von 88.4° (frühere Angabe 87.8°, wahrscheinlich uncorr.) war das specifische Gewicht $d_{20,4} = 0.7979$; $d_{25} = 0.7932$.

Die Reduktion des Stearons durch successives Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Jodwasserstoffphosphormischung ergibt fast quantitativ das normale Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$. Eine Elementarbestimmung, welche wieder mit dem bereits zu mehreren Bestimmungen benutzten Präparate ausgeführt wurde, wies 85.24 pCt. Kohlenstoff und 14.88 pCt. Wasserstoff nach; für vorstehende Formel, die durch Bildungsweise und Eigenschaften der Substanz jedem Zweifel entrickt wird, berechnen sich 85.366 pCt. Kohlenstoff und 14.634 pCt. Wasserstoff. — Zur definitiven Reinigung des Rohprodukts (wenig ölige Beimengung, Schmelzpunkt ca. 72° und relativ wenig tiefer, als in anderen Rohprodukten) genügte einmalige Umkrystallisation aus Aether, worin sich der Körper übrigens selbst in der Wärme schwer löst. Ueber seine äusseren sehr schönen Eigenschaften lässt sich das schon oben beim Tricosan angegebene wörtlich wiederholen, obwohl natürlich beim näheren Zusehen feinere in der Differenz der Zusammensetzung begründete Unterschiede sich alsbald kund thun. Der Schmelzpunkt liegt bei 74.7° und das specifische Gewicht im flüssigen Zustande

¹⁾ Pogg. Ann. XCVI, 65.

war: $d_{44,2} = 0.7816$; $d_{44,3} = 0.7775$; $d_{44,4} = 0.7664$. Unter 15 mm stellte sich der Quecksilberfaden sogleich und definitiv in den Dämpfen des so gut wie unzersetzt übergehenden Pentatriacontans auf 331° ein. —

Die vorstehend beschriebene Reihe von 15 fast durchweg neuen, jedenfalls aber durchgehends zum ersten Male im Zustande grosser chemischer Reinheit dargestellten, in Bezug auf besonders wichtige Eigenschaften genau untersuchten und in's übliche System eingefügten Kohlenwasserstoffen ist im Grunde, ein vollständiges Bild von den höheren Normalparaffinen zu geben. Schon weil diese Experimentaluntersuchung in ihrem gesammten Umfange nicht leicht durch den Einzelnen controlirbar sein dürfte, muss es nochmals als ein wesentlicher Vorzug derselben betont werden, dass Jedermann durch beliebige Wiederdarstellung von nur ein' oder dem anderen der vielen hier zusammengereichten Präparate mit verhältnissmässig sehr geringem Zeit- oder Arbeitsaufwand eine scharfe Controlle über die ganze Versuchsreihe auszuüben vermag. Dieser Umstand lässt jede, auf Grund des directen Vergleichs leicht ausführbare Kritik der durchaus unzulänglichen älteren Arbeiten in gleicher Richtung (zusammengestellt von Beilstein, Handb. d. org. Chem. u. a. a. O.) hier wenigstens völlig überflüssig erscheinen. Nur darauf sei kurz hingewiesen, dass das specifische Gewicht reiner, flüssiger Normalparaffine den Betrag 0.78 überhaupt nicht merklich überschreiten kann (siehe unten). Für solche Wiederholungsversuche ist übrigens die Reduction der Ketone bequemer und ergiebiger, als die nur partielle der Säuren.

Obwohl es nummehr leicht ist, die Eigenschaften der höheren noch fehlenden Normalparaffine für etwaige Identifikationen oder für praktische Zwecke mit genügender Genauigkeit durch Interpolation zu ermitteln, wünschte ich doch noch einige der Kohlenwasserstoffe, denen ich bei Fortführung dieser Arbeiten des öfteren zu begegnen erwarte, schon jetzt in Substanz durch meine Hände gehen zu lassen, um alles Spätere auf eine möglichst positive Grundlage aufbauen zu können. Auch das so reichlich vorliegende Ausgangsmaterial ermunterte schliesslich noch dazu, wenigstens bis zum 24. Gliede der normalen Paraffinreihe für deren thatsächliche Vollständigkeit zu sorgen. Da die höheren Homologen des Acetons, nach der oben erwähnten Behandlung mit überschüssigem PCl_5 bis auf schliesslich ca. 200°, leicht und vollständig durch die Jodphosphormischung reducirt sind, ging ich für die normalen Kohlenwasserstoffe mit 20, 21, 22 und 24 Kohlenstoffatomen ebenfalls von solchen Körpern aus. Auf deren völlige Reindarstellung konnte hier jedoch verzichtet werden, wegen der grossen Leichtigkeit, mit welcher ihre Reduktionsprodukte, die Hydrocarbure, sich behandeln lassen, wenn nur von vornherein die Entstehung benachbarter Homologen ausgeschlossen wird.

Durch die früher (diese Berichte X, 2084) beschriebene Destillation des Ricinusöls im luftverdünnten Raume bequem gewinnbares Oenanthol, $C_7H_{14}O$, lässt sich bei Anwendung einer einfachen Vorsichtsmaassregel leicht und ausschliesslich in Heptylsäure umwandeln. Erwärmt man verdünnte Salpetersäure (auf 1 Volumtheil Säure 1.4 nimmt man 2 Theile Wasser), die in geräumigen Retorten mit dem halben Gewicht Oenanthol (je 120—150 g) überschichtet ist, so beginnt bald von einem Punkte der Berührungsfläche aus unter eigenthümlicher Farbenerscheinung — welche der Eisenvitriolreaktion auf Salpetersäure auffallend ähnelt und vielleicht auch von einem nicht sehr verschiedenen Prozesse herrührt — eine sich rasch fortsetzende, von wiederholten Explosionsstössen begleitete Reaktion, deren Heftigkeit die Oxydation grösserer Mengen von Oenanthol zu einer unerquicklichen Arbeit macht. Dagegen verläuft die Operation unter gleichmässiger Wärme- und Gasentbindung, wenn man sie, sobald die Reaktion beginnt, dadurch mässigt, dass man nach Entfernung des Feuers die freischwebenden Retorten so fort in geräumige Wasserbäder eintauchen lässt, indem man letztere durch Aufwinden eines Stativs hebt. Ueberdestillirtes Oenanthol wird beim freiwilligen Nachlassen der Reaktion wieder zurückgegossen und nochmals kurze Zeit zu gelindem Sieden erhitzt. Man wäscht die entstandene Fettsäure, rectificirt im luftverdünnten Raume und nimmt, um ein sehr reines Präparat zu erhalten, noch eine Umkrystallisation durch das Barytsalz hindurch vor. Die von anderen Seiten erwähnte Bildung niederer Homologen wurde bei solch' regelmässigem Reaktionsverlauf nicht wahrgenommen. Da dergestalt beträchtliche Mengen von normalheptylsaurem Baryt, $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$, zur Verfügung standen, habe ich denselben in verschiedenen Operationen mit normalem myristinsaurem oder palmitinsaurem oder endlich stearinsaurem Baryt (sowie etwas gepulvertem Aetzkalk) verrieben und durch die trockene Destillation (unter 10—15 mm) dieser Gemenge Ketone mit 20, 22 und 24 Kohlenstoffatomen erhalten, welche nach wiederholter Rektifikation im Vacuum und einer Krystallisation aus viel Alkohol constant siedeten und sich dann auch als geeignete Grundlage einer ersten Darstellung der correspondirenden Kohlenwasserstoffe erwiesen.

Ein zu der ganz wie in allen früheren Fällen leicht ausführbaren Synthese normalen Eicosans, $C_{20}H_{42}$, passendes Keton entsteht demnach bei der trockenen Destillation von Baryumheptylat mit Baryummyristat. Es ist eine hochschmelzende, unter einem Druck von 11 mm vollständig zwischen 210—211° übergehende Substanz. Das Reduktionsprodukt dieses Körpers wird nach der gewöhnlichen Behandlung mit Wasser und Kalilauge unter genügender Luftverdünnung rectificirt und aus einer concentrirten, ätherischen Lösung durch Alkoholzusatz gefällt, respective aus Aetherweingeist umkrystallisirt.

Man erhält so ein Hydrocarbür, dessen Schmelzpunkt sich sehr bald bei 36.7° einstellt und dessen völlig constanter Siedepunkt unter ca. 15 mm bei 205° liegt. Die Analyse ergab 85.13 pCt. C und 15.16 pCt. H; für die Formel $C_{20}H_{42}$ berechnen sich 85.10 pCt. C und 14.9 pCt. H. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Kohlenwasserstoffs ist bei 36.7° bezogen auf Wasser von $4^{\circ} = 0.7779$, und ferner ist $d_{40.3} = 0.7487$; $d_{50.3} = 0.7363$. In Betreff der bei diesem und den noch anzuführenden Paraffinen ins Auge fallenden Eigenschaften braucht den früheren Bemerkungen nichts beigelegt zu werden: höhere benachbarte Glieder dieser schönen, homologen Reihe sind bei gleichmässiger Reinheit auch für den geübtesten Blick ohne genaue Prüfung nicht von einander zu unterscheiden.

Das Material zur Darstellung normalen Docosans, $C_{22}H_{46}$, ist ein durch Erhitzen von Baryumpalmitat mit Baryumheptylat entstehendes, gut krystallinisches Keton, das gereinigt unter 10 mm bei 231° überging. Der daraus reducirte Kohlenwasserstoff enthielt, nachdem er einer leichten Reinigung vermittelt Rektification im Vacuum und Krystallisiren aus Aetherweingeist unterworfen worden war, 85.17 pCt. C und 15.06 pCt. H; die Berechnung fordert für $C_{22}H_{46} = 85.16$ pCt. C und 14.84 pCt. H. Normaldocosan schmilzt im Capillarröhrchen bei 44.4° und siedet unter ca. 15 mm bei 224.5° . Für das geschmolzene Hydrocarbür war $d_{44.4} = 0.7782$; $d_{70.5} = 0.7549$; $d_{90.3} = 0.7422$.

Schliesslich wurde normales Tetracosan, $C_{24}H_{50}$, durch Reduktion des entsprechenden Ketons (aus Baryumstearat mit Baryumheptylat, siedet unter 10 mm bei 248°) dargestellt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 51.1° , und seine Dichte ist im flüssigen Zustande $d_{51.1} = 0.7786$; $d_{70} = 0.7628$; $d_{90.0} = 0.7481$. Der Kochpunkt des Tetracosans liegt unter 15 mm bei 243° . Die Verbrennung ergab 85.22 pCt. C und 14.97 pCt. H, gegenüber 85.21 pCt. C und 14.79 pCt. H für $C_{24}H_{50}$. An die im Verlaufe dieser Arbeiten bereits ausgeführten Elementaranalysen mag sich die Notiz anknüpfen, dass ich mich seit lange und stets mit grosser Sicherheit der sonst weniger beliebten schwarzen und ziemlich harten Gummipropfen behufs Verschluss der Verbrennungsröhren bediene. Die jetzt gewöhnlichen hellgrauen, weichen Stopfen verdienen, wenn man der Qualität nicht sehr sicher ist, für vollkommene Apparatverschlüsse ein nur mässiges Vertrauen.

Die Bildung eines nach Entstehungsweise und Eigenschaften normalen Heneicosans, $C_{21}H_{44}$, durch trockene Destillation von undecylensaurem Baryt und Reduktion des so resultirenden wasserstoffärmeren Ketons kann begreiflicherweise nicht als der bequemste oder ergiebigste Weg zur Erreichung des genannten Hydrocarbürs, sondern nur als ein synthetisches Probestück zur Ermittlung der Grenzen für die anfangs beschriebene Methode betrachtet werden.

Gleichwohl führte auch hier, wie ausnahmslos in den früheren Fällen, ein einziger Versuch glücklich zu einer genügenden Menge reinen Kohlenwasserstoffs. Es darf daher fast als ein eigenthümliches Zutreffen bezeichnet werden, wenn ganz allein das aus Undecylensäure direkt erhaltene Präparat, dessen Beobachtung doch zu so vielen anderen gelungenen veranlasste, selbst bei Wiederholung des Versuchs von zweifelhafter Qualität war. Der Schmelzpunkt des Heneicosans liegt bei 40.4° und sein specifisches Gewicht als Flüssigkeit ist $d_{40.4} = 0.7783$; $d_{44.4} = 0.7557$; $d_{60.0} = 0.7400$. Unter einem Druck von 15 mm Quecksilber destillirt es bei 215° über. Die Verbrennung gab 85.10 pCt. C und 15.00 pCt. H, statt der für $C_{20}H_{42}$ berechneten 85.13 pCt. C und 14.87 pCt. H.

Das normale Heneicosan füllt die letzte Lücke in der langen Reihe von 19 homologen Paraffine aus, deren positive Kenntniss einstweilen wünschenswerth schien. Weitere Angaben über Gewinnungsmethoden dieser Körper sowie deren Verhalten in Richtungen, die bei einer ersten Uebersicht noch nicht eingeschlagen werden mochten, müssen der fortgesetzten Arbeit vorbehalten bleiben. Für manche Zwecke wird das Herausgreifen von drei oder zwei, ja selbst von nur einem Repräsentanten der Reihe genügen. —

Einen Ueberblick über einige der wichtigsten Thatsachen, welche im Vorstehenden mitgetheilt wurden, gestattet die nachstehende Tabelle Seite 1720 und 1721.

Schon weiter oben war die Untersuchung zu dem Satze gelangt: Gleiche Volume geschmolzener Normalparaffine haben (sehr annähernd) gleiches Gewicht — und da derselbe dort nur aus wenig Daten und so jedenfalls nicht für die ganze homologe Reihe mit Sicherheit abgeleitet werden konnte, wurde er einer im darauffolgenden beschriebenen weiteren Prüfung unterworfen. Wie man nun aus der vollständigen Aufzählung der bereits anfänglich und noch späterhin dargestellten Kohlenwasserstoffe (ohne Nonan und Decan) sieht, gilt dieser Satz für die lange Folge der höheren Sumpfgashomologen, also die 25 Hydrocarbure vom Undecan $C_{11}H_{24}$ bis zum Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$. Während für die genannten Homologen — von denen 17 sorgfältig durch mich untersucht wurden, so dass über die fraglichen Eigenschaften der augenblicklich noch fehlenden 8 Zwischenglieder keinerlei Zweifel besteht — das Molekulargewicht ($H_2 = 2$) von 156 auf 492 steigt, bleibt das absolute Gewicht der soeben geschmolzenen Körper fast das nämliche, indem es für 1 L zwischen 773 und 781 g, also um nur etwa 1 pCt. seines Gesamtbetrages, schwankt. Es liegt ferner auf der Hand, dass diese schon genügend ausgedehnte Reihe sich mit demselben Ergebniss noch um ein beträchtliches nach oben hin fortsetzt.

Normaler Kohlenwasserstoff		Procentische Zusammensetzung	
Benennung	Formel	Berechnet für H = 1, C = 12	Gefunden
Undecan	$C_{11} H_{24}$	C = 84.615; H = 15.385	C = 84.58; H = 15.52
Dodecan	$C_{12} H_{26}$	» 84.706; » 15.294	» 84.71; » 15.28
Tridecan	$C_{13} H_{28}$	» 84.78; » 15.22	» 84.74; » 15.31
Tetradecan	$C_{14} H_{30}$	» 84.85; » 15.15	» 84.83; » 15.23
Pentadecan	$C_{15} H_{32}$	» 84.905; » 15.095	» 84.90; » 15.28
Hexadecan	$C_{16} H_{34}$	» 84.96; » 15.04	» 84.93; » 15.25
Heptadecan	$C_{17} H_{36}$	» 85.00; » 15.00	» 84.98; » 15.20
Octadecan	$C_{18} H_{38}$	» 85.04; » 14.96	» 84.99; » 15.19
Nonadecan	$C_{19} H_{40}$	» 85.075; » 14.925	» 85.06; » 15.12
Eicosan	$C_{20} H_{42}$	» 85.10; » 14.90	» 85.13; » 15.16
Heneicosan	$C_{21} H_{44}$	» 85.13; » 14.87	» 85.10; » 15.00
Docosan	$C_{22} H_{46}$	» 85.16; » 14.84	» 85.17; » 15.06
Tricosan	$C_{23} H_{48}$	» 85.185; » 14.815	» 85.11; » 14.99
Tetracosan	$C_{24} H_{50}$	» 85.21; » 14.79	» 85.22; » 14.97
Heptacosan	$C_{27} H_{56}$	» 85.264; » 14.736	» 85.28; » 14.92
Hentriacontan . . .	$C_{31} H_{64}$	» 85.32; » 14.68	» 85.23; » 14.87
Pentatriacontan . .	$C_{35} H_{72}$	» 85.366; » 14.634	» 85.24; » 14.88

Zur Aufstellung eines einfachen Volumengesetzes für den tropfbar flüssigen Zustand ist man auf derartige Thatsachen hin dann vollständig befugt, wenn auch noch die genannte, zwar geringfügige, aber doch ausserhalb etwaiger Versuchsfehler liegende Abweichung von einem ganz constanten Gewichte als blosse Störung eines im günstigsten Falle mit völliger Genauigkeit zutreffenden Naturgesetzes betrachtet werden muss. In der That ist man, wie ich alsbald zeigen werde, zu dieser Auffassung der Sachlage berechtigt und es führt die Deutung jener kleinen Deviation mit ihrer allmählichen Steigerung zu einer vorläufig ge-

Schmelzpunkt	Spec. Gewicht der Flüssigkeiten beim Schmelzpkt. Wasser von 4 = 1000°	Molek.- Gew. H ₂ = 2	Molek.- Volumen Mol.-Gew. : Sp.-Gew.	Molekular- Volumen Reducirt C ₂₅ H ₇₂ = 492	Siede- punkt unter circa 15 mm	Die Differenz zwischen Schmp. und Siedepunkt wächst mit dem Molekular- Gewicht.
- 26.5°	774.5	156	201.4	157.4	81°	107.5°
- 12°	773.1	170	219.9	171.8	98°	110°
- 6.2°	775.5	184	237.3	185.5	114°	120.2°
+ 4.5°	775.3	198	255.4	199.6	129.5°	125°
+ 10°	775.8	212	273.2	213.5	144°	134°
+ 18°	775.4	226	291.4	227.7	157.5°	139.5°
+ 22.5°	776.7	240	309.0	241.5	170°	147.5°
+ 28°	776.8	254	326.9	255.5	181.5°	153.5°
+ 32°	777.4	268	344.7	269.4	193°	161°
+ 36.7°	777.9	282	362.5	283.3	205°	168.3°
+ 40.4°	778.3	296	380.3	297.3	215°	174.6°
+ 44.4°	778.2	310	398.3	311.3	224.5°	180.1°
+ 47.7°	778.5	324	416.2	325.3	234°	186.3°
+ 51.1°	778.6	338	434.1	339.3	243°	191.9°
+ 59.5°	779.6	380	487.4	380.9	270°	210.5°
+ 68.1°	780.8	436	558.4	436.4	302°	233.9°
+ 74.7°	781.6	492	629.47	492	331°	256.3°

nügenden Erklärung der ganzen, schon in ihrer hier vorliegenden Annäherungsform überraschend einfachen Gesetzmässigkeit.

Zunächst bedarf es wohl keiner längeren Erörterung, um die Annahmestellung der mitgetheilten Zahlenreihe hervorzuheben und daran zu erinnern, dass die specifischen Gewichte sowohl fester als tropfbar flüssiger Substanzen in der Regel um grosse Beträge differiren, werde die Beobachtung auch unter den verschiedensten Temperaturbedingungen ausgeführt. Jedermann kennt die systematisch so werthvollen Resultate, welche Hr. L. Meyer für die Elemente im starren Zustande

aus dieser Sachlage zu ziehen wusste. Es kann füglich nicht bezweifelt werden, dass die von dem genannten und zahlreichen andern Forschern aufgefundenen Regelmässigkeiten sich späterhin einer einheitlichen Formulierung werden unterziehen lassen, allein gerade deren Ermittlung ist sicher keine einfache Aufgabe. Handelt es sich doch um Auf-
findung einer Gleichung, welche möglichst einfache Beziehungen zwischen Qualität und Quantität aller chemisch verschiedenen Individuen (Moleküle) anzugeben, und welche dabei, was vielleicht das schwierigste ist, deren wechselndem Wärmeinhalt Rechnung zu tragen hat. Dies sind drei vom heutigen Stande der Wissenschaft vorgesehene Variablen, deren jede für sich noch dazu in Componenten zerlegbar sein kann. Die erschöpfende experimentelle Beantwortung einer so vielseitigen Frage wird nun häufig als etwas ganz unthunliches bezeichnet, ja man geht manchmal so weit, die Existenz einfacher Volumbeziehungen für Solide und Liquide von vorneherein, beispielsweise unter der Hindeutung auf vermuthete complicirte, inter- und intramolekulare Anziehungserscheinungen und ähnliches in Abrede zu stellen. Und doch muss die Forschung solche Hemmnisse beseitigen, um die Grenzen, zwischen welche Gay-Lussac's schöne Beobachtungen und Avogadro's scharfe Spekulationen über Gase sie vorläufig einschliessen, in gesundem Fortschritte zu erweitern.

Bei der oben geschilderten Synthese der höheren Normalparaffine war ich bestrebt, eine Körpergruppe zu gewinnen, in welcher einmal die erste der angeführten 3 Variablen, die wechselnde Qualität der Materie, möglichst eliminirt und in der sodann der Wärmeinhalt ein stetig mit dem Molekulargewicht wachsender wäre, so dass also von 2 Variablen so viel nur irgend möglich abstrahirt und die Frage in dieser Beschränkung gestellt werden könnte: wie ändert sich das Molekularvolumen flüssiger (und fester) Körper bei Aenderung des Molekulargewichts?

Auf die langsame Aenderung des procentischen Kohlen- und Wasserstoffgehalts der Paraffine C_nH_{2n+2} wurde bereits oben ausdrücklich hingewiesen. Vom Undecan $C_{11}H_{24}$ bis zum Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$ aufwärts beträgt dieselbe, obwohl das Molekulargewicht sich mehr als verdreifacht, nur ± 0.751 pCt. (Der Kohlengehalt steigt von 84.615 pCt. nur auf 85.366 pCt., während der Wasserstoffgehalt von 15.385 pCt. nur auf 14.634 pCt. sinkt). Sonach unterscheiden sich besonders die höheren Sumpfgashomologen (von den zehn ersten Gliedern der Reihe abgesehen) wenig von polymeren Substanzen. Am günstigsten zur Lösung mechanischer Probleme lägen natürlich die Zusammensetzungsverhältnisse bei den Aethylenhomologen oder »Olefinen«, welche als wirkliche Polymere aufzufassen sind und insgesamt der Formel C_nH_n mit 85.714 pCt. Kohlenstoff und 14.286 pCt. Wasserstoff entsprechen: ob aber bei diesen Körpern — deren nicht leichte Reindarstellung in engem Anschluss an das Vorliegende in Angriff

genommen wurde — der bekanntlich bei den Anfangsgliedern stark ausgeprägte Charakter »ungesättigter Verbindungen« nach oben hin mehr und mehr verschwindet und zwar in einer Weise, dass die Vergleichbarkeit dieser Homologen wiederum durch eine Störung von eigenthümlichem Charakter gehindert wird oder nicht, kann erst durch die Untersuchung festgestellt werden. —

Jedenfalls wird man nicht leicht ein regelmässigeres Fortschreiten der Eigenschaften finden, als es bei den höheren Normalparaffinen vorhanden ist; während Nonan-Decan-Undecan noch sehr deutlich eine periodische Schwankung der Fusionstemperaturen für gerade und ungerade Kohlenstoffatomzahl aufweisen, tritt weiter nach oben in der Reihe, abstrahirt man auch von der stetigen Abnahme der Schmelzpunktsdifferenzen für jedes weitere CH_2 , diese Oscillation der Schmelzpunktcurve immer mehr und bald fast ganz zurück. — Ein einfaches Mittel auch aus Reihen mit starker Schwankung der Eigenschaften brauchbare Versuchsobjekte für vorläufige Studien zu machen, besteht selbstverständlich darin, nur deren abwechselnde (gerade oder ungerade) Glieder in Betracht zu ziehen. — Vorstehende Andeutungen mögen zur Fixation einiger Punkte genügen, welche bei dieser Arbeit, mit im Hinblick auf spätere, ins Auge gefasst wurden.

Ich finde also den Grund für die fast genau übereinstimmenden specifischen Gewichte soeben geschmolzener Normalparaffine in deren ähnlicher procentischer Zusammensetzung neben der gleichmässigen Aenderung ihrer Eigenschaften: die unbedeutende Schwankung der Volumgewichte wird wesentlich durch die allmähliche Aenderung des Kohlenwasserstoffgehalts veranlasst. Zum Nachweis für die Richtigkeit dieser Ansicht vorzüglich geeignet erscheinen einige Volumgewichtsbestimmungen, die von mir grösstentheils gelegentlich der früheren Arbeiten über die höheren Fettsäuren ausgeführt, aber bis jetzt nirgends mitgetheilt wurden.

Bekanntlich nimmt in der Essigsäurereihe das specifische Gewicht mit dem Wachsen der homologen Moleküle ab: man kann nicht umhin, diesen Umstand hauptsächlich dem Sinken des Sauerstoffgehaltes zuzuschreiben, indem ein Blick auf die allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ lehrt, dass durch die ganze Reihe das gegenseitige Verhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff ein constantes bleibt (nämlich $\text{C}_n\text{H}_{2n} = 12n:2n = 6:1$). Nun vermag man zwar aus den älteren Daten die Abnahme des specifischen Gewichts dieser Flüssigkeiten beim Schmelz- oder Erstarrungspunkt, beispielsweise mit der Essigsäure beginnend — die flüssig bei 17° das specifische Gewicht 1.06 hat — durch die Reihe aufwärts nur approximativ festzustellen, da die meisten Beobachtungen in einiger Entfernung vom Erstarrungspunkt ausgeführt wurden; jedoch zeigt sich mit vollster Regelmässigkeit in den beifolgenden Dichten der soeben geschmolzenen höheren Fettsäuren diese Abnahme, und

ferner auch die zugleich mit der procentischen wachsende, wie diese schliesslich verlangsamende Annäherung an die Volumgewichte der gänzlich sauerstofffreien Hydrocarbure:

$C_n H_{2n} O_2$	Schmp. (nach älteren Angaben)	Spec. Gewicht (eben geschm.)	Mol.-Gew. ($H_2 = 2$)	Mol.-Vol. (Mol.- Gewicht : Spec. Gewicht.)	Mol.-Vol. (Laurins. = 200)	Zusammen- setzung
$C_{12} H_{24} O_2$ Laurinsäure	43.6°	0.8750	200	228.5	200	72.00 pCt. C 12.00 » H 16.00 » O
$C_{14} H_{28} O_2$ Myristinsäure	53.8°	0.8622	228	264.4	231.4	73.69 » C 12.28 » H 14.03 » O
$C_{16} H_{32} O_2$ Palmitinsäure	62.0°	0.8527	256	300.2	262.7	75.00 » C 12.50 » H 12.50 » O
$C_{18} H_{36} O_2$ Stearinsäure	69.2°	0.8454	284	335.9	294.0	76.05 » C 12.68 » H 11.27 » O

Immerhin ist das specifische Gewicht der geschmolzenen Stearinsäure, ihrem ansehnlichen Sauerstoffgehalt entsprechend, noch wesentlich von demjenigen der Paraffine verschieden: und somit wird diese Tabelle in passender Weise durch einige Dichtebestimmungen der Ketone vervollständigt, wie sie nach der früheren Beschreibung beim Erwärmen von Salzen vorgenannter Säuren mit Acetaten sich bilden. Der Anschluss der beiden Gruppen ist, abgesehen von ihrer differirenden chemischen Funktion, schon darum ein ganz ungezwungener, weil auch für die Ketone $C_n H_{2n} O$ der Kohlen- und Wasserstoffgehalt wiederum das nämliche gleichbleibende Gewichtsverhältniss 6:1 hat.

$C_n H_{2n} O$	Schmp.	Spec. Gewicht (eben geschm.)	Mol.-Gew. $H_2 = 2$	Mol.-Vol. (Mol.- Gewicht : Spec. Gewicht)	Mol.-Vol. $H_{26}C_{12}O$ = 198)	Zusammen- setzung
$C_{13} H_{26} O$	28°	0.8229	198	246.6	198	78.79 pCt. C 13.13 » H 8.08 » O
$C_{15} H_{30} O$	39°	0.8182	226	276.2	227.3	79.65 » C 13.27 » H 7.08 » O
$C_{17} H_{34} O$	48°	0.8140	254	312.0	256.7	80.31 » C 13.39 » H 6.30 » O
$C_{19} H_{38} O$	55.5°	0.8108	282	347.8	286.2	80.85 » C 13.48 » H 5.67 » O

Der Sauerstoffgehalt ist beim letztgenannten Keton schon beträchtlich herabgesunken, so dass die specifischen Gewichte dieser Substanzen denjenigen der Kohlenwasserstoffe ein bedeutendes näherrücken. In hervorragender Weise aber nähert sich der Kohlen- und Wasserstoffgehalt — immer noch mit dem constanten Verhältniss 6 : 1 — in den hochmolecularen, durch Erhitzen der fettsauren Salze für sich allein entstandenen Ketonen $C_n H_{2n} O$ dem procentischen Gehalt der Paraffine, während zugleich der Sauerstoffbetrag vom Lauron bis zum Stearon ein weit geringerer wird, als in der grossen Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen.

$C_n H_{2n} O$	Schmp.	Spec. Gewicht (oben geschm.)	Mol.-Gewicht ($H_2 = 2$)	Mol.-Vol. (Mol. Gewicht : Spec. Gewicht)	Mol.-Vol. (Laurins. = 338)	Zusammensetzung
$C_{33} H_{66} O$ Lauron	69.0°	0.8036	338	420.6	338	81.65 pCt. C 13.61 » H 4.74 » O
$C_{37} H_{74} O$ Myriston	72.3°	0.8013	394	491.7	395.1	82.23 » C 13.71 » H 4.06 » O
$C_{31} H_{62} O$ Palmiton	82.8°	0.7997	450	562.7	452.2	82.66 » C 13.77 » H 3.55 » O
$C_{35} H_{70} O$ Stearon	88.4°	0.7979	506	634.1	509.5	83.00 » C 13.83 » H 3.16 » O

In der ganzen untersuchten Körpergruppe ändert sich das Volumen von Flüssigkeiten bei ihrem Erstarrungspunkt vor allem mit der procentischen Zusammensetzung, wird dagegen durch die Grösse des Molekulargewichts mindestens nicht wesentlich, wahrscheinlich sogar nur in verschwindender Weise beeinflusst. Wie man sieht, kommt das specifische Gewicht für eben geschmolzenes Stearon, $C_{35} H_{70} O$ mit 0.7979 demjenigen des Pentatriacontans, $C_{33} H_{72}$, mit 0.7816 bereits so nahe, dass an einen Zusammenfallen beider convergirenden Zahlen beim weiteren Vorrücken in diesen zwei — oder auch beliebigen anderen — homologen Reihen, gleichviel wie sehr das Molekulargewicht wächst, wenn nur der Sauerstoffgehalt immer geringer wird und die Zusammensetzung sich mehr und mehr der Formel $C_n H_{2n}$ nähert, nicht zu zweifeln ist. Die mitgetheilten Beobachtungen berechtigen also zur Aufstellung des Satzes:

»Gleiche Volume von procentisch und thermisch vergleichbaren Flüssigkeiten haben gleiches Gewicht.«

Das kurz ausgedrückte »procentische« bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung, während »thermisch vergleichbar« vorläufig dahin gedeutet werden mag, dass der Gesamtwärmeinhalt verschiedener Verbindungen deren Molekulargewicht proportional sei. — Der Satz lässt sich übrigens in eine für manche Zwecke bequemere Fassung bringen und lautet dann:

»Das Molekularvolumen von procentisch und thermisch vergleichbaren Flüssigkeiten ist dem Molekulargewicht direkt proportional.«

In den entsprechend bezeichneten Spalten der obigen Zusammenstellungen findet man neben dem Molekulargewicht zunächst das Molekularvolumen in seiner allgemein vergleichbaren Form als Quotienten des specifischen Gewichts in das Molekulargewicht. Ein für die weitere Untersuchung interessantes Resultat ergibt sich, wenn man die durch ein CH_2 veranlasste Volumvermehrung innerhalb aller hier betrachteten Gruppen in's Auge fasst. Man sieht dann sofort aus den Differenzen der Molekularvolumina, dass diese Zunahme in den verschiedenen homologen Reihen, wie auch in ungleicher Höhe derselben merklich die nämliche ist. Für die Normalparaffine beträgt sie 17.83, für die höheren Ketone 17.79, für die sogenannten gemischten Ketone 17.92 und für die höheren Fettsäuren 17.90. — Man weiss, dass Herr H. Kopp in seinen umfangreichen Arbeiten über Molekularvolumina beim Siedepunkte zu einer entsprechenden Zahl 22 gelangt ist. — Angesichts dieses regelmässigen Wachstums begreift es sich leicht, dass die Proportionalität von Molekularvolumen (der eben geschmolzenen Substanzen) und Molekulargewicht eine um so vollkommenere werden muss, je ähnlicher die Zusammensetzung der fraglichen Substanzen derjenigen $n(\text{CH}_2)$ wird. Um nun die zweite Formulierung meines Gesetzes an den gemachten Beobachtungen zu demonstrieren, ist das Molekularvolumen behufs möglichst unmittelbarer Vergleichung mit dem Molekulargewicht, innerhalb der einzelnen Gruppen, in geeigneter Weise reducirt, z. B. für die Normalparaffine durchgehends mit $492 : 629.47$ multiplicirt, dagegen für die höheren Ketone mit $338 : 420.6$ u. s. w. Der Vergleich der betreffenden Spalten zeigt nun ohne weiteres, dass die Proportionalität von Molekulargewicht und Molekularvolumen eine um so vollständigere wird, je grösser die procentische Vergleichbarkeit in den verschiedenen Flüssigkeitsreihen ist. Bei den höheren Normalparaffinen beträgt der Unterschied des nach Angabe reducirten Molekularvolumens vom Heptadecan bis zum Pentatriacontan für je zwei benachbarte Glieder 13.92, ist mithin nur sehr wenig geringer als die Zunahme ($\text{CH}_2 =$) 14 des Molekulargewichts, und das Verhältniss beider differirt nur unbedeutend von 1 : 1. Dagegen findet man in der Gruppe der höheren Ketone vom Lauron bis zum Stearon ein Wachstumsverhältniss von 14.3 : 14, bei den sogenannten gemischten Ketonen von $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$ bis $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$ schon ein solches von 14.7 : 14. Bei den eben geschmolzenen Fettsäuren endlich, oberhalb

der Laurinsäure, wächst das Molekularvolumen ein beträchtliches rascher als das Molekulargewicht, nämlich wie 15.7 : 14. — Da die Frage nach dem Volumen der integrierenden Atome sich stets im Hintergrunde derjenigen nach dem Molekularvolumen befindet, könnten derartige Ergebnisse dazu veranlassen, mit Hilfe einfacher Rechenoperationen in bekannter Weise auch in dieser Richtung Aufschlüsse zu suchen: man wird sich aber hierbei, so schwierig das vielleicht erscheinen mag, stets bewusst sein müssen, dass ein solches Vorgehen den Boden der Hypothese in ungleich höherem Maasse betritt, als dies für eine erste, grundlegende Experimentaluntersuchung statthaft ist. Dagegen erscheint die Ausdehnung des entwickelten Fundamentalsatzes auf Flüssigkeiten überhaupt als ein vollkommen naturgemässer Schritt.

In aller Kürze mag schliesslich noch der bei der mitgetheilten ersten Versuchsreihe für den flüssigen Zustand der Paraffine bevorzugte Erstarrungspunkt gewürdigt werden, gegenüber dem von der Mehrzahl ähnlicher Untersuchungen gewählten Siedepunkt. Die bequeme Zugänglichkeit der ersteren Normaltemperatur bei allen hier in Betracht kommenden Substanzen — nur wenige tiefschmelzende Paraffine ausgenommen, konnte man schon vor Beginn der Untersuchung erwarten. Als Vergleichungstemperatur schien sie aber darum den Vorzug vor anderen zu verdienen, weil wenige Phaenomene von äusseren Einflüssen in so hohem Grade unabhängig und darum wesentlich durch die Eigenschaften der direkt beteiligten Materie bedingt sind, als dasjenige der Schmelzung. Man weiss, wie wenig dasselbe durch fremde Einwirkungen alterirt wird und sich dadurch vor dem aus theilweise wohl noch nicht genügend erkannten Ursachen höchst veränderlichen Siedepunkte sehr vortheilhaft auszeichnet.

Nachdem nun die Frage in Betreff der Raumerfüllung anderer als der gasförmigen Körper auf's Neue gestellt, der Weg zu ihrer allgemeinen Beantwortung angegeben und für die nächstliegende wie auch schwierigste Seite des Problems mit Erfolg benutzt worden ist, wird es zwar immer noch eines beträchtlichen Zeit- und Müheaufwandes bedürfen, bis man nach allen Seiten die in Aussicht stehenden Vortheile gewinnen kann: jedenfalls ist aber ein Gebiet, dessen lohnender Bearbeitung vorher ungewöhnliche Schwierigkeiten entgegenzustehen schienen, nunmehr verhältnissmässig leicht zugänglich und für den sorgfältigen Experimentator geebnet.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1882.

343. F. Krafft und B. Stauffer: Ueber die Nitrile,
 $C_nH_{2n+1}.CN$, der höheren Fettsäuren.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Die bisher noch unbekannten Nitrile der höheren Fettsäuren stehen in ihren physikalischen Eigenschaften den Kohlenwasserstoffen kaum nach und übertreffen diese voraussichtlich durch eine weit grössere Gefügigkeit gegenüber verschiedenartigen Reagentien, so dass sie von einiger Bedeutung für die Kenntniss der hochmolekularen Fettkörper sein dürften. Ein Verfahren zur bequemen und ausgiebigen Erlangung solcher Substanzen wurde im hiesigen Laboratorium schon früher an der Undecylensäure und ihren Derivaten erprobt, und wie zu erwarten stand, führen dieselben Operationen in sehr glattem Reaktionsverlauf auch von den höheren Gliedern der Ameisensäurereihe durch deren Amide hindurch zu den Nitrilen. Diese Mittheilung beschränkt sich auf Darstellung und Beschreibung des Lauronitrils, $C_{12}H_{23}N$; Myristonitrils, $C_{14}H_{27}N$; Palmitonitrils, $C_{16}H_{31}N$ und Stearonitrils, $C_{18}H_{35}N$.

Zur Gewinnung der Amide hochmolekularer Carbonsäuren ist die von Liebig und Wöhler in ihrer so oft genannten Untersuchung über Benzoylverbindungen zur Darstellung des Benzamids verwertete Reaktion weitaus die empfehlenswertheste. Sie gestattet, wenn man richtig operirt, mit fast quantitativem Ergebniss beliebige Säuremengen rasch und in offenen Gefässen in's entsprechende Amid umzuwandeln. Bringt man die flüssige oder zerriebene, freie Säure mit Phosphor-pentachlorid im molekularen Verhältniss zusammen, so erfolgt meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung, welche durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt und vollendet werden kann. Das so entstandene farblose, ölige Gemisch zersetzt man ohne weiteres unter mässiger Abkühlung mittelst überschüssiger, starker, wässriger Ammoniakflüssigkeit, welche, während das Oel behufs guten Zerstäubens der Tropfen aus einiger Höhe zufliesst, durch Umrühren in lebhafte Bewegung versetzt wird. Das unlösliche Amid schlägt sich sofort nieder, wird nach dem Verdünnen abfiltrirt, ausgewaschen, ausgepresst und getrocknet (durch längeres Verweilen im Exsiccator oder kurzes Erwärmen im Wasserbade unter 10—15 mm). Mehr als 2—3° differirte der Schmelzpunkt solcher rohen Amide von den gereinigten in keinem Falle: für die eben vorliegende Arbeit ist diese geringfügige Depression übrigens schon darum ohne jeglichen Belang gewesen, weil sie gerade von den ins Auge gefassten Nitrilen herrührte. Das spurenweise Auftreten dieser letzteren kann kaum befremden, sobald man sich der Gegenwart eines so eminent wasser-entziehenden Körpers wie Phosphoroxychlorid bei der Einwirkung

des Ammoniaks auf das Säurechlorid erinnert. Wahrscheinlich ist also diese Nitrilbildung durch geeignete Kühlung oder theilweises Abdestilliren des Oxychlorids leicht zu vermeiden. Für den Augenblick erscheinen sie interessant als Garantie gegen eine grössere Gefahr, nämlich die sehr unliebsame Rückbildung von Fettsäuren neben Amid, welche bei anderen Amidodarstellungen für feinere Untersuchungen recht störend ist. Einmalige Krystallisation aus Weingeist oder Alkohol reinigt die auf obigem Wege erhaltenen Amide vollständig. Deren mehrseitiges Studium bildet einen naturgemässen Theil desjenigen der höheren Fettsäuren überhaupt: vorläufig werden nur, als besonders brauchbar, einige der aus ihnen bereits gewonnenen Nitrile herausgegriffen.

Aus Laurinsäure erhielt man in der geschilderten Weise 96 bis 98 pCt. der theoretischen Menge des Amids (eine Ziffer, welche auch für die Homologen bis zum Stearamid gilt, reines Ausgangsmaterial, wie es nach früher beschriebenen Methoden leicht zu haben ist, vorausgesetzt). Das Lauramid hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{25}NO$ und schmilzt bei 102° . Das halbe Gewicht Phosphorsäureanhydrid genügt reichlich, um demselben die Elemente des Wassers zu entziehen und es glatt in's Nitril umzuwandeln. Mit Rücksicht auf die hygroskopischen Eigenschaften des Anhydrids an der Luft, ferner auf seine nicht vollkommene Mischung bei der Reaktion mag man vom P_2O_5 bei Entwässerung insbesondere kleiner Amidmengen einen mässigen Ueberschuss abwägen, muss jedoch ein allzu viel, weil verlustbringend, vermeiden. Man erwärmt das Gemenge zweckmässig in Retorten aus strengflüssigem, der Phosphorsäure hinlänglich widerstehendem Glase, nachdem man von vornherein auf 10—15 mm evacuirt hat, und destillirt schliesslich das gebildete Nitril aus der anfangs stark schäumenden Mischung in die Vorlage ab.

Man erhält dergestalt sofort reines Lauronitril, $C_{12}H_{23}N$, als ein noch leicht bewegliches, wasserhelles Oel von wenig Geschmack und höchst charakteristischem Geruch (wie ihn beispielsweise auch die gelegentlich zu beschreibenden Nitrile der Undecylensäure und Undecolsäure besitzen). In einer Kältemischung erstarrt Lauronitril sofort zu einer grosskrystallinischen, harten Masse, welche bei $+4^{\circ}$ wieder schmilzt. Es kocht unter einem Druck von 100 mm bei 198° völlig constant und unzersetzt. Das specifische Gewicht des flüssigen Lauronitrils, bezogen auf Wasser von 4° , beträgt beim Schmelzpunkt $d_4 = 0.8350$; bei 15° ist $d_{15} = 0.8273$, bei 98.9° ist $d_{98.9} = 0.7675$. Die Formel $C_{12}H_{23}N$ wurde durch eine Elementaranalyse festgestellt, die zu 79.37 pCt. Kohlenstoff, 13.06 pCt. Wasserstoff und 7.55 pCt. Stickstoff führte, während die Rechnung 79.56 pCt. Kohlenstoff, 12.71 pCt. Wasserstoff und 7.73 pCt. Stickstoff verlangt. (Der Stickstoff wurde

in Salmiak übergeführt und die Menge des letzteren mit Zehntelnormalsilber gemessen.)

Das Amid der Myristinsäure hat man schon einmal aus Myristin durch Erwärmen mit Ammoniak erhalten (vom Schmelzp. 102°); zur Darstellung grösserer Mengen eignet sich vorzüglich der oben angegebene Weg durch's Chlorid der leicht erhältlichen Säure hindurch. Wasserfreie Phosphorsäure entzieht dem bei $104-105^{\circ}$ schmelzenden Myristamid, $C_{14}H_{29}NO$, beim Erhitzen leicht Wasser, und nach dem Abdestilliren des flüchtigen Produktes unter vermindertem Druck hat man wieder ein völlig reines Homologon der Blausäure, das Myristonitril, $C_{14}H_{27}N$, vor sich. Ein solches Präparat enthielt 80.24 pCt. Kohlenstoff, 13.3 pCt. Wasserstoff und 6.59 pCt. Stickstoff, während die angegebene Formel 80.38 pCt. Kohlenstoff, 12.92 pCt. Wasserstoff und 6.7 pCt. Stickstoff verlangt. Das Myristonitril schmilzt bei 19° und siedet unter einem Druck von 100 mm bei 226.5° . Entsprechend dem abnehmenden Stickstoffgehalt ist das spezifische Gewicht der eben geschmolzenen Flüssigkeit ein geringeres, als dasjenige des Lauronitrils; beobachtet wurde $d_{19} = 0.8281$; $d_{25} = 0.8241$; $d_{99} = 0.7724$.

Ebenso leicht zugänglich wie die beiden genannten Nitrile und darum in gleicher Weise zu einlässlichem Studium einladend, ist der aus Palmitamid, $C_{16}H_{33}NO$, vom Schmelzpunkte $106-107^{\circ}$ (ältere Angabe 101.5° für ein Präparat aus Palmitinäther), bei dessen Behandlung mit Phosphoresäureanhydrid entstehende Körper. Das Palmitonitril wurde ebenfalls analysirt und ergab 80.89 pCt. Kohlenstoff, 13.37 pCt. Wasserstoff und 5.5 pCt. Stickstoff, während aus $C_{16}H_{31}N$ sich 81.01 pCt. Kohlenstoff, 13.08 pCt. Wasserstoff und 5.91 pCt. Stickstoff ableiten. Für gewöhnlich ist der Körper eine grosskrystallinische, harte Masse: sechseckige Tafeln mit diagonalen Furchung vom Schmelzpunkte 31° und unter 100 mm bei 251.5° kochend. Mit grösserem Vortheil destillirt man es unter noch geringerem Druck. Im Hinblick auf das in einer vorstehenden Mittheilung entwickelte Volumengesetz war auch hier die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach der Schmelzung von Interesse: $d_{31} = 0.8224$; $d_{40} = 0.8186$; $d_{98.9} = 0.7761$.

Ein schon recht anschauliches Bild der höheren Nitrile kommt zu Stande, wenn man den drei im Vorstehenden beschriebenen noch das Stearonitril, $C_{18}H_{35}N$, anreicht. Ausgangsmaterial ist reine Stearinsäure, Zwischenprodukt das nach einmaligem Umkrystallisiren bei $108.5-109^{\circ}$ schmelzende Stearamid, $C_{18}H_{37}NO$. Der früheren Schilderung des Darstellungsganges ist etwas wesentlich neues nicht beizufügen. Gefunden wurden im Rohprodukt, welches auch hier so gleich weitgehenden Anforderungen an Reinheit entspricht, 81.49 pCt. Kohlenstoff, 13.6 pCt. Wasserstoff und 5.25 pCt. Stickstoff, für

$C_{18}H_{35}N$ berechnen sich 81.51 pCt. Kohlenstoff, 13.21 pCt. Wasserstoff und 5.28 pCt. Stickstoff. Schmelzpunkt und Siedepunkt liegen für Stearonitril ein entsprechendes höher, als bei den tieferen Homologen: ersterer bei 41° , und der letztere unter 100 mm bei 274.5° (Quecksilber im Dampf). Das specifische Gewicht des geschmolzenen Stearonitrils war $d_{41} = 0.8178$; $d_{45} = 0.8149$; $d_{99.9} = 0.7790$. Aus Weingeist krystallisiren die höheren Nitrile leicht und gut; überhaupt verleihen die scharf ausgeprägten und schönen Eigenschaften aller Präparate dem Arbeiten auf dem Gebiet der hochmolekularen Fettkörper einen ganz besonderen Reiz, der bei den niederen Homologen, die meistens flüssig und flüchtig, dabei häufig hygroskopisch oder leicht zersetzlich sind, nicht vorhanden ist.

Das eingehende Studium der beschriebenen Nitrile, $C_nH_{2n+1}.CN$, wird ausgeführt und dabei neben anderen auch die Frage in Betracht gezogen, in wie weit dieselben geeignet sind, die noch fehlenden und aus eigenthümlichen Gründen nicht leicht zugänglichen Chloride, $C_nH_{2n+1}.Cl$, für Gewinnung verschiedener Derivate zu ersetzen. — Ueberhaupt ist die Bearbeitung der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure von einem Abschluss noch weit entfernt, so wesentlich deren Kenntniss auch durch die vorliegenden, neuen Untersuchungen gefördert scheinen mag.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1882.

344. E. Baumann: Zur Kenntniss der Phenylmercaptursäure, des Cystins und des Serins.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Institutes in Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juli; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

J. Mauthner¹⁾ theilte vor Kurzem mit, dass das Cystin in salzsaurer Lösung starke Linksdrehung zeigt; fast gleichzeitig hat auch Külz²⁾ diese Eigenschaft des Cystins beobachtet und dessen specifisches Drehungsvermögen = -142° gefunden. Wie Külz bemerkt, war es auf Grund dieser Beobachtungen von Interesse, die optische Wirksamkeit der Bromphenylmercaptursäure und der von ihr abgeleiteten Verbindungen, welche Preusse und ich als Cystinderivate beschrieben haben, zu untersuchen.

¹⁾ Sitzungsber. d. Akademie d. Wissensch, Wien, K. Bd. 85, 2. Abtheil., 20. April 1882.

²⁾ Diese Berichte XV, 1401.

Da die Bromphenylmercaptursäure als Spaltungsprodukt einer sehr stark linksdrehenden Substanz gewonnen wird, so hatten Preusse und ich schon beim Beginn unserer Versuche die Lösungen der freien Säure und ihrer Salze auf optische Wirksamkeit geprüft. Indessen zeigten ca. 4—5procentige Lösungen der freien Säure in Alkohol, welche kaum gefärbt waren, ebenso concentrirte wässrige Lösungen des Ammoniumsalzes (löslich in 34—35 Theilen kalten Wassers) und des Baryumsalzes (löslich in 50 Theilen kalten Wassers) keine merkbare Drehung. Veranlasst durch die Beobachtungen von Mauthner und Külz habe ich diese Versuche mit wesentlich concentrirteren Lösungen, die vollständig farblos waren, wiederholt und dabei ermittelt, dass allerdings nicht nur die Bromphenylmercaptursäure selbst, sondern alle aus derselben von Preusse und mir gewonnenen Produkte mit Ausnahme des Bromphenylmercaptans optisch aktiv sind. Freilich ist das spezifische Drehungsvermögen derselben so gering, dass diese Eigenschaft überhaupt nur bei absolut ungefärbten und sehr concentrirten Lösungen dieser Substanzen nachweisbar ist. Aus diesem Grunde, und weil in einzelnen Fällen auch das Lösungsmittel von Einfluss auf das Drehungsvermögen gefunden wurde, stehe ich vorläufig davon ab, Werthe für das spezifische Drehungsvermögen der einzelnen Substanzen anzugeben.

Die freie Bromphenylmercaptursäure hat, wie die Asparaginsäure, die Eigenschaft, das polarisirte Licht in anderer und zwar entgegengesetzter Richtung abzulenken als in der alkalischen Lösung. Eine übersättigte, alkoholische, ungefärbte Lösung, welche 15 pCt. der freien Säure enthielt, zeigte in dem nach Hoppe-Seyler modificirten Soleil'schen Apparate eine Drehung = -1.9 Theilstrichen (Länge der Beobachtungsröhre = 1 dm). Eine 12procentige alkoholische Lösung ergab im Laurent'schen Halbschattenapparat eine Ablenkung von -1.6° (Länge der Beobachtungsröhre = 2 dm). Eine fast ungefärbte Lösung, welche 25 pCt. Bromphenylmercaptursäure in verdünnter Natronlauge enthielt, erwies sich als rechtsdrehend und zwar in gleichem Masse wie eine Traubenzuckerlösung von 3.8—4 pCt.

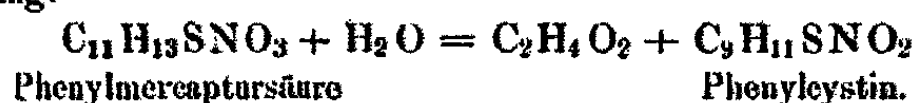
Das Drehungsvermögen der Phenylmercaptursäure stimmt sehr nahe mit dem der gebromten Säure überein. Eine 20procentige ungefärbte Lösung der Säure in Alkohol zeigte im Apparat von Soleil-Ventzke-Hoppe-Seyler eine Linksdrehung von 3.5 Theilstrichen (Länge des Beobachtungsröhrs = 1 dm). Eine alkalische Lösung von phenylmercaptursurem Natrium, welches 8 pCt. der Säure enthielt, bewirkte in Laurent's Apparat (Länge der Beobachtungsröhre 2 dm) eine Drehung von $+0.8^{\circ}$.

Das Bromphenyleystin und das Phenyleystin sind in alkalischer Lösung, im Gegensatze zu den Mercaptursäuren, linksdrehend. Eine 9procentige Lösung des Bromphenyleystins in kalter, verdünnter

Natronlauge zeigte im Soleil'schen Apparate eine Drehung von — 0.7 Theilstrichen, welche auf der Skala des Apparates für Serumalbuminlösungen Procente bedeuten. Noch etwas geringer ist das Drehungsvermögen des Phenyleystins.

Diese vorläufigen Ermittlungen ergeben somit, dass alle untersuchten Körper optisch aktiv sind und deuten an, dass diese Eigenschaft an einen bestimmten Atomcomplex, der ihnen allen gemeinsam ist und welcher auch im Cystin auftritt, geknüpft ist. Die erheblichen Unterschiede in der Stärke und Richtung des Drehungsvermögens, welche das Cystin und die substituirten Cystine zeigen, können wohl kaum ein Bedenken gegen die aus dem sonstigen Verhalten dieser Körper abgeleiteten Verwandtschaft derselben hervorrufen; denn ähnliche Unterschiede des Drehungsvermögens können bei ein und derselben Substanz schon durch die Qualität des Lösungsmittels bedingt werden¹⁾.

Die Phenylmercaptursäure wird, wie früher gezeigt wurde²⁾, durch Säuren glatt in Phenyleystin und Essigsäure gespalten, nach der Gleichung:



Das Phenyleystin dagegen zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Phenylmercaptan, Ammoniak und Brenztraubensäure, nach der Gleichung:



Dass die Brenztraubensäure das dritte bei dieser Zersetzung auftretende Spaltungsprodukt des Phenyleystins ist, wurde bewiesen: 1) durch die Darstellung von hydruvinsaurem Baryum; 2) durch den Nachweis der Zersetzungsprodukte, welche beim längeren Kochen der Brenztraubensäure mit Baryumhydrat gebildet werden und deren gleichzeitiges Auftreten bis jetzt nur bei dieser Zersetzung der Brenztraubensäure beobachtet worden ist, nämlich Oxalsäure und Uvitinsäure; 3) durch Ueberführung der bei der Spaltung des Phenyleystins erhaltenen Säure in Gährungsmilchsäure mittelst nasirendem Wasserstoff; 4) durch Darstellung der Salze der bei der Spaltung gebildeten Säure, deren Reaktionen mit denjenigen der auf anderem Wege gewonnenen Brenztraubensäure völlig übereinstimmen.

Für die Constitution des Phenyleystins ergab sich aus den früher beschriebenen Versuchen als einfachster Ausdruck die Formel:



¹⁾ Vergl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, Braunschweig 1879, S. 11 u. ff.

²⁾ Baumann und Preusse, Zeitschr. physiol. Chem. 5, S. 309 ff.

Preusse und ich haben nun weiter aus dem bisher bekannten Verhalten des Cystins geschlossen, dass auch das letztere ein Derivat der Brenztraubensäure sei und dass ihm die Formel



zukomme. Diese Formel ist, wie ich nachträglich durch eine gefällige Zusendung des Hrn. E. Kütz erfahren habe, schon früher von Kütz¹⁾ neben einigen anderen für das Cystin in Betracht gezogen worden. Es musste indessen erwünscht sein, dieselbe durch weitere Versuche zu bestätigen. Durch die Liberalität des Hrn. Prof. Panum in Kopenhagen, für welche ich demselben zu grösstem Danke verpflichtet bin, wurde ich in den Stand gesetzt, einige Versuche in der angedeuteten Richtung auszuführen. Aus etwa 12 g Cystinsteinfragmenten, welche ich Hrn. Panum verdankte, wurden gegen 7 g ganz reines Cystin gewonnen.

Als 2 g Cystin mit ca. 75 ccm heiss gesättigtem Barytwasser am aufsteigenden Kühler erhitzt wurden, zeigte sich zunächst, dass hierbei das Cystin etwas langsamer als das Phenyleystin zersetzt wird. Indessen ist nach etwa einer Stunde die Ammoniakentwicklung beendet; das Erhitzen wurde etwa 20 Stunden lang fortgesetzt. Die dabei gebildeten Produkte waren ausser Ammoniak kohlsaurer und oxalsaurer Baryt, ferner eine geringe Menge in Wasser löslicher Barytsalze. Der oxalsaurer Baryt wurde zur weiteren Reinigung in das Kalksalz verwandelt. Die Menge des aus 2 g Cystin gewonnenen oxalsauren Kalks betrug 0.416 g. Die Calciumbestimmung ergab 26.6 pCt. Calcium, während der oxalsaurer Kalk, $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, 27.39 pCt. Calcium verlangt. Die vom kohlsaurer und oxalsauren Baryt abfiltrirte Lösung wurde durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und eingedampft. Die concentrirte Lösung gab mit Salzsäure allmählich einen Niederschlag einer in Aether und Alkohol leicht löslichen Säure. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist, aber aus heissem Wasser umkrystallisirt werden konnte. Auf diese Weise wurde etwa ein Centigramm einer kaum gefärbten Säure erhalten, welche bei 286—287° schmolz und beim weiteren Erhitzen unzersetzt sich verflüchtigte. Obwohl eine Analyse wegen der geringen Menge, in welcher diese Säure bei der beschriebenen Reaktion auftritt, nicht ausgeführt werden konnte, so ist es nach dem angeführten Verhalten doch kaum zweifelhaft, dass diese Säure nichts anderes als Uvitinsäure (Schmp. 287°) ist. Mit dem Nachweis der Oxalsäure und der Uvitinsäure unter den

¹⁾ E. Kütz, Versuche zur Synthese des Cystins etc., Inaug.-Dissertation. Marburg 1871.

Zersetzungsprodukten des Cystins ist die Uebereinstimmung im Verhalten des Cystins und des Phenyleystins in allen wesentlichen Punkten nachgewiesen. Eine weitere Analogie ergiebt sich aus dem Verhalten des Cystins beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid; dabei entsteht, wie bei der gleichen Behandlung des Phenyleystins, wenn auch in geringerer Menge, ein in Säuren und in Ammoniak unlöslicher Körper, von welchem indessen zur Analyse ausreichende Mengen nicht erhalten werden konnten. Es lag nahe, eine Umwandlung des Cystins durch nascenten Wasserstoff in α -Alanin zu versuchen, allein bei der Behandlung des Cystins mit Zinn und Salzsäure werden nur Spuren von Schwefelwasserstoff entwickelt; daneben tritt der Geruch nach Mercaptan auf. Die grösste Menge des Cystins blieb unverändert.

Da das Cystin beim Kochen mit Ammoniak nicht zersetzt wird, so wurde versucht, dasselbe mit ammoniakalischer Lösung von Silberoxyd zu entschwefeln. Die Entschwefelung erfolgt erst beim Erwärmen, aber in diesem Falle wird die Amidgruppe zugleich mit dem Schwefel abgespalten. Vermeidet man einen Ueberschuss von Silberoxyd, so erhält man nach Entfernung des Schwefelsilbers ein zerfliessliches Ammonsalz, dessen Lösung, wie auf anderem Wege bereitetes brenztraubensaures Ammon, mit Eisenvitriol roth gefärbt wird.

Da alle bis jetzt bekannten Reaktionen des Cystins im Einklange mit der Formel $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{S H} \end{smallmatrix} \text{COOH}$ stehen, so lag es nahe, die Synthese desselben von Alanin oder von der Brenztraubensäure aus zu versuchen. Allein bis jetzt ist es mir nicht gelungen, diese Aufgabe zu lösen.

Von Versuchen, welche ich über den Seidenleim und das daraus dargestellte Serin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$, begonnen habe und welche noch nicht zum Abschlusse gediehen sind, hebe ich noch hervor, dass das Serin beim längeren Kochen mit Barytwasser nur sehr allmählich und unvollständig unter Ammoniakentwicklung zerlegt wird. Dabei entsteht weder Oxalsäure noch Uvitinsäure. Diese Beobachtungen stehen im Einklange mit der Angabe von Cramer¹⁾, dass bei der Behandlung des Serins mit salpetriger Säure Glycerinsäure gebildet werde. Das Serin ist somit nicht analog dem Cystin constituirt.

In 5 procentiger wässriger Lösung ist das Serin optisch nicht aktiv.

¹⁾ Journ. pr. Chem. 96, S. 96 ff.

845. P. Köhlin und K. Heumann: Reaktionen des Sulfurylchlorids.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Die früher¹⁾ von uns beschriebenen Reaktionen der Chlorsulfosäure zeigten, dass das Chlor leicht durch manche Metalloide und Metalle weggenommen werden kann. In ähnlicher Weise wurde nun auch das Verhalten des Sulfurylchlorids geprüft.

Sulfurylchlorid und Phosphor.

Mit gelbem Phosphor tritt selbst beim Erwärmen nur schwache Reaktion ein, auf rothen, wohlgetrockneten Phosphor dagegen wirkt das Sulfurylchlorid wohl des vermehrten Contactes halber schon in der Kälte ausserordentlich lebhaft; es entweichen Ströme von Schwefeldioxyd, indess sich direkt Phosphortrichlorid bildete. Der Gleichung



entsprechend, liessen wir auf 20 g rothen Phosphor, der sich in einem Kölbchen mit Rückflusskühler befand, 100 g Sulfurylchlorid aus einem Scheidetrichter zufließen. Phosphor musste im Ueberschuss sein, damit alles Sulfurylchlorid verbraucht würde, denn der Siedepunkt des letztern liegt so nahe an dem des erwarteten Produktes, dass eine völlige Trennung durch fraktionirte Destillation unmöglich gewesen wäre. Zum Schluss wurde noch längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, was allerdings bei der Leichtflüchtigkeit der Substanz einen erheblichen Verlust zur Folge hatte. Beim Abdestilliren resultirten 44 g (statt 67 g) eines Produktes, das sich bereits als vollkommen schwefelfrei erwies. Bei einer zweiten Destillation ging alles beim constanten Siedepunkt 75° über. Eine Analyse der Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cl	77.37	77.45 pCt.

Die oben angegebene Gleichung stellt daher den Verlauf des Processes wohl richtig dar.

Sulfurylchlorid und Arsen.

50 g gepulverten Arsens wurden mit 135 g Sulfurylchlorid [2 Atome As und 3 SO₂Cl₂] übergossen. Schon in der Kälte trat Reaktion ein, die jedoch durch Kochen am Rückflusskühler unterstützt wurde. Als die Entwicklung der schwefligen Säure aufhörte, wurden durch Destillation 100 g (statt 121) rohes Arsentrichlorid erhalten. 5 g Arsenmetall blieben unverändert zurück, 1 g wurde als As₂O₃ wiederge-

¹⁾ Diese Berichte XV, 416.

wonnen. Ueber gepulvertem Arsen rektifizirt zeigte das Produkt den Siedepunkt 130°.

Die Resultate zweier Analysen sind:

		Gefunden	Berechnet
I.	Cl	58.85	58.67 pCt.
II.	Cl	58.78	— »

Sulfurylchlorid und Antimon.

Bei Antimon war die Reaktion schon in der Kälte sehr lebhaft. Obigen Verhältnissen analog sollten auf 60.6 g Antimonpulver 101 g Sulfurylchlorid wirken und daraus 114 g Antimontrichlorid resultiren. Erhalten wurden nur 100 g einer Antimonbutter, die bei 213° übergang und einen Schmelzpunkt von 70° zeigte. 6—7 g Antimon waren unangegriffen, was hier gerade wie in den entsprechenden vorigen Fällen dadurch zu erklären ist, dass sich bei der lebhaften Reaktion trotz Kühlung etwas von dem ja schon bei 70° siedenden Agens verflüchtigt hat. Zum Zwecke der Analyse wurde das Produkt durch Destillation über Antimon gereinigt.

	Gefunden	Theorie für SbCl ₃
Sb (als Sb ₂ O ₄ bestimmt)	53.40	53.40 pCt.

Während Sulfurylhydroxylchlorid auf Zinn äusserst lebhaft reagirt und die Ausbeute beinahe quantitativ ist, wirkt Sulfurylchlorid auf dasselbe nur schwierig ein. A priori erwarteten wir einen glatten Verlauf des Processes nach der Gleichung:



Durch zwölfstündiges Kochen von 47 g Zinn mit 107 g Sulfurylchlorid am Rückflusskühler bildeten sich aber nur 12 g Zinntetrachlorid, welches den Siedepunkt 112.5° zeigte und auf qualitativem Wege identificirt wurde.

Auch auf Natrium, das in feine Scheibchen zerschnitten mit Sulfurylchlorid zusammengebracht wurde, reagirt letzteres nur schwach. Es entweicht etwas Schwefligsäuregas, allein die Metallstücke incrustiren sich so schnell mit Kochsalz, dass bald jede weitere Reaktion verhindert ist.

Kohle und Schwefel wirken auf Sulfurylchlorid selbst bei dem Siedepunkt des letzteren nicht ein, während Chlorsulfosäure von beiden Elementen zersetzt wird.

Aehnlich wie Sulfurylhydroxylchlorid aromatische Säuren in Säurechlorid überzuführen vermag, bewirkt auch Sulfurylchlorid den Austausch von Hydroxylgruppen gegen Chlor. Dass Aethylalkohol und

Sulfurylchlorid neutralen Schwefelsäureäther liefert, wurde schon durch Behrend¹⁾ nachgewiesen, aber es gelang uns auch, durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf benzoësaures Natrium das Chlorid der Benzoësäure zu erhalten; doch entstand selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Sulfurylchlorid stets auch Benzoësäureanhydrid. 20 g Natriumbenzoat und 50 g Sulfurylchlorid lieferten nach stürmischer Reaktion 10 g Benzoylchlorid. Dasselbe wurde durch den Siedepunkt (112°) sowie durch sein Verhalten zu Wasser und Ammoniak identificirt. Die erhaltene Benzoësäure zeigte den Schmelzpunkt 120°, das Amid schmolz bei 125°.

Aus dem Destillationsrückstand wurde Benzoësäureanhydrid durch Alkohol ausgezogen; aus diesem krystallisirte es in bei 42° schmelzenden Nadeln.

Sulfurylchlorid wirkt also dem Sulfurylhydroxylchlorid analog nicht nur chlorirend auf Sb, P, As u. s. w., sondern es vermag auch, z. B. Benzoësäure gegenüber, ähnlich dem Phosphorpentachlorid die Bildung eines Säurechlorids herbeizuführen.

Die kräftig chlorirende Wirkung des Sulfurylchlorids kann als Beweis für seine leichte Spaltbarkeit in schweflige Säure und Chlor angesehen werden, da sich jedoch jene Verbindung nach E. Dubois²⁾ selbst bei 240° noch nicht zersetzen soll, so sahen wir uns veranlasst, die Dissociation des Sulfurylchlorids bei höherer Temperatur experimentell zu constatiren. Im Anschluss hieran wurden auch durch besondere Versuche und durch Dampfdichtebestimmungen die Dissociationserscheinungen des Sulfurylhydroxylchlorids, Pyrosulfurylchlorids und des Thionylchlorids geprüft. Ueber diese fast abgeschlossene Arbeit werden wir demnächst berichten.

Zürich, Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

346. E. Salkowski: Ueber die Aldehydreaktion mit ammoniakalischer Silberlösung.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Mit Rücksicht auf die Mittheilung von Tollens über obigen Gegenstand in diesem Heft der Berichte, sowie die früheren desselben Autors³⁾ erlaube ich mir, auf eine Notiz hinzuweisen, die ich in der Zeitschrift für physiologische Chemie⁴⁾ veröffentlicht habe, da ihr Inhalt

¹⁾ Diese Berichte IX, 1334.

²⁾ Bull. de l'acad. belg. 42, 126.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1950.

⁴⁾ Bd. 4 (1880), S. 133.

den von Tollens behandelten Gegenstand nahe berührt. Es heisst daselbst:

»Rohrzucker wirkt bekanntlich auf Metalloxyde wenig ein; auch aus ammoniakalischer Silberlösung wird beim Erwärmen kein metallisches Silber abgeschieden. Dagegen erhält man auch mit Rohrzucker die schönsten Silberspiegel, wenn man etwas Natronlange hinzufügt . . . Dasselbe Verhalten zeigt der Mannit und die Glucoside (Sallein und Amygdalin). Uebrigens wird auch beim Traubenzucker durch Natronzusatz die Reaktion sehr befördert.«

Die Abweichung in der Angabe über das Verhalten des Rohrzuckers, welcher nach Tollens keinen Silberspiegel giebt, rührt daher, dass ich bei Anstellung der Reaktion stets erwärmt habe. Die Ausführung der Reaktion in der Wärme erfordert übrigens Vorsicht wegen der möglichen Bildung von Berthollet'schem Knallsilber. Mir selbst ist es zweimal begegnet, dass die Proben im Reagensglas, nachdem sie bei Seite gestellt waren, bei ruhigem Stehen, ohne dass sie berührt waren, explodirten und die Reagensgläser zerschmettert wurden. Auch bei Aufbewahrung einer nach Tollens gemischten Silberlösung, möchte es leicht zur Bildung von Knallsilber kommen.

347. Otto Pettersson: Ueber die Volumina der Alaune.

(Eingegangen am 15. Juli.)

In dem eben erschienenen 9. Hefte (S. 1254) dieser Berichte hat Hr. W. Spring einen Aufsatz über diesen Gegenstand veröffentlicht und dabei Resultate erhalten, welche im Widerspruch stehen mit den von mir früher veröffentlichten Untersuchungen über die specifischen Gewichte und Molekularvolumina dieser Salze. Ich möchte dazu bemerken, dass ich meine früheren Angaben, welche ausführlich in den Akten der wissenschaftl. Societät zu Upsala für 1873 und 1876 und im Referat in diesen Berichten gedruckt sind, gegenüber den Resultaten von Hrn. Spring aufrecht halte. Die Volumina der Alaune, welche nach Hrn. Spring einander gleich sein sollen, zeigen in der That ganz bestimmte Differenzen, je nach den verschiedenen darin substituirten Elementen. Diese Differenzen der Molekularvolumina treten sehr bestimmt hervor, wenn man durch sorgfältige Entfernung der adhärirenden Luft bei den Densitätsbestimmungen das specifische Gewicht in der zweiten Decimalstelle richtig festgestellt hat. Ein Beispiel mag hier genügen.

Ich erhielt in 4 Bestimmungen das specifische Gewicht des Rubidium-Thonerde-Schwefelsäurealauns:

1) = 1.890,	Molekular-Volumen = 550.2	} bei 20°
2) = 1.891,	„ „ = 550.9	
3) = 1.890,	„ „ = 551.2	
4) = 1.890,	„ „ = 551.2	

Danach ist das specifische Gewicht dieses Alauns im Mittel 1.890 und das Volumen = 551.1. Das Volumen des entsprechenden Kaliumalauns wurde zu 541.6 gefunden. Die Substitution von Rb_2 an der Stelle von Ka_2 vergrössert also das Volumen um 9.4 Einheiten.

Die Dichtigkeit des Kaliumalauns wurde von Hrn. Spring bei 20° = 1.7538 gefunden, woraus sich das Volumen 541.2 berechnet, also fast übereinstimmend mit meinen Bestimmungen, das specifische Gewicht des Kaliumalauns ist aber = 1.8639 angegeben, welches ein Volumen von 558.9 ergibt und die Differenz für die Substitution Rb_2 statt Ka_2 fast doppelt so gross (= 16.7 Einheiten) ausfallen lässt. Nun ist eben diese Differenz (= 9) von Wichtigkeit, weil man sie auch in den einfachen neutralen Sulfaten wiederfindet, wenn Rb_2 statt Ka_2 substituiert wird. Auch in den Doppelsulfaten der Magnesiumreihe herrscht dieselbe Volumendifferenz, was natürlich sehr für die Auffassung spricht, dass die Doppelsulfate keine eigentlich chemische, sondern molekulare Verbindungen sind, die im Augenblick der Auskrystallisation sich bilden. Mit dem von Hrn. Spring angegebenen specifischen Gewicht des Rubidiumalauns oder mit der von ihm vertretenen Ansicht, wonach der Quotient aus dem Molekulargewicht in das specifische Gewicht = $\frac{s}{M}$ und folglich auch der reciproke Werth $\frac{M}{s}$, d. h. das Molekularvolumen der Alaune constant sein sollte, wäre diese Ansicht unvereinbar.

Um die Frage über das wirkliche specifische Gewicht des als Beispiel gewählten Rubidiumalauns zu entscheiden, hat Dr. Setterberg, dem es bekanntlich gelungen ist, Rb und Cs in grossen Quantitäten elektrolytisch darzustellen, und der von diesen Arbeiten noch Präparate von Rubidiumalaun von absoluter Reinheit besitzt, auf meine Aufforderung das specifische Gewicht von chemisch reinem $Rb_2SO_4 + Al_2 3SO_4 + 24H_2O$ bestimmt. Er hat Folgendes darüber mitgetheilt:

»1) 2.0414 g Alaun hatten bei 20.6° in Petroleum gewogen das specifische Gewicht 2.3288.

2) 2.3370 g Alaun zeigten bei derselben Temperatur das specifische Gewicht 2.3333. Das specifische Gewicht des Petroleums bei 20.6° wurde zu 0.8088 gefunden.

Das specifische Gewicht von Rubidiumalaun ist also bei 20.6° C. nach

$$1) = 1.883,$$

$$2) = 1.886.$$

Da die Luftpumpe, worüber ich verfüge, viel zu wünschen übrig lässt, bemerke ich, dass die Zahlen ein wenig zu niedrig ausgefallen sind.«

C. Setterberg.

Ich habe meine Erwiderung an ein specielles Exempel (das Molekularvolumen des Rubidiumalauns) geknüpft, weil ich eine allgemeine Kritik des von Hrn. Spring ausgesprochenen Gesetzes: »dass isomorphe Körper ähnlich wie die Gase in gleichen Volumina und unter denselben physikalischen Bedingungen dieselbe Anzahl Moleküle enthalten«, für vollkommen unnöthig erachte.

Ein Jeder weiss, dass die Frage über die Volumina der festen Körper nicht so einfach ist, aber ich hoffe, gezeigt zu haben, dass die Alaune eben von diesem »Gesetz«, welches Hr. Spring als begründet betrachtet, sehr auffallende Ausnahmen sind.

Hochschule von Stockholm, den 30. Juli 1881.

348. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber Angelikaöl.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Behufs einiger Versuche mit Angelikasäure untersuchten wir das Oel aus der Wurzel von *Angelica archangelica* in der Hoffnung, in demselben ein billiges Ausgangsmaterial zu finden.

Das Oel aus den Samen dieser Pflanze wurde von R. Müller und Naudin untersucht, die aber keine Angelikasäure in dem Oele fanden. Da nun Angelikasäure gerade in der Wurzel der Pflanze nachgewiesen worden ist, so sahen wir ein günstigeres Resultat voraus.

Beim Fraktioniren des Oeles gingen die Hauptmengen bei 160 bis 165°, 165—170° und 170—175° über, viel weniger zwischen 175 und 200° und noch weniger oberhalb 200°.

1) Die bei 160—165° siedende Portion wurde wiederholt über Natrium destillirt und zeigte dann den constanten Siedepunkt 158° und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$.

	Berechnet	Gefunden
C	88.2	88.7 pCt.
H	11.8	11.8 »

Specifisches Gewicht = 0.8609 bei 16.5°. Dieses Terpen absorbiert ein Molekül Salzsäuregas, ohne indessen ein festes Hydrochlorid auszuscheiden.

2) Die Portion 170—175° bildete das Hauptprodukt und siedete nach wiederholter Destillation über Natrium bei 171—175°. Formel $C_{10}H_{16}$.

	Berechnet	Gefunden
C	88.2	88.6 pCt.
H	11.8	11.7 »

Specifisches Gewicht = 0.8504 bei 16.5°. Absorbirt 1 Molekül Salzsäuregas; aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Stehen Krystalle von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ aus. Dieses Hydrochlorid besass die bekannten Eigenschaften des sogenannten künstlichen Camphers. Es schmolz bei 127°.

3) Der bei 175—200° siedende Antheil zeigte nach wiederholter Destillation über Natrium den constanten Siedepunkt 176° und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Specifisches Gewicht = 0.8481 bei 16.5°.

	Berechnet	Gefunden
C	88.2	88.6 pCt.
H	11.8	11.9 »

Vermuthlich ist dieser Antheil des Oeles identisch mit dem vorhergehenden. Der constante Ueberschuss an Kohlenstoff in den analysirten Terpenen lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass dieselben etwas Cymol beigemengt erhalten. Durch Schütteln des bei 176° siedenden Terpens mit rauchender Schwefelsäure erhielten wir in der That Cymolsulfonsäure. Es muss aber dahingestellt bleiben, ob hierbei nicht die Hauptmenge der Sulfonsäure durch Oxydation des Terpens entstanden war.

4) Den über 200° siedenden Antheil des Oeles digerirten wir ein paar Tage lang mit alkoholischem Kali, füllten dann mit Wasser und destillirten das ausgeschiedene Oel mit Wasser. Hierbei blieb eine kleine Menge Harz zurück und in der Kalilauge fanden sich geringe Mengen flüchtiger Säuren, deren Natur wir nicht zu erforschen vermochten. Das mit den Wasserdämpfen überdestillirte zeigte keinen constanten Siedepunkt.

	Siedep. 210—250°	Siedep. 250—300°
C	81.6	82.1 pCt.
H	11.3	11.4 »

Nach wiederholter Destillation über Natrium siedete das Oel grösstentheils gegen 250° und entsprach der Formel $C_{10}H_{16}$.

Demnach besteht das ätherische Oel aus der Angelikawurzel fast ausschliesslich aus Terpenen und enthält nebenbei nur geringe Mengen von Oxydationsprodukten dieser Terpene.

St. Petersburg, technologisches Institut.

349. Br. Radziszewski und P. Wispek: Ueber einige Derivate der drei isomeren Xylole.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Seitdem R. Fittig in seinen ausgezeichneten Arbeiten nachgewiesen hat, dass Xylol in drei isomeren Formen auftritt, liegen nur wenige Untersuchungen über die Substitutionsprodukte in den Seitenketten reiner Xylole vor. Vollrath¹⁾, Lauth und Grimaux²⁾, Biedermann³⁾ und Klippert⁴⁾ haben nur mit käuflichem Xylol gearbeitet. Erst Gundelach⁵⁾ und B. Rüymann⁶⁾ machten ihre Untersuchungen mit reinem Meta- und Orthoxylol. — Dieser Zustand der Xylolderivate machte es wünschenswerth, reine Kohlenwasserstoffe darzustellen und aus diesen die entsprechenden Derivate zu erhalten.

A. Derivate des Paraxylols.

Das reine Paraxylol wurde nach der von V. Meyer angegebenen Methode aus *p*-Dibrombenzol dargestellt und durch Ausfrierenlassen in einer Kältemischung von den flüssigen Beimengungen vollständig getrennt.

Paraxylylbromid⁷⁾. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{p-CH}_2\text{Br} \end{smallmatrix}$, erhalten durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes Paraxylol. Bildet, durch die Destillation gereinigt, farblose, lange Nadeln, vom Schmp. + 31° C. und Sdp. 218–220° (bei 740 mm B.). In siedendem Aether und Chloroform sehr leicht löslich; scheidet sich aus diesen Lösungen im kompakten, undeutlich krystallinischen Zustande aus. Aus alkoholischer Lösung scheidet es sich als eine farblose, schwere Flüssigkeit, die zum Krystallisiren nicht gebracht werden konnte. Besitzt einen aromatischen, die Augen- und Nasenschleimhäute sehr stark angreifenden Geruch. 0.3300 g Substanz gaben 0.3390 g Bromsilber, d. h. 43.69 pCt. Brom, berechnet 43.24 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 216.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 115 u. 155, 338.

³⁾ Diese Berichte V, 702.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 1766.

⁵⁾ Compt. rend. 82, 1444.

⁶⁾ Diese Berichte X, 95; Jahresbericht 1876, 390; 1877, 620.

⁷⁾ Gelegentlich sei hier bemerkt, dass die Benennung »Tolyl« nicht ganz passend ist, wie schon in dem Jahresbericht 1866, 605, hervorgehoben wurde, und dass dieses Radikal besser mit dem Namen »Xylyl« bezeichnet werden könnte. Die Untersuchungen über Derivate des Mesityls und Cumyls sind schon von einem von uns in Angriff genommen worden.

Paraxylylenbromid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{smallmatrix}$, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Monobromids erhalten, durch Destillation und fraktionierte Krystallisation aus siedendem Aether gereinigt, bildet, aus heissem Chloroform krystallisirt, farblose, flache Säulen, die bei 140° schmelzen und bei etwa $240-250^\circ C.$ sieden. In siedendem Chloroform leicht, in kaltem Aether schwer löslich. 100 Theile Aether, bei $20^\circ C.$ lösen 2.65 Theile. Seine Darstellung ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, denn die Dämpfe des beigemengten Monobromids greifen die Augen heftig an. 0.2699 g Substanz gaben 0.3838 g Bromsilber, d. h. 60.50 pCt. Brom, berechnet 60.60 pCt. Brom.

Paratoluylessigsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} p-CH_3 \\ CH_2CO_2H \end{smallmatrix}$. Durch Einwirkung von Cyankalium auf *p*-Xylylbromid und Zersetzung des gebildeten Nitrils mit Kaliumhydroxyd erhalten, bildet sie farblose Nadeln vom Schmp. $+89^\circ C.$ In kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich. Aus concentrirten, heissen, wässerigen Lösungen krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, die der Phenyllessigsäure sehr ähnlich sehen.

1. 0.2395 g gaben 0.6303 g Kohlensäure und 0.1530 g Wasser.
2. 0.1874 » » 0.4927 » » 0.1204 » »

	Berechnet	Gefunden	
C ₉	72.00	71.77	71.71 pCt.
H ₁₀	6.66	7.09	7.14 »
O ₂	21.34	—	— »
	100.00		

Das Silbersalz, $C_9H_9AgO_2$, bildet einen weissen Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist und beim Erkalten in schönen, glänzenden, dünnen Nadeln krystallisirt. Das Bleisalz bildet einen weissen, käsigen, das Kupfersalz einen hellgrünen und das Eisenoxysalz einen röthlichgelben Niederschlag.

Das Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, durch Neutralisiren der Säure mit Marmor dargestellt, krystallisirt aus concentrirter Lösung bei freiwilligem Verdunsten über Schwefelsäure in schönen, seiden-glänzenden Nadeln, die sternartig zusammen schiessen. — Das Salz verlor im Wasserbade 3 Moleküle Wasser.

0.4188 g verloren 0.0568 g Wasser, d. h. 13.56 pCt., berechnet 13.77 pCt.; 0.1625 g wasserfreier Substanz gaben 0.0280 g Calciumoxyd, d. h. 12.30 pCt. Calcium, berechnet 11.83 pCt. Calcium.

Ueber Schwefelsäure verliert das Salz 1 Molekül Wasser, denn 0.3351 g, nach längerem Stehen über Schwefelsäure, verloren bei 100° 0.0330 g Wasser, d. h. 9.29 pCt., berechnet für das Salz $+ 2 H_2O$ — 9.62 pCt.

Paraxylyläthyläther, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{---} \text{OC}_2\text{H}_5$, durch Kochen des *p*-Xylylbromids mit alkoholischer Kalilösung erhalten, bildet eine farblose, dem Benzylalkohol ähnliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 203° C. siedet (740 mm Bar.) und ein spezifisches Gewicht von 0.9304 g bei 17° C. besitzt.

0.1915 g gaben 0.5603 g Kohlensäure und 0.1698 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	80.00	79.79 pCt.
H ₁₄	9.33	9.85 „
O	10.67	— „

B. Derivate des Metaxylois.

Der reine Kohlenwasserstoff wurde aus dem von Kahlbaum bezogenen, käuflichen Xylol dargestellt.

Zur Trennung der drei isomeren Xylole ist der von Jacobsen¹⁾ angegebene Weg eingeschlagen worden. Es erwies sich jedoch dabei, dass dieses Xylol kein Orthoxylol und nur geringe Mengen von Paraxylol neben einer grösseren Quantität von Paraffinen enthielt, und folglich grösstentheils aus Metaxylois bestand. Der reine Kohlenwasserstoff siedete genau bei 139° C.

Metaxylylbromid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ m\text{-CH}_2 \end{smallmatrix} \text{Br}$. Auf ähnliche Weise wie die Paraverbindung erhalten; die Dibromverbindung entsteht dabei in sehr kleiner Menge, während sie beim Bromiren von Para- und Orthoxylol stets in grösseren Quantitäten auftritt. Es ist eine wasserhelle lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft bald grünlich und braun wird. Ihr Siedepunkt liegt bei 215° C. (735 mm Bar.), das spezifische Gewicht beträgt 1.3711 bei 23° C. Ihre Dämpfe reizen die Augen heftig zu Thränen.

Metaxylylenbromid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ | \\ m\text{-CH}_2\text{Br} \end{smallmatrix}$. Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Monobromids erhalten, bildet, aus Chloroform krystallisiert, farblose, flache Säulen, die der Paraverbindung sehr ähnlich aussehen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 140—141° C., der Siedepunkt bei 240—250° C. Mit Chromsäuremischung oxydirt lieferte das Dibromid nur reine Isophthalsäure. In heissem Chloroform sehr leicht löslich; in kaltem Aether sehr schwer, in siedendem etwas leichter löslich. 100 Theile Aether lösen bei 20° C. 2.3 pCt. Seine Reindarstellung ist mit denselben Schwierigkeiten verbunden wie die des Paradibromids; dasselbe gilt auch vom Orthoxylylenbromid.

¹⁾ Diese Berichte X, 1009.

0.2860 g gaben 0.4034 Bromsilber, d. h. 60.03 pCt. Brom; berechnet 60.6 pCt.

Metatolnylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{m-CH}_3}{\text{C}}}\text{CO}_2\text{H}$. Darstellung ähnlich der Parasäure. Atlasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 53—54° C. In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

1) 0.2244 g gaben 0.5874 g Kohlensäure und 0.1391 g Wasser

2) 0.2206 g „ 0.5864 g „ 0.1386 g „

3) 0.1717 g „ verloren 0.1083 g „

	Berechnet		Gefunden		
	I.	I.	II.	III.	
C ₉	72.00	71.40	72.24	—	pCt.
H ₁₀	6.66	6.88	6.98	7.00	»
O ₂	21.34	—	—	—	»

Das Silbersalz bildet einen käsigen Niederschlag, der aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt.

0.2103 g gaben 0.0885 g Silber, d. h. 42.10 pCt. Silber; berechnet 42.02 pCt.

Die Blei-, Kupfer- und Eisenoxysalze sind denen der Parasäure vollkommen ähnlich.

Das Calciumsalz, $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in seidenglänzenden Nadeln, die warzenförmige Aggregate bilden.

0.4413 g verloren im Wasserbade 0.0590 g Wasser, d. h. 13.37 pCt. Wasser; berechnet für 3 Aq. 13.77 pCt. Wasser.

0.1135 g des trockenen Salzes gaben 0.0192 g Calciumoxyd d. h. 12.08 pCt. Calcium; berechnet 11.83 pCt. Calcium.

Ueber Schwefelsäure verliert das Salz $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser.

0.3977 g verloren im Wasserbade 0.0266 g Wasser, d. h. gefunden 6.68 pCt. Wasser, berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 7.12$ pCt.

Metaxylyläthyläther, $\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{m-CH}_3}{\text{C}}}\text{---OC}_2\text{H}_5$, ist eine farblose Flüssigkeit¹⁾, welche bei 202° C. (740 mm Bar.) siedet und ein specifisches Gewicht von 0.9302 g bei 17° C. besitzt.

0.1845 g gaben 0.5420 g Kohlensäure und 0.1622 g Wasser. Berechnet 80.00 pCt. Kohlenstoff und 9.33 pCt. Wasserstoff. Gefunden 80.10 pCt. Kohlenstoff und 9.75 pCt. Wasserstoff.

¹⁾ In den Jahresberichten 1876, S. 391, wird der Schmelzpunkt des Orthoxylyläthyläthers zu 109° und in Kukulé's Chemie d. arom. Verb. Bd. II, S. 53 zu 103° C. angegeben. Berücksichtigt man aber, dass sowohl der Para- als auch der Metaäther flüssig sind und auch sehr nahe liegende Siedepunkte 203 und 202° besitzen, so muss man annehmen, dass die obigen Angaben über den Orthoäther nicht richtig sind und dass auch der Orthoäther flüssig ist.

Metaxylylessigsäureäther, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{CH}_3}{\underset{m\text{-CH}_2\text{---O---C}_2\text{H}_5\text{O}}{\text{C}}}$, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 226° siedet und einen aromatischen Geruch besitzt. Im Uebrigen stimmen seine Eigenschaften mit denen von Volfrath angegebenen (Ann. Chem. Pharm. 144, 261) vollkommen überein.

Metaxylylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{C}}}$, durch Verseifen voriger Verbindung erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruche. Siedepunkt 215° (740 mm Bar.), spezifisches Gewicht 0.9157 bei 17°C .

0.2338 g gaben 0.6728 g Kohlensäure und 0.1788 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C ₈	78.68	78.49 pCt.
H ₁₀	8.19	8.46 »
O	13.13	— »

C. Derivate des Orthoxylols.

Das Orthoxylol wurde synthetisch aus dem mit Natrium gereinigten Orthobromtoluol dargestellt.

Orthoxylylbromid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{CH}_3}{\underset{o\text{-CH}_2\text{Br}}{\text{C}}}$, Farblose Flüssigkeit. Siedet bei $216\text{--}217^\circ$ (742 mm), spezifisches Gewicht 1.3811 bei 23°C .

Orthoxylylenbromid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{CH}_2\text{Br}}{\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\text{C}}}$, bildet sich reichlich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Monobromids. Krystallisirt aus Chloroform in farblosen, flachen Säulen, die bei $143\text{--}143.5^\circ$ schmelzen. Siedet bei $240\text{--}250^\circ\text{C}$., wobei es sich gegen Ende der Destillation ein wenig zersetzt. In kaltem Aether schwer löslich. 100 Theile Aether lösen bei 20°C . 2.07 pCt. 0.2346 g gaben 0.3011 g AgBr, d. h. 60.10 pCt. Br, berechnet 60.60 pCt. Br.

Orthotoluylessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{CH}_3}{\underset{o\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{H}}{\text{C}}}$, bildet lange, seidenglänzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Schmelzpunkt $85.5\text{--}86^\circ\text{C}$. Diese Säure enthielt jedoch Spuren von Parasäure, denn vermitteltst übermangansaurem Kali oxydirt, gab sie neben viel Phtalsäure auch Spuren von Terephtalsäure.

0.2202 g gaben 0.5793 g Kohlensäure und 0.1434 g Wasser. Berechnet 72.0 pCt. Kohlenstoff und 6.66 pCt. Wasserstoff; gefunden 71.71 pCt. Kohlenstoff und 7.23 pCt. Wasserstoff.

0.2098 g Silbersalz im Sauerstoffe verbrannt gaben 0.3216 g Kohlensäure, 0.0698 g Wasser und 0.0884 g Silber.

	Gefunden	Berechnet
C ₉	42.02	41.80 pCt.
H ₉	3.50	3.69 „
Ag	42.02	42.13 „
O ₂	12.46	— „

Das Silbersalz bildet einen weissen Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist und beim Erkalten in Blättchen krystallisirt.

Die Blei-, Kupfer- und Eisensalze sind der Para- und Metasäure vollkommen ähnlich.

Das Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$, bildet sternartig vereinigte, seidenglänzende Nadeln.

0.3199 g verloren im Wasserbade 0.0566 g Wasser. Gefunden 18.00 pCt., berechnet für $4H_2O$ 17.56 pCt. Wasser.

0.0728 g des trockenen Salzes gaben 0.0119 g CaO. Gefunden 11.67 pCt. Calcium, berechnet 11.83 pCt. Calcium.

Ueber Schwefelsäure verliert das Calciumsalz 3 Moleküle Wasser. Berechnet für 1 Molekül Wasser 11.24 pCt., gefunden 11.02 pCt., 11.27 pCt. und 11.42 pCt.

Lemberg, im Juli 1882, Universitätslaboratorium.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Gesetzmässigkeit des Gefrierpunkts wässriger Lösungen von organischen Substanzen von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 94, 1517). Verfasser hat den Gefrierpunkt verdünnter, wässriger Lösungen einer grossen Reihe organischer Substanzen bestimmt und gefunden, dass, wenn die Lösung nicht mehr als 1 Äquivalent der organischen Substanz auf 1 kg Wasser enthält, die Erniedrigung des Gefrierpunkts proportional ist dem Gewicht der aufgelösten Substanz. Die Gefrier-temperatur bestimmt Verfasser in der Weise, dass er die Temperatur der beständig bewegten Lösung um einige Zehntel unterhalb des vorläufig ermittelten Gefrierpunkts abkühlt, dann einen kleinen Krystall aus einer zum Gefrieren gebrachten Probe hineinwirft und nun die Temperatur, welche schnell in der fest werdenden Flüssigkeit steigt und dann einige Minuten constant bleibt, beobachtet. So ist für je 1 g Substanz gelöst in 100 g Wasser die Erniedrigung des Gefrierpunkts (c) folgende:

	c	c . Molekül
Methylalkohol (Mol. = 32)	— 0.541°	17.3
Aethylalkohol (Mol. = 46)	— 0.376°	17.3
Butylalkohol (Mol. = 74)	— 0.232°	17.2
Glycerin (Mol. = 92)	— 0.186°	17.1
Mannit (Mol. = 182)	— 0.099°	18.0
Invertzucker (Mol. = 180)	— 0.107°	19.3
Milchzucker (Mol. = 360)	— 0.050°	18.1
Rohrzucker (Mol. = 342)	— 0.054°	18.5
Salicin ($C_{13}H_{22}O_7$ = 286)	— 0.060°	17.2
Phenol (Mol. = 94)	— 0.165°	15.5
Pyrogallol (Mol. = 126)	— 0.129°	16.3
Chloralhydrat (Mol. = 165.5)	— 0.114°	18.9
Aceton (Mol. = 58)	— 0.294°	17.1
Ameisensäure (Mol. = 46)	— 0.419°	19.3
Essigsäure (Mol. = 60)	— 0.317°	19.0
Buttersäure (Mol. = 88)	— 0.212°	18.7

Ferner ist c für Oxalsäure = 0.182, Milchsäure = 0.213, Apfelsäure = 0.139, Weinsäure = 0.130, Citronensäure = 0.082 u. s. w. Das Produkt der für je 1 g Substanz (in 100 g Wasser gelöst) berechneten Temperaturerniedrigung und dem Molekulargewicht ist bei den 29 verschiedenen vom Verfasser untersuchten Stoffen nahezu eine constante, d. h. eine gleiche Anzahl von Molekülen der verschiedenen Stoffe bedingt bei ihrer Lösung in der gleichen Menge Wasser dieselbe Erniedrigung des Erstarrungspunkts. Verfasser schreibt seiner Entdeckung eine hohe praktische Bedeutung zu, insofern dieselbe gestattet, von nicht vergasbaren Stoffen die Molekulargröße zu bestimmen. Man ermittelt die Erniedrigung des Gefrierpunkts für je 1 g der in 100 cem Wasser gelösten Substanz und multiplicirt diese Zahl mit der aus der Analyse abgeleiteten Molekulargröße. Das Produkt muss ca. 18.5 betragen.

Pinner.

Zersetzung von Salzen durch schmelzende Substanzen von A. Ditte (*Compt. rend.* 94, 1592). Erhitzt man Calciumphosphat mit Steinsalz auf ca. 1000° und behandelt die Masse mit kaltem Wasser, so erhält man schöne Nadeln von Apatit $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}_2$. Jedoch schreitet die Bildung des Apatits nur bis zu einer bestimmten Grenze vor, da das entstehende Natriumphosphat auf das Chlorealcium wieder einwirkt und wenn man daher Calciumphosphat mit Steinsalz und Natriumphosphat zusammenschmilzt, so entsteht kein Apatit, sondern nach dem Behandeln der Masse mit kaltem Wasser bleiben kleine dünne Blättchen von Natriumcalciumphosphat $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_8$ zurück. Bei diesen Versuchen beobachtet man nicht das Entstehen von Wagnerit $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}_2$, weil der Wagnerit beim Zusammenschmelzen mit Kochsalz zu Apatit zersetzt wird. Er bleibt erst beständig, wenn er mit einer Mischung von Kochsalz und Chlorealcium, in welcher wenigstens 70 pCt. CaCl_2 enthalten sind, zusammengesmolzen wird.

Pinner.

Vorläufige Notiz über das Didym von P. T. Clève (*Compt. rend.* 94, 1428). Bei der fortgesetzten Untersuchung über Didym hat der Verfasser die Beobachtung gemacht, dass unreines Didym häufig im Funkenspektrum eine sehr helle, weder diesem noch irgend einem bekannten Metalle eigenthümliche Linie zeige und daher die Gegenwart eines noch unbekannten Elements wahrscheinlich mache.

Pinner.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Silicium von Alb. Colson (*Compt. rend.* 94, 1526). Durch sehr heftiges Glühen von Silicium (in einem Porcellanrohr) im Schwefelkohlenstoffstrom entstehen zwei bei der hohen Temperatur flüchtige Körper SiS und SiSO , während zugleich ein grünlicher nicht flüchtiger Körper $\text{Si}_4\text{C}_4\text{S}$ sich bildet. Beim Erhitzen von Silicium im Kohlensäurestrom entsteht eine analoge Sauerstoffverbindung $\text{Si}_4\text{C}_4\text{O}_2$.

Pinner.

Ueber Oxychloride des Zinks von G. André (*Compt. rend.* 94, 1524). Durch Erhitzen von 150 g Chlorzink mit 400 g Wasser und 40 g Zinkoxyd und Lösen des Niederschlags in heisser concentrirter Salmiaklösung hat Verfasser ein neues Oxychlorid $2\text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ als langsam sich absetzendes Pulver erhalten. Mit kaltem Wasser anhaltend gewaschen geht es in $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ über. Verfasser hat ferner die Bildungswärme dieser neuen und der bereits früher bekannten Zinkoxychloride bestimmt und zwischen 1.4 und 3.2 Cal., also innerhalb der möglichen Fehlergrenzen gefunden, so dass es fraglich ist, ob die Entstehung dieser Oxychloride unter Wärmeentwicklung erfolgt.

Pinner.

Ueber die Siedetemperatur des Selens von L. Troost (*Compt. rend.* 94, 1508). Um Dampfdichtebestimmungen bei hohen Temperaturen, bei denen schwer schmelzbares Glas noch nicht erweicht, in Glasgefässen, welche leichter zu handhaben sind und weniger leicht springen, als Porcellangefässe, auszuführen, schlägt Verfasser die Bestimmung im Selendampf vor und hat daher die Kochtemperatur des Selens nach der von Deville und ihm früher beschriebenen Methode ermittelt und bei $664-666^\circ$ liegend gefunden.

Pinner.

Einwirkung der Wärme auf eine saure Nickelsulfatlösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff von H. Baubigny (*Compt. rend.* 94, 1595). In Fortsetzung seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Fällung von Nickelsulfat durch Schwefelwasserstoff (vergl. die vorhergehenden Hefte der Berichte) theilt Verfasser mit, dass bei 100° (im geschlossenen Rohr) die Zersetzung des Nickelsulfats auch vor sich geht, wenn die Lösung etwas freie Schwefelsäure bis zu einer gewissen Menge enthält, dass Schwefelnickel sich sofort bildet, wenn das Verhältniss der freien Säure zu der in dem Salz enthaltenen Säure wie 1:1 ist, dass die Reaktion sehr langsam vor sich geht und erst nach stundenlangem Erhitzen beginnt, wenn das Verhältniss wie 4:1 ist und gar nicht mehr einzutreten scheint, wenn das Verhältniss grösser wie 5:1 wird. Bei Gegenwart von etwas Schwefelnickel wird jedoch das Nickelsulfat noch zersetzt, wenn 10 Theile freier Säure auf 1 Theil Nickelsulfat vorhanden sind. Bei diesen im geschlossenen Rohr und bei 100° vor sich gehenden Wechselwirkungen zwischen H_2S und NiSO_4 kommt noch die Grösse des in dem Rohr vorhandenen freien Raumes zu dem von der Flüssigkeit erfüllten in Betracht, und zwar erfolgt die Zersetzung um so schneller und vollständiger, je kleiner das vom Gas erfüllte im Verhältniss zu dem von der Flüssigkeit eingenommenen Volumen ist.

Pinner.

Ueber einige explosive Verbindungen von Zink mit den Metallen der Platingruppe von H. Sainte-Claire Deville und

H. Debray (*Compt. rend.* 94, 1557). Die Osmium-Iridiumkörner (*Osmiures*) können bekanntlich im Stahlmörser nicht zerkleinert werden; erhitzt man sie jedoch mit 25–30 Theilen Zink mehrere Stunden lang bei Dunkelrothgluth und verflüchtigt man darauf durch stärkeres Erhitzen das Zink, so erhält man eine schwammige, leicht pulverisirbare Masse, die durch ein Gemenge von Baryumnitrat und Baryum-superoxyd leicht angegriffen wird und so der Analyse zugänglich gemacht werden kann. Verfasser haben die Rolle, welche das Zink bei dieser Reaction spielt, zu ermitteln gesucht. Wirft man Osmium-Iridiumkörner in zur Dunkelrothgluth erhitztes Zink, so findet beträchtliche Wärmeentwicklung statt. Hält man die Masse, um die grösseren Körner vollständig aufzuschliessen, 5–6 Stunden bei dieser Temperatur und behandelt man die Metallkuchen nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure, so löst sich neben dem Zink der grössere Theil des in den Körnern enthaltenen Eisens in der Säure, und es hinterbleibt ein schwärzlicher, graphitähnlicher Rückstand, in welchem die Edelmetalle der Körner vollständig sich befinden, ausserdem aber noch Zink, welches auch durch concentrirte Salzsäure daraus nicht entfernt werden kann. Dieser Rückstand verbreitet nach dem Trocknen einen schwachen Geruch nach Osmiumsäure und beim Erhitzen auf 300° fängt er plötzlich Feuer unter Ausstossung von Zinkrauch und von Osmiumsäuredämpfen. Im Vacuum auf 300° erhitzt, zeigt der Rückstand dieselbe Feuererscheinung, aber es entsteht weder Zinkoxyd, noch Osmiumsäure, noch irgend ein Gas. Demnach kann diese heftige Wärmeentwicklung bei 300° nur daher rühren, dass die in dem Rückstand enthaltenen Stoffe eine plötzlich eintretende Zustandsänderung erleiden. Durch Salpetersäure oder Königswasser wird der Rückstand nur theilweise angegriffen, leicht und vollständig aber durch ein schmelzendes Gemenge von Kali und Salpeter, ebenso beim Erhitzen mit einem Gemisch von Baryt und Baryumnitrat. — Um zu erfahren, welche Bestandtheile der Osmium-Iridiumkörner durch das Erhitzen mit Zink die erwähnte Zustandsänderung erleiden, haben die Verfasser Zink mit den einzelnen Metallen der Platingruppe zusammengeschmolzen und gefunden, dass Palladium und Platin dadurch nicht verändert werden, dass dagegen Rhodium und namentlich Iridium und Ruthenium unter grosser Wärmeentwicklung sich mit Zink verbinden und nach dem Auflösen des Zinks in Salzsäure in einer Modifikation sich befinden, in welcher sie mehr oder weniger leicht in Königswasser löslich sind, aber nach dem Erhitzen auf 300° , wobei sie unter starker Temperaturerhöhung ihr metallisches Aussehen wieder gewinnen, diese Fähigkeit verlieren. Ja, man kann aus der Lichterscheinung, mit welcher der Uebergang des Iridiums aus dem schwärzlichen in den metallischen Zustand verknüpft ist, eine Beimengung dieses Metalls im

Platin von 1–2 pCt. erkennen. Das Osmium endlich übt gar keine Wirkung auf das Zink und aus der Legirung des Osmiums mit Zink kann das letztere leicht und vollständig durch verdünnte Säuren entfernt werden, während die übrigen Platinmetalle einen Theil des Zinkes hartnäckig zurückhalten.

Pinner.

Ueber einen an Selen reichen Rückstand aus der Industrie und über ein neues Extraktionsverfahren für dies Metalloid von Kienlen (*Bull. soc. chim.* 37, 440–443). Die aus dem Gloverthurm austretende Schwefelsäure enthält das beim Rösten der Kiese verflüchtigte Selen aufgelöst und zwar zuweilen in so beträchtlicher Menge, dass sie blutroth gefärbt erscheint. Verdünnt man diese Säure mit dem dreifachen Volumen Wasser und lässt sie darnach längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so kann das zu Boden gesunkene Selen abfiltrirt und bei 100° getrocknet und gewogen werden. Dabei ergab sich:

	Dichte	Selen im L mg	Selen im K mg
Gloversäure . .	1.606	28.3	17.6
Kammersäure . .	1.532	34.3	22.3.

Nun wird die Säure aus dem Gloverthurm zur Zersetzung des Kochsalzes (in der Sodafabrikation) verwandt: dabei verflüchtigt sich mit dem aus den Sulfatöfen entweichenden Chlorwasserstoff das Selen. In den vordersten Vorlagen (Bonbonnes) setzt sich nach längerer Zeit eine ziegelrothe Schlammschicht ab, welche neben thonigen, von den Verkittungen herrührenden Substanzen 41–45 pCt. Selen enthält. Die Bestimmung des Selengehalts geschah in der Weise, dass man 20 g getrockneten Schlamm mit Wasser angerührt bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzte, tropfenweise Brom hinzufügte, bis keine Erwärmung mehr stattfand, filtrirte, sodann aus dem Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure das Selen durch schweflige Säure ausfällte. -- Um in grossem Maassstabe das Selen aus jenem Schlamm zu gewinnen, soll er mit Wasser angerührt in einem System Woulfscher Flaschen der Wirkung eines Chlorstroms ausgesetzt werden: dabei entsteht selenige und etwas Selensäure; nach dem Verschwinden der rothen Farbe wird die nunmehr schwarze Flüssigkeit durch einen Filzbeutel gegossen, das Filtrat zur Ueberführung der Selensäure in selenige Säure mit Salzsäure gekocht, eingeengt, mit sauerem schwefligsaurem Natrium gefüllt, schliesslich das abgeschiedene Selen durch Kochen zusammengeballt und endlich geschmolzen.

Gabriel.

Einwirkung des Aluminiums auf Kupferchlorid von D. Tomasi (*Bull. soc. chim.* 37, 443–445). Aluminium und Kupferchloridlösung geben Wasserstoff, metallisches Kupfer und Aluminiumoxychlorid, dessen Zusammensetzung von der Concentration der Kupferlösung

abhängt: eine 31.25procentige Lösung giebt den Körper $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{Al}_2\text{Cl}_6)_3$, während eine Lösung von 7.81 pCt. die Substanz $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{Al}_2\text{Cl}_6)_1$ liefert. Diese Oxychloride erscheinen indess eher als Gemische von Oxyd und Chlorid; sie sind nicht krystallinisch und schon auf dem Wasserbad zersetzlich. Die Zusammensetzung wurde durch Feststellung des Chlor- und Aluminiumgehalts in einem bestimmten Flüssigkeitsquantum ermittelt, und in der Frage, ob das Aluminiumoxyd mit oder ohne Wasser in der Verbindung enthalten sei, in der Weise verfahren, dass man die aus der 31.25procentigen Kupferlösung mit Aluminium erhaltene Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockene brachte und solange im Ofen auf 100° erhitzte, bis keine Salzsäure mehr entwich: der Rückstand gab, mit Wasser behandelt und bei 100° getrocknet ein weisses Pulver, welches auf Grund der bei der Calcination entweichenden Wassermenge als $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ anzusprechen ist. — Lässt man auf die genannten Oxychloride Aluminium, so lang: es sich löst, in der Wärme wirken, so erhält man die Verbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_6 : (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) 12\text{H}_2\text{O}$; die Lösung derselben krystallisirt nicht und wurde deshalb auf Glasplatten aufgestrichen bei $40-50^\circ$ getrocknet; hiernach stellte sie weisse Schuppen dar. Die Lösung dieses Oxychlorids wird mit einem Tropfen Schwefelsäure vollständig fest, vielleicht unter Abscheidung der δ -Modifikation des Aluminiumtrihydrates (vergl. diese Berichte XIII, 1976). Die Lösung wird ferner von sehr vielen Sulfaten, nicht aber selbst beim Kochen von Kalium- und Natriumchlorid und -nitrat u. s. w. gefällt. Gabriel.

Künstliche Darstellung krystallisirter Carbonate wie Witherit, Strontianit, Calcit u. s. w. wird von L. Bourgeois (*Bull. soc. chim.* 37, 447—438) in der Weise bewirkt, dass man eines der genannten Carbonate, wie es durch Fällung erhalten ist, in ein bei Dunkelrothgluth geschmolzenes Gemisch gleicher Aequivalente Chlornatrium und Chlorkalium einträgt; das Carbonat senkt sich zu Boden und ist nach einigen Minuten in eine krystallisirte, mit dem betreffenden Mineral optisch und physikalisch identische Materie verwandelt, welche nach Auslaugen der Schmelze mit Wasser zurückbleibt. Hieran schliesst sich eine Beschreibung des optischen und physikalischen Verhaltens der gewonnenen Krystalle. Gabriel.

Künstliche Darstellung von Analcim von A. de Schulten (*Bull. soc. chim.* 37, 448—449). Lösungen von Natriumsilicat und von Natriumaluminat werden in den Mengen, wie sie das Verhältniss von Silicium zu Aluminium im Analcim erheischt, zusammengemischt, die passende Menge Kalkwasser zugesetzt und im verschlossenen Kupferrohr 10 Stunden auf 180° erhitzt. Die erhaltenen Krystalle sind Trapezoëder oder Würfel. Gabriel.

Künstliche Herstellung eines wasserhaltigen Silicats von A. de Schulten (*Bull. soc. chim.* 37, 449—451). Gieast man in concentrirte Kaliumsilicatlösung bis zur beginnenden Fällung Kalkwasser, erhitzt darnach im geschlossenen Rohr auf 180—200° mehrere Tage, bis die anfänglich beim Erkalten sich abscheidende gelatinöse Masse mehr und mehr Krystallen Platz gemacht hat, so lassen sich durch wiederholtes Abschäumen feine Nadeln von gleichzeitig entstandenen Plättchen isoliren. Die Nadeln haben die Zusammensetzung $(K_2Na_2Ca)O \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ ($K_2O : Na_2O : CaO = 1 : 2 : 10$).

Gabriel.

Ueber die Umwandlung des Ozons in Sauerstoff durch Hitze von Ira Remsen (*Americ. Chem. Journ.* 4, 50—53). Wenn Ozon (O_3) durch Erhitzen in Sauerstoff (O_2) übergeht, so sollten in einem Zwischenstadium der Zersetzung freie Sauerstoffatome, d. h. Sauerstoff im äusserst aktiven Zustande mit den Eigenschaften des nascirenden Sauerstoffes auftreten. Nun lässt sich aktiver Sauerstoff nach E. Baumann (*diese Berichte* XIV, 2746) an seiner Fähigkeit, Kohlenoxyd zu oxydiren erkennen: es wurde deshalb Ozon mit Kohlenoxyd gemischt durch U-röhren geleitet, welche bis auf 300° erhitzt waren; allein trotz vollständiger Zersetzung des Ozons war keine Spur Kohlensäure entstanden, mithin aktiver Sauerstoff nicht gebildet worden. Ebenso wenig wird Kohlenoxyd oxydirt, wenn man es durch Wasserstoff-superoxydlösung leitet, welche sich durch Erhitzung in voller Zersetzung befindet.

Gabriel.

Bemerkungen über die Anwendung der Zink-Kohlenbecher in der Elektrolyse von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 1558). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die thermischen Erscheinungen bei den Zink-Kohlebatterien nicht verglichen werden können mit denjenigen der Zink-Platinbatterien, dass hierbei ausser der Wärmeentwicklung durch den Angriff der Säure auf das Zink anderweitige Reaktionen, wie die Absorption von Wasserdampf und von Sauerstoff durch die Kohle und der Einfluss der fremden Beimengungen der Kohle, die Beobachtungen unsicher machen.

Pinner.

Organische Chemie.

Dibromjodaacrylsäure und Chlorbromjodaacrylsäure von Charles C. Mabery und Rachel Lloyd (*Americ. chem. Journ.* 4, 92—100; vgl. *diese Berichte* XIV, 2070). Dibromjodaacrylsäure, $C_3HBr_2JO_2$, entsteht zu etwa 70 pCt. der theoretischen Menge, wenn man Brompropionsäure und Monobromjod in Aether gelöst eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und die nach dem Verdunsten des Aethers

hinterbleibende Masse aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie ist leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwach in kaltem Wasser löslich, schmilzt bei $139-140^{\circ}$, sublimirt langsam bei höherer Temperatur, löst sich zu 3.40 pCt. in 20° warmem Wasser und bildet monokline Krystalle; letztere zeigen die Flächen 001, 010, 110, 121 (111). Klinodiagonale (a) : Orthodiagonale (b) : Vertikalaxe (c) = 0.617 : 1 : 0.581. Axenwinkel = $52^{\circ} 11' 5''$. Das Baryumsalz bildet rhombische Prismen, ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich und enthält $3\frac{1}{4}$ Moleküle Krystallwasser, die bei 80° entweichen; Wasser von 20° nimmt etwa 14.42 pCt. des Salzes auf. Das Calciumsalz tritt in Nadelbüscheln auf und ist lufttrocken wasserfrei. Das Kaliumsalz stellt zerfliessliche, rhombische Platten dar und ist bei 80° wasserfrei. Das Silbersalz gewinnt man in hexagonalen Platten, die ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisirt werden können und ziemlich lichtbeständig sind. Mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt geht die Dibromjodacrylsäure in Tribromacrylsäure (Schmp. $115-118^{\circ}$) über, welche mit der früher (*diese Berichte* XIV, 1682) beschriebenen auch krystallographisch völlig übereinstimmt.

Chlorbromjodacrylsäure, $C_3HClBrJO_2$, entsteht in analoger Weise wie die Dibromjodacrylsäure durch Vereinigung von Monochlorjod mit Brompropionsäure. Die aus der Aetherlösung anschliessenden Nadeln werden zwischen Filtrirpapier abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Säure löst sich leicht in Aether und Alkohol, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schmilzt aus Wasser krystallisirt bei 110° , aus Schwefelkohlenstoff bei $115-116^{\circ}$, sublimirt bei höherer Temperatur und löst sich zu 4.66 pCt. in 20° warmem Wasser. Die Krystalle sind monoklin und zeigen die Flächen 001, 010, 110, 121, 111, 201; $a : b : c = 0.594 : 1 : 0.572$. Axenwinkel = $52^{\circ} 47'$. Die Säure ist also mit der erst genannten isomorph. Das Baryumsalz, Prismen bildend, enthält $3\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, ist in heissem Wasser sehr löslich; 20° warmes Wasser nimmt 20.27 pCt. auf. Das Calciumsalz krystallisirt in verzweigten Nadeln mit 1 Molekül Wasser, das Kaliumsalz ist sehr zerfliesslich und wird, wie die beiden anderen, bei 80° wasserfrei. Das Silbersalz tritt in rhombischen Nadeln auf, welche von kaltem Wasser nur wenig aufgenommen werden.

Gabriel.

Chlortribrompropionsäure von Charles F. Mabery und H. C. Weber (*Americ. chem. journ.* 4, 104—106; vgl. *diese Berichte* XIV, 2071). Die Säure wird zu etwa 70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten, wenn man Chlorbromacrylsäure mit einem geringen Ueberschuss über die berechnete Menge Broms 2 Stunden freiwillig verdunsten lässt, das Reaktionsprodukt zwischen Papier presst und

aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger in kaltem als in heissem Schwefelkohlenstoff und Chloroform; aus beiden letzteren Mitteln krystallisirt sie in monoklinen, bei 102—103° schmelzenden Prismen. Ihr Baryumsalz, dünne schiefe Prismen, löste sich zu 18.74 pCt. in 20° warmem Wasser. Das Calciumsalz tritt in Nadelbüscheln auf. Das Kaliumsalz ist eine leicht wasserlösliche, in rhombischen Prismen auftretende Verbindung mit 1 Molekül Krystallwasser, welches sie über Schwefelsäure verliert. Bei dem Versuch, ein Silbersalz zu bereiten, schied sich selbst in der Kälte Chlorsilber ab. Auch die wässrige Lösung des Baryumsalzes zersetzt sich, allerdings langsam und während des Kochens. Ob bei der Destillation der Säure mit überschüssigem Baryumhydrat sich, wie es scheint, Tribromäthylen resp. Tribromacrylsäure bildet, bleibt zu untersuchen.

Gabriel.

Ueber die Oxydation von Substitutionsprodukten aromatischer Kohlenwasserstoffe von Ira Remsen. XI. Oxydation von *m*-Toluolsulfamid von Chase Palmer (*Americ. Chem. Journ.* 4, 142—144). *m*-Toluolsulfamid, vom Schmp. 91—92°, nach Hübner und Müller (*Jahresber.* 1870, 746; 1871, 669) bereitet, wurde in der Menge von 5 g mit 20 g Kaliumpermanganat in 500 cem Wasser 20 Stunden bis zum Aufhören der Reaktion gekocht, dann der geringe Ueberschuss des Chamäleons mit schwefliger Säure zerstört, von den Manganoxyden abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt. Es schieden sich Platten aus, welche nach der Krystallisation aus heissem Wasser bei 235° schmolzen, und deren Baryumsalz die Formel $[NH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2]_2 Ba + 4 H_2O$ aufwies. Es liegt mithin Lämprecht und Uslar's (*Ann. Chem. Pharm.* 106, 27; Engelhardt, *Journ. pr. Chem.* 75, 363) Sulfobenzaminsäure vor, die indess zweckmässiger als *m*-Sulfaminbenzoësäure zu bezeichnen ist. Dieselbe Substanz entsteht, wenn man das Amid (5 g) mit Kaliambichromat (15 g) und 20 g concentrirter Schwefelsäure, die mit ihrem 3 fachen Volumen Wasser versetzt ist, etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. — Das *m*-Toluolsulfamid stellt sich mithin in seinem Verhalten der *p*-Verbindung an die Seite, welche ebenfalls durch saure Oxydationsmittel leicht, durch alkalische schwer angegriffen wird, während das Umgekehrte bei der *o*-Verbindung der Fall ist.

Gabriel.

Vorläufige Mittheilung über *o*-Jodbenzylbromid und seine Derivate von Charles F. Mabery und Franklin C. Robinson (*Americ. Chem. Journ.* 4, 101—103). Um zunächst *o*-Jodtoluol zu erhalten, wird *o*-Toluidin (10 g) mit 2 Molekülen Schwefelsäure gemischt, auf 0° erkaltet und allmählich eine Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit zugefügt. Auf weiteren Zusatz von Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) in geringem Ueberschuss scheidet sich *o*-Jodtoluol als

schweres Oel ab, welches mit Natron, Essigsäure und Wasser gewaschen, dann getrocknet 14 g beträgt und bei der Fraktionirung 10 g Jodtoluol vom Siedepunkt 211° ergibt. Zur Ueberführung in *o*-Jodbenzylbromid wird es am Rückflusskühler auf $190-200^{\circ}$ erhitzt und mit 10 g Brom im Maasse, wie dies absorbirt wird, versetzt. Das ölige Reaktionsprodukt wäscht man mit Natronlauge und destillirt es im Dampf von concentrirter Bromwasserstoffsäure (vgl. *diese Berichte* XIII, 1218); es erstarrt nach dem Kühlen mit Schnee, wird zwischen Papier abgepresst und aus Ligroin umkrystallisirt. Das *o*-Jodbenzylbromid löst sich leicht in Aether, heissem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, nur spärlich in kaltem Ligroin, kaum oder gar nicht in Wasser. Es bildet flache, lange oder derbe, kurze Prismen, sein Dampf greift die Schleimhäute an und es ist flüchtiger als die Paraverbindung. Bei $52-53^{\circ}$ schmelzend sublimirt es bei höherer Temperatur. Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt geht es in *o*-Jodbenzoesäure, Schmp. $150-155^{\circ}$, über (vgl. *diese Berichte* VII, 1007). Mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium giebt es ein öliges Nitril, welches mit rauchender Salzsäure 4 Stunden auf 125° erhitzt *o*-Jodphenylessigsäure in feinen verfilzten Nadeln liefert; selbige ist in heissem Wasser und den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei $95-96^{\circ}$ (vielleicht noch nicht genügend rein). Das Silbersalz ist ein in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *o*-Jodbenzylbromid, Eindampfen der wässrigen Lösung des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbad, Zusatz von Natronhydrat und Extraktion mit Aether lässt sich eine, sehr bald Kohlensäure anziehende Base gewinnen, deren Platinsalz die Formel $(C_7H_6JNH_2)_2PtCl_6$ zeigt, so dass also *o*-Jodbenzylamin vorliegt.

Gabriel.

Ueber die Benzyloxyphenyl- α -Propionsäure und die Benzyl-*p*-Methyloxyphenyl- α -Propionsäure von G. Mazzara (*Gazz. chim.* 1882, 261—266). Um die für seine Versuche nothwendige α -Chlorpropionsäure zu erhalten, hat der Verfasser, zum Vortheil der Ausbeute, die Vorschrift von Buchanan in der Weise abgeändert, dass er das Einwirkungsprodukt von milchsaurem Kalk auf Phosphorpentachlorid nach der ersten Destillation nicht rectificirt, sondern direkt mit Wasser zersetzt und dann mit Aether die gebildete α -Chlorpropionsäure ausschüttelt. Durch Einwirkung der letztern auf Benzylphenolnatrium wurde Benzylphenol- α -Propionsäure, $C_6H_4(CH_2 \cdot C_6H_5)O \cdot C_2H_4 \cdot COOH$, erhalten, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer löslich ist, in Blättchen krystallisirt, bei $100-102^{\circ}$ schmilzt, ein unter heissem Wasser schmelzendes, schwer lösliches Bleisalz, ein bei 100° schmelzendes, schwer lösliches Barytsalz mit 1 Molekül Krystallwasser und ein in seinen Eigenschaften ähnliches aber wasserfreies Silbersalz liefert. Benzyl-*p*-Methyloxyphenyl- α -Propionsäure

(Benzylkresol-Propionsäure) wurde auf ähnlichem Wege unter Anwendung von Benzylkresol dargestellt. Sie ist schwer rein zu erhalten, weil sie sich aus ihren Lösungen in Aether und Alkohol anfänglich flüssig ausscheidet, um erst später zu Nadeln zu erstarren, welche dann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können. Sie schmilzt bei 115° und bildet denen der vorigen ähnliche Salze.

Mylus.

Ueber Isobutylanilin von C. Giannetti (*Gazz. chim.* 1882, 266—272). Isobutylanilin riecht geraniemartig, hat das Volumgewicht 0.9262 bei $+15^{\circ}$, siedet bei 242° (uncorr.), löst sich in 12500 Theilen Wasser, giebt mit Chlorkalk anfangs keine Färbung, allgemach aber Bräunung und mit Natriumhypobromit weinrothe Farbe. Sein chlorwasserstoffsäures, bromwasserstoffsäures und jodwasserstoffsäures Salz sind ebenfalls dargestellt, analysirt und genau beschrieben worden.

Mylus.

Ueber einige Derivate des Carbazols von G. L. Ciamician und P. Silber (*Gazz. chim.* 1882, 272—280). Durch zweistündiges Schmelzen bei 270° von Carbazol mit Kali in einer kleinen Tubularetorte unter Durchleiten von Kohlensäure durch die schmelzende Masse, Auflösen, Abfiltriren vom unangegriffenen Carbazol, Ausfällen mit Säure u. s. w. wird Carbazolsäure erhalten. Zur Reinigung wird dieselbe Säure zunächst mit wenig Alkohol durchknetet, erwärmt, nach dem Erkalten die Lösung abgesogen und dies 10—15 mal wiederholt, wobei 75 pCt. der rohen Säure verloren gehen, und dann bei 150 — 160° sublimirt, wodurch die meisten noch vorhandenen Beimengungen zerstört werden. Von nun noch vorhandenem Carbazol wird sie durch Kaliumcarbonat befreit. So gereinigt, bildet die Carbazolsäure farblose, blau fluorescirende Schuppen und Prismen von 271 — 272° Schmelzpunkt, welche fast nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heissem, leicht in Aether löslich sind, durch häufiges Sublimiren in Kohlensäure und Carbazol zerfallen und $C_{13}H_9O_2N$ zusammengesetzt sind. Das Silbersalz, $C_{13}H_8AgO_2N$ und das krystallinische Barytsalz, $(C_{13}H_8O_2N)Ba$, sind schwerlöslich in Wasser. Versuche, auf anderem Wege dieselbe Säure zu gewinnen, misslangen. — Durch Erwärmen von Brom und Acetylcarbazol in Schwefelkohlenstofflösung am Rückflusskühler wurde Bromacetylcarbazol, $C_{12}H_7BrN \cdot C_2H_5O$, farblose Blättchen von 128° Schmelzpunkt, erhalten, welche mit alkoholischer Kalilauge gekocht Bromcarbazol, $C_{12}H_8BrN$, vom Schmelzpunkt 199° lieferten. — Durch Eintragen von 25 g Acetylcarbazol in 300 g rauchende Salpetersäure und Erwärmen im Wasserbade nach stattgehabter freiwilliger Reaktion, so lange noch rothe Dämpfe auftreten, entstehen 4 isomere Tetranitrocarbazole, welche durch Eisessig getrennt werden können. Das α -Tetranitrocarbazol, $C_{12}H_5(NO_2)_4N$, welches bei

308° unter Zersetzung schmilzt und sich durch Kalilauge anfangs gelb, dann erst roth färbt, bleibt ungelöst, wenn man die beim Nitriren freiwillig entstehenden Krystalle mit der zur Lösung fast hinreichenden Menge heisser Essigsäure behandelt. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten hexagonale gelbliche Tafeln von β -Tetranitrocarbazol aus, welche sich durch Kalilauge sogleich roth färben und bei 330° noch nicht schmelzen. Nach Abdestilliren eines Theils Essigsäure werden aus der rückständigen Lösung rhombische Tafeln von γ -Tetranitrocarbazol erhalten, welche an der Luft an Gewicht verlieren und matt werden. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 285° und werden mit Kalilauge sogleich roth. δ -Tetranitrocarbazol wird durch Fällung der über den freiwillig ausgeschiedenen Krystallen stehenden Salpetersäure mit Wasser und Krystallisiren des Niederschlages aus Eisessig in Form gelber Prismen mit quadratischer Basis erhalten, welche sich an der Luft nicht verändern und sich zersetzen ohne zu schmelzen. Durch Kalilauge werden sie erst beim Kochen röthlich gefärbt. Alle vier Isomere sind durch einmalige Trennung gewonnen und ihre Zusammensetzung durch Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs ermittelt.

Mylius.

Untersuchung über Tarchonanthus camphoratus von F. Canzoneri und G. Spica (*Gazz. chim.* 1882, 227—231). Nach Auskochen der Blätter von Tarchonanthus camphoratus mit Alkohol wird beim Erkalten des Auszuges eine Gallerte erhalten, welche durch kalten Alkohol von grünem Farbstoff befreit, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, mit Barythydrat gekocht und endlich aus absolutem Alkohol krystallisirt in weisse Schüppchen vom Schmelzpunkt 82° übergeht. Diese enthalten 83.66 Kohlenstoff und 14.44 Wasserstoff und liefern mit Phosphorpentachlorid ein Chlorderivat von 68—70° Schmelzpunkt. Eine bestimmte Formel wagen die Verfasser nicht aufzustellen; doch scheint ihnen die neue Substanz dem Myricylalkohol nahe zu stehen. Sie nennen dieselbe Tarchonin-Alkohol (alcool tarchonico). Ein Alkaloid ist in den Blättern ebenfalls enthalten; doch ist es sehr zersetzbar.

Mylius.

Ueber einen neuen Monochlorcampher von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 94, 1530). Durch Einleiten von Chlor in eine absolutalkoholische Lösung von Campher hat der Verfasser früher Dichlorcampher dargestellt. Jetzt ist es ihm gelungen, den bei dieser Reaktion zunächst entstehenden Monochlorcampher zu isoliren. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet der Monochlorcampher weisse lange Nadeln, die etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sich lösen, mit Wasserdämpfen sich leicht verflüchtigen, campherähnlichen Geruch und bitter aromatischen Geschmack besitzen. Sein

Rotationsvermögen ist $(\alpha)_D = + 90^\circ$. Bei 75° erweicht er, um bei $83-84^\circ$ zu schmelzen. Bei $244-247^\circ$ destillirt er fast völlig unzersetzt über. Durch alkoholische Kalilauge wird er nicht angegriffen. Er ist demnach ganz verschieden von dem von Wheeler mittelst unterchloriger Säure aus Campher erhaltenen Monochloreampher, nähert sich dagegen in seinen Eigenschaften dem Monobromcampher. Pinner.

Ueber gewisse aus der Curcuma-Wurzel gewonnene Substanzen. I. Curcumin von C. Loring Jackson und A. E. Menke (*Americ. chem. Journ.* 4, 77-91). Der vorläufigen Mittheilung in diesen Berichten XIV, 485 ist aus der ausführlicheren Abhandlung folgendes hinzuzufügen. Die Beseitigung des Oels aus der Curcuma-Wurzel wird besser durch Extraction mit Ligroin als mit Schwefelkohlenstoff bewerkstelligt. Der Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten etwa 11 pCt. dunkelgelbes Oel (auf das Gewicht der Wurzel bezogen); an Curcumin wurden etwa 0.3 pCt. isolirt, doch bleiben beträchtliche Mengen im harzigen Rückstand und etwas Curcumin im rohen Oel zurück. Die Zusammensetzung des Curcumins ist $C = 68.3$; $H = 5.63$ pCt. [Mittel aus 5 Analysen, welche nach Abzug geringer Aschemengen für C 68.00-68.43, für H 5.59-5.69 ergaben]. Hierauf wird dem Curcumin die Formel $C_{14}H_{14}O_4$ ($C = 68.29$; $H = 5.69$) ertheilt, welche durch die Zusammensetzung nachstehender Salze gestützt wird: das Dikaliumsalz, $K_2C_{14}H_{12}O_4$, entsteht als fernerfarbener, krystallinischer Niederschlag beim Erkalten einer mit überschüssigem, alkoholischem Kali versetzten, heissgesättigten, alkoholischen Curcuminlösung, oder es wird durch Aetherzusatz abgeschieden. Das Monokaliumsalz, $KC_{14}H_{13}O_4$, bildet sich, wenn man eine heisse, alkoholische Lösung von Curcumin mit überschüssiger Pottasche versetzt, etwas eindampft, vom Ueberschuss der Pottasche abfiltrirt, das Salz mit Aether ausfällt und wäscht: es stellt dunkel carmoisinrothe Flocken, im trockenen Zustand dem Rosanilin ähnliche Massen dar. — Auch Calcium-, Zink- und Baryumsalze lassen sich bereiten, die der Reihe nach schwer, leicht und nicht löslich sind. Das Silbersalz ist leicht zersetzlich. Aus der alkoholischen Lösung des Monokaliumsalzes und *p*-Brombenzylbromid schied sich nach mehrtägigem Stehen der Mono-*p*-brombenzyläther des Curcumins, $C_{14}H_{13}(C_7H_6Br)O_4$, in hellgelben Krystallen aus, welche mit Ligroin und Pottaschelösung von anhaftendem *p*-Brombenzylbromid und Curcumin befreit, in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt wurden. Sie erweichen bei 76° und sind bei 78° geschmolzen. — Bei der vollständigen Oxydation des Curcumins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurden Kohlen- und Essigsäure, mit rauchender Salpetersäure wurden Oxal- und Blausäure erhalten. Nach unvollständiger Oxydation mit wässerigem Kaliumpermanganat, Ansäuern mit Schwefelsäure, Filtration, Extraction

des Filtrates mit Aether, und Behandlung des Aetherextractes mit Natriumbisulfit nach Tiemann und Haarmann (*diese Berichte* VIII, 1115) gewann man ein theilweis zu radialfasrigen Krystallen erstarrendes Oel von starkem Vanillingeruch. Die Mengen waren indess auch bei Anwendung anderer Oxydationsmittel (am besten Kaliumferricyanid) nur sehr gering. Durch Sublimation u. s. w. gereinigt, schmolz die Substanz bei 79° (Vanillin bei 80—81°). Bei Oxydation von acetyliertem Curcumin (vgl. *diese Berichte* XIV, 487) wurden keine besseren Resultate erzielt, dagegen gab Diäthylcurcumin (welches nach sechsstündiger Behandlung des Dikaliumsalzes in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl und nach späterem Verdunsten des Alkohols als schwarzbrauner Theer zurückbleibt) in seiner (dunkelrothen) alkalischen Lösung mit Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung oxydirt, und nach der Filtration von Manganoxiden mit Schwefelsäure angesäuert einen gelben Niederschlag von Aethylvanillinsäure (Schmelzpunkt 195°) (vgl. Wassermann, *Ann. Chem. Pharm.* 179, 366; Tiemann, *diese Berichte* VIII, 1127). Da das Vanillin als *p*-Oxy-*m*-Methoxybenzaldehyd aufzufassen ist, wird für das Curcumin vorläufig die Constitutionsformel: $(4) \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{COOH} \begin{smallmatrix} (1) \\ (3) \end{smallmatrix} = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ aufgestellt.

Gabriel.

Zersetzung der Phenyltribrompropionsäure durch Wasser von Leonhard P. Kinnicutt (*Americ. Chem. Journ.* 4, 25—27). Phenyltribrompropionsäuren (resp. deren Aether) werden zu 90 pCt. aus Brom und α - resp. β -Monobromzimmtsäureäther gewonnen. Die Trennung der α - von der β -Monobromzimmtsäure kann durch kochen des Wasser, in dem die erstere viel schwerer löslich ist, geschehen. Aus der trockenen α -Säure und Brom wird eine bei 132° unter geringer Zersetzung schmelzende Phenyltribrompropionsäure gebildet; dieselbe giebt mit Wasser gekocht α -Monobromzimmtsäure (Schmelzp. 132°) und ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel: voraussichtlich ein Dibromstyrol.

Gabriel.

Propylabkömmlinge und Zersetzungsprodukte des Acetessigäthers von Beverly S. Burton (*Americ. Chem. Journ.* 4, 27 bis 34, vergl. *diese Berichte* XV, 949 f.). Lässt man zu Phosphor-pentachlorid (65g = 2.5 Mol.) Diäthylacetessigäther (20g) tropfen und erwärmt das Gemisch 2 Tage lang auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung, giesst dann das Reaktionsprodukt in Wasser, so senkt sich ein schweres Oel zu Boden, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und dann getrocknet wurde. Selbiges ist keine Säure, es hat sich somit gegen die Erwartung keine Diäthylisocrotonsäure $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$ gebildet, vielmehr besitzt das Oel die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ und die Constitution eines

Lactons $\text{CHCl} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}$ Bei der Einwirkung des Phosphor-
 ---O---
 pentachlorids entweicht nämlich, wie ein Versuch zeigte, neben Aethyl-
 chlorid, höchst wahrscheinlich Methylchlorid, ferner giebt die alkoh-
 lisch-wässrige Lösung des Oels, wiederholt mit Natriumamalgam
 reducirt, ein Säuregemisch, aus welchem durch fraktionirte Destillation
 Diäthyllessigsäure (Sdp. 190—192°) isolirt werden konnte, deren Bil-
 dung aus obigem Lacton leicht verständlich erscheint. Gabriel.

Ueber die Bildung von Harnstoff aus Ammoniak und Kohlen-
 säure von W. G. Mixer (*Americ. Chem. Journ.* 4, 35—38). Wenn
 man Ammoniak mit Kohlensäure gemischt durch ein auf Rothgluth
 erhitztes Glasrohr leitet, so wird es zum kleineren Theil in Harnstoff
 verwandelt, der sich an den kälteren Theilen des Rohres, wo sich
 noch kein Ammoniumcarbonat und -carbammat condensiren kann, ab-
 setzt. Der Bildung des Harnstoffes geht gewiss die Bildung von
 Cyansäure voraus: $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 = \text{HCNO} + \text{H}_2\text{O}$; in der That
 konnte nach dem Ueberleiten der genannten Gase über rothglühendes
 Natrium- oder Kaliumcarbonat (nicht aber Magnesia oder Kalk) Alkali-
 cyanat nachgewiesen werden; und zwar ergaben sich nach einstündiger
 Versuchsdauer in dem vom Gasgemisch zuerst berührten Antheil der
 Soda 3.4 pCt. Stickstoff, und wenn Kaliumcarbonat vorlag, 4.3 pCt.;
 allein es muss bemerkt werden, dass sich auch nach Ueberleiten von
 reinem Ammoniak über die genannten Carbonate 1.2 resp. 1.1 pCt.
 Stickstoff im Reaktionsprodukt vorfanden. Die Stickstoffbestimmungen
 wurden in der Weise ausgeführt, dass man das Cyanat in verdünnter
 Salzsäure löste, dann mit Kali versetzte, in Normalsäure destillirte
 und das gebildete Ammoniak titrirte. Ein Controllversuch ergab 16.06
 statt 17.02 pCt. N. Der Verlust ist vielleicht auf entwichene Cyan-
 säure zurückzuführen. Schliesslich sei erwähnt, dass Alkalicarbonat
 mit reinem Ammoniakgas (aus reinen Salzen und Kalk bereitet) kein
 Cyanid bildete, wohl aber bei Anwendung des aus gutem käuflichem
 Ammoniakwasser bereiteten Gases. Gabriel.

Aconitsäure in den Krusten der Sorghumzuckerpfannen
 von Henry B. Parsons (*Americ. Chem. Journ.* 4, 39—42). Wenn
 geklärter Sorghumsaft, mit Kalkmilch bis zur schwachen Alkalität
 versetzt, eingedampft wird, so scheiden sich in den Pfannen gelbe,
 festhaftende Krusten ab; dieselben bestehen nach des Verfassers Be-
 stimmungen (Kalk, Wasser; organische Substanz aus der Differenz)
 wesentlich aus saurem aconitsaurem Kalk mit einem Molekül Wasser,
 $\text{CaC}_6\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Der Kalk ist zum kleinen Antheil durch Magnesia
 ersetzt. Die Gegenwart der Aconitsäure ist des weiteren aus dem Ver-
 halten der Magnesiumsalzlösung gegen verschiedene Metallsalzlösungen,

sowie aus dem Metallgehalt des Magnesium-, Zink-, Blei- und Silbersalzes der Säure erschlossen. (Vergl. A. Behr, *diese Berichte* X, 351).

Gabriel.

Zur Kenntniss der α -Thymolsulfosäure und einiger Salze derselben (I) von James H. Stebbins (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 8, 103—107). 60 g Thymol werden mit 50 g concentrirter Schwefelsäure 15 Minuten unter Umrühren auf dem Dampfbad erwärmt. Die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei, welcher von anhaftendem Oel befreit, durch Calciumcarbonat in thymolsulfosaures Calcium, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)\text{OH} \cdot \text{SO}_3]_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, übergeführt wird. Das Salz scheidet sich aus concentrirten Lösungen in rhombischen Blättern, aus 90 procentigem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln ($\bar{P} \infty$, $\bar{P} \infty$; $\bar{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$) aus, welche in polarisirtem Lichte Kreuze und concentrische Ringe aufweisen (Schmp. 156—157°). Aus der eingedampften Mutterlauge des Salzes erhält man die nämliche Verbindung. Das Ammoniumsalz, aus dem Kalksalz und Ammoniumcarbonat bereitet, krystallisirt mit 2 H_2O , bildet rhombische, glasglänzende Platten ($\bar{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$), verliert bei gewöhnlicher Temperatur etwas, bei 100° alles Krystallwasser, zerfällt dabei in feines Pulver und schmilzt bei 172—172.5°.

Gabriel.

Neue Salze und Eigenschaften der α -Thymolsulfosäure (II) von James H. Stebbins (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 8, 110—112).

Das Natriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot (\text{C}_3\text{H}_7) \text{NaSO}_3 \text{ONa} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus dem Kalk- und Sodasalz bereitet, tritt in weissen, rhombischen, glasglänzenden Platten ($\bar{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$) auf, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmilzt bei 166—167°, zerfällt bei 100° unter Wasserverlust in Pulver. Die freie Säure enthält über Schwefelsäure getrocknet 1 Molekül Wasser und wird aus dem Bleisalz und Schwefelwasserstoff n. s. w. bereitet; sie scheidet sich aus der bis zur Syrupconsistenz eingedampften, wässrigen Lösung in grossen, weissen, rhombischen, hellglänzenden und fettig anzufühlenden Platten aus. Neben der Monosulfosäure entstehen aus Thymol und Schwefelsäure lange, weisse, der Disulfosäure frappant ähnliche Nadeln.

Gabriel.

Verbindungen von Diazokörpern mit α -Thymolsulfosäure von James H. Stebbins (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 8, 112—117). Azobenzol- α -thymolsulfosaures Natrium, aus Diazobenzolchlorid und einer alkalischen Lösung der α -Thymolsulfosäure bereitet, stellt feine, wasser- und alkohollösliche, gelbe, nach dem Trocknen braune Nadeln dar. Das Baryumsalz, ebenfalls gelbe Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird aus dem Natriumsalz und Baryumchlorid gewonnen. Die freie Säure, aus dem Natriumsalz

mit starker Salzsäure abgeschieden, krystallisirt aus siedendem Wasser in gelben Prismen, schmilzt bei $215\frac{3}{4}^{\circ}$ und wird durch Reduktionsmittel entfärbt. Analog wurden dargestellt: *p*-Azotoluol-, resp. xylol- α -thymolsulfosaures Natrium, resp. Baryum, ebenfalls in gelben Nadeln. — Die genannten Azoverbindungen der freien α -Thymolsulfosäure werden von siedendem Wasser partiell zerlegt; ihre Zersetzbarkeit steigt mit dem Molekulargewicht. Gabriel.

Ueber Verbindungen der aromatischen Basen mit Metallsalzen. — Notiz über Sulfocarbanilid von Albert R. Leeds (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 8, 134—151). Die Mehrzahl derartiger Verbindungen zerfällt durch Berührung mit Wasser, lässt sich nicht durch Doppelzersetzung aus den betreffenden Salzen gewinnen und bildet mit Platinchlorid nicht das entsprechende Doppelsalz, sondern das Platinsalz der aromatischen Base, während das Metallsalz austritt. Doppelsalze mit aromatischer und metallischer Base konnten nicht erhalten werden. (Bezüglich der einschlägigen Literatur sei auf H. Schiff, *Compt. rend.* 56, 268, 491, 1095; Foster, Klein, Lippmann und Vortmann, *diese Berichte* VII, 294; XI, 743, 1741, 1069; XII, 81 u. s. w. verwiesen.)

A. Verbindungen aus Anilin. 1) Mit Aluminiumsulfat, resp. Chlorid, wurde keine Combination erhalten. — 2) Mit Antimonchlorid: $3\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{SbCl}_3$ [von 23.5° auf 85°]¹⁾. Schiff's Angaben entgegen bildet die Verbindung mit Salzsäure kein Doppelsalz, sondern wird zersetzt und schmilzt nicht bei 80° . Aus Alkohol schiesst sie in Nadeln an. In analoger Weise entsteht $5\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{SbCl}_5$ (von 22.5° auf 85°) dem vorigen ähnlich. — 3) Mit Arsenchlorid: $3\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{AsCl}_3$, weisse Nadeln aus Alkohol; es zersetzt sich partiell bei der Sublimation im Vacuum. — 4) Mit Cadmiumchlorid: $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CdCl}_2$ (von 18° auf 42°). Es bildet ebenso wie die entsprechende Brom- und Jodverbindung weisse Nadeln und lässt sich aus heisser Chlorcalcium- oder Chlorammoniumlösung umkrystallisiren. Auch die Verbindung $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ bildet seidenglänzende Nadeln. — 5) Mit Chlorcalcium: $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CaCl}_2$ (von 18° auf 20°) lange, dicke, farblose Prismen, der analogen Jodverbindung (von 20.5° auf 24°) ähnlich. — 6) Mit Cobaltchlorid: $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CoCl}_2$ (von 18.5° auf 104.5°). Aus Alkohol umkrystallisirt fixirt die Verbindung 2 Moleküle $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ und bildet rothe Nadeln; an der Atmosphäre dunstet der Alkohol ab und die Verbindung wird blau. — 7) Mit Eisenchlorür: $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{FeCl}_2$ (von 21° auf 23°), gelbliche Nadeln. — 8) Mit Manganchlorid: $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{MnCl}_2$ (von 18° auf 24°), perlgänzende, rhombische Platten. Die entsprechenden

¹⁾ Die hinter den Formeln angegebenen Grade bezeichnen die bei Einwirkung des Metallsalzes auf die aromatische Base eintretende Temperatursteigerung.

Brom- und Jodbindungen ($21-40^\circ$; $21-39^\circ$) bilden kleine Krystalle. — 9) Mit Quecksilberchlorid: $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HgCl}_2$ (von 24° auf 106°), aus Alkohol in gelblich weissen Nadeln. Ein sicherer Beweis für die Existenz der entsprechenden Jodverbindung konnte nicht erbracht werden (vergl. damit loc. cit.), ebenso wenig gelang dem Verfasser die Darstellung der Verbindungen $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Die Substanz $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HgCy}_2$ entsteht, wenn man Anilin, mit Quecksilbercyanid gemischt, zum Sieden erhitzt. — 10) Mit Nickelchlorid: $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{NiCl}_2$ (von 20° auf 40°). — 11) Palladiumchlorid bildet eine Verbindung. — 12) Mit Zinnchlorür: $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{SnCl}_2$ (von 21° auf 40°). — 13) Mit Titanchlorid: $4\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{TiCl}_4$, weisse, fadenförmige Krystalle. — 14) Mit Uranylchlorid in alkoholischer Lösung: $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{UO}_2\text{Cl}_2$, scheidet sich nach einiger Zeit in gelben Nadeln aus. Uranylnitrat wirkt ähnlich. — 15) Mit Jodzink: $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{ZnJ}_2$ (von 17.5° auf 63°), aus Alkohol in sehr glänzenden, langen Nadeln anschliessend. Die entsprechende Bromverbindung (von 16° auf 62°) ist der vorigen ähnlich. — 16) Es konnten keine Verbindungen erhalten werden mit Antimon- und Arsensulfid, Bismuthnitrat, Chromchlorid und -sulfat, Kupferchlorür und -nitrat, Cobaltsulfat und -nitrat, Eisenchlorid und -sulfat, Blei-, Magnesium-, Kalium- und Strontiumsalzen, Platinchlorid, Uranacetat, Mangan-, Nickel- und Zinksulfat.

B. Verbindungen aus p-Toluidin. 1) Mit Cadmiumbromid (resp. -jodid und -nitrat), $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{CdBr}_2$ (resp. $-\text{J}_2$ und $-(\text{NO}_3)_2$); letztere aus Alkohol oder Benzol in Nadeln erhältlich. 2) In Salpetersäure gelöst mit Mercurinitrat, $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; weisse Nadeln. Die entsprechende Mercurverbindung war in Folge ihrer Leichtlöslichkeit nicht rein zu erhalten. Die analoge Verbindung $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HgCl}_2$ entsteht in alkoholischer Lösung, und bildet lange Nadeln. Die Substanz $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HgCy}_2$ bildet sich der Anilinverbindung analog. 3) Die Manganverbindung, $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{MnCl}_2$, ein schwachrothes Pulver, wurde nicht rein erhalten. 4) Die Silberverbindung tritt in langen Nadeln auf. 5) Die Uranverbindung, $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{UO}_2\text{Cl}_2$, grüngelbe Prismen, zu erhalten, wird die alkoholische Lösung der beiden Componenten verdampft und der Rückstand in Anilin gelöst stehen gelassen. 6) Mit Zinkbromid entsteht $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{ZnBr}_2$ (von 57° auf 89°), welches wie die aus Zinkjodid entstehende Substanz (von 61° auf 91°) weisse Nadeln bildet. 7) Mit Kupferchlorid oder -nitrat, Chrom- und Cobaltchlorid und -sulfat, sowie Goldchlorid konnten keine oder nicht fassbare Produkte erzielt werden.

C. Verbindungen aus o-Toluidin: $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{CdJ}_2$ (von 18° auf 45°), aus Alkohol in büschelförmig vereinten Nadelchen. $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HgCl}_2$ (von 20° auf 49.5°) glimmerartige Blättchen. $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HgCy}_2$ (von 18° auf 21°) demantglänzende Krystalle.

$2C_7H_9N \cdot MnCl_2$ (von 18° auf 22°) schwer zu reinigen; ist der entsprechenden *p*-Toluidinverbindung ähnlich. $2C_7H_9N \cdot ZnBr_2$ (von 18° auf 59°) compacte, weisse Krystallmassen. $2C_7H_9N \cdot ZnJ_2$ (von 17° bis 58°) weisse Nadelbüschel.

D. Verbindungen aus *m*-Xylidin: $2C_8H_{11}N \cdot CdBr_2$ (von 17° auf 42°) schiesst aus Alkohol in weissen Nadelchen, $2C_8H_{11}N \cdot CdJ_2$ (von 18° auf 42°) in kleinen Krystallen an. $2C_8H_{11}N \cdot HgCl_2$ (von 18° auf 71°) giebt aus Alkohol weisse Nadeln, $2C_8H_{11}N \cdot HgCyt$ demantglänzende, rhomboederartige Individuen. $2C_8H_{11}N \cdot ZnBr_2$ (von 17.5° auf 61.5°) krystallisirt aus Alkohol in feinen, sich zusammenballenden, $2C_8H_{11}N \cdot ZnJ_2$ (von 16° auf 59°) in zu Rosetten vereinten Nadelchen.

E. Verbindungen aus Dimethylanilin: $2C_8H_{11}N \cdot HgCl_2$ (von 21° auf 44°) bleibt nach dem Auswaschen mit Alkohol als grünlich graues Pulver zurück.

F. Verbindung aus Naphtylamin: $2C_{10}H_9N \cdot HgCl_2$ (von 61° auf 67°) giebt aus Ligroin weisse, an der Luft sich bräunende Nadelchen.

Sulfocarbanilid (Schmp. 144°) entsteht neben Schwefelwasserstoff, wenn man die Verbindung $2C_6H_7N \cdot HgCl_2$ mit Schwefelkohlenstoff an der Sonne stehen lässt oder einige Tage am Rückflusskühler erhitzt; desgleichen aus $2C_6H_7N \cdot HgCN$, wobei Blausäure entweicht. Sulfocarbotoluidid und -xylidid entstehen aus den analogen Quecksilberchloridverbindungen.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber den Mechanismus der fauligen Gährung und die dabei auftretenden Alkalolde von Arm. Gautier und A. Etard (*Compt. rend.* 94, 1298). In dieser zweiten Mittheilung besprechen die Verfasser zunächst die Hauptreaktionen, welche bei der Fäulniss von Fleisch statthaben, vornehmlich, dass dadurch die Proteinstoffe zunächst durch Hydratation gespalten werden, und beschreiben alsdann die von ihnen befolgte Methode zur Isolirung der entstandenen basischen Verbindungen. Sie haben zunächst die flüssigen Fäulnissprodukte mit Schwefelsäure angesäuert und im Vacuum verdampft, wodurch Phenol, Indol u. s. w. entfernt wurden, alsdann den Rückstand mit Baryt alkalisch gemacht und das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde vom Chloroform befreit, der Rückstand mit Weinsäure übersättigt und die Lösung mit Kalilauge

wieder alkalisch gemacht. Die sich abscheidenden Oele wurden mit Aether ausgeschüttelt und im Vacuum getrocknet. So wurden alkalische Flüssigkeiten gewonnen, welche die bekannten Alkaloidreaktionen der Ptomaine zeigten, und daraus zwei Basen isolirt, aus deren Platin-salzanalysen die Verfasser die Formeln $C_9H_{13}N$ (ein Parvolin) und $C_8H_{13}N$ (ein Hydrocollidin) berechnen. Die Analysen (namentlich der gefundene Gehalt an Stickstoff) stimmen jedoch nicht scharf auf die bezeichneten Verbindungen.

Plüner.

Ueber die zersetzende Einwirkung gewisser organisirter Materien auf Wasserstoffsuperoxyd von A. Béchamp (*Compt. rend.* 94, 1601). Die Abhandlung ist eine Erwiderung auf die im vorhergehenden Heft dieser Berichte wiedergegebene Mittheilung von Paul Bert und P. Regnard, in welcher Verfasser mittheilt, dass die von den beiden Autoren erwähnten Thatsachen bereits von Thénard kennen gelehrt worden sind, dass er (Béchamp) dagegen bei der Untersuchung über die zersetzende Kraft des Fibrins auf Wasserstoffsuperoxyd mit Erfolg den Nachweis zu führen gesucht hat, dass es nicht das Fibrin, sondern die im Fibrin enthaltenen Mikrozymen sind, denen die zersetzende Kraft zukommt.

Plüner.

Chemische Untersuchung von Bruchstücken eines von Hrn. Reuleaux aus Australien mitgebrachten Ameisen- oder Termiten-nestes von E. Baumann (*Berl. Acad. Ber.* 1882, 419). Das dem äusseren Theil des Nestes entnommene Stück besteht aus sandreichem, eisenhaltigem Thon, der, wie es scheint, durch eine geringe Menge organischer Materie verklebt ist. Das aus dem inneren Theil des Nestes herrührende Stück ist von brauner Farbe, von zahlreichen Gängen und Höhlungen durchbrochen, ohne jede Struktur, sehr hart, spröde, vom specifischen Gewicht 1.3608. Bei 120° verlor die luft-trockene Substanz 8.5 pCt. ihres Gewichtes. Die Analyse der getrockneten Substanz ergab $C = 51.55$, $H = 5.89$, $N = 1.19$, Asche = 3.09, Werthe, welche mit der Zusammensetzung mancher kohlenstoffreichen Hölzer nahe übereinstimmen. Nach einem von Schultze und Henneberg (*Chem. Centralblatt* 1857, 321) angegebenen Verfahren lässt sich aus der Nestsubstanz reine Cellulose gewinnen. Wie die Thiere das Holz zu dieser strukturlosen Masse verarbeiten und verkleben, muss dahingestellt bleiben. Jedenfalls kommen die Excremente der Thiere dabei nicht in Betracht, was der niedrige Stickstoffgehalt und der geringe Gehalt der Asche an Phosphorsäure (3.41 pCt.) und Schwefelsäure (0.83 pCt.) beweisen.

Schotten.

Beiträge zur Lehre von der Antisepsis von Chr. Boillat (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 25, 300). R. Koch hat gefunden (*Mittheil. des kaiserl. Gesundheitsamts* 1881), dass eine 5 procentige

Chlorzinklösung Milzbrandsporen nicht tötet und dass die Entwicklung der Sporen in Blutserum, dem so viel Chlorzink zugesetzt war, dass die Menge $\frac{1}{2}$ pCt. der ganzen Flüssigkeit betrug, durchaus nicht gehemmt wurde. Koch verwirft daher das Chlorzink als Antiseptikum. Verfasser hat gezeigt, dass Milzbrand- und andere Sporen auf reines, ausgewaschenes Zinkalbuminat, Kupferalbuminat und Quecksilberalbuminat gebracht, sich nicht ausbreiten. Er hält also die Anwendung des Chlorzinks bei der Wundbehandlung für berechtigt, indem sich auf der Wunde durch Chlorzinkapplikation eine für Mikroorganismen unzugängliche Oberfläche bildet. Ob das Phenolalbuminat auf der Wunde dieselbe Rolle spielt, darüber spricht sich Boillat nicht aus. Der Niederschlag von Phenol und Eiweiss verliert beim Waschen mit Wasser alles Phenol und das Eiweiss verfällt dann der Fäulnis. — Jodoform hindert nach Versuchen des Verfassers die Fäulnis durchaus nicht; ebenso wenig verschiedene Chlorkohlensäure, Bromtoluol und Pyrogalloldimethyläther. Dagegen wirkt Parakresol in Lösungen von mindestens $\frac{1}{2}$ pCt. Gehalt entwicklungshemmend auf Spaltpilze, während es die Wirkung der löslichen Fermente nicht aufhebt. Als Nährsubstanz wurde Pankreas benutzt. Schotten.

Ueber das Verhalten des Elastins bei der Pepsinverdauung von J. Horbaczewski (*Zeitschr. f. physiol. Chemie* VI, 330). Das Elastin wurde aus dem Nackenband des Rindes durch Auskochen mit Wasser, Alkali, Säure, Alkohol und Aether gewonnen. Es war ein schwach gelblich gefärbtes, geschmackloses Pulver, welches unter dem Mikroskop noch die fasrige Struktur zeigte. Es war schwefelfrei und enthielt übrigens 54.32 pCt. C, 6.99 pCt. H und 16.75 pCt. N auf aschefreie Substanz berechnet. Die Menge der Asche betrug 0.51 pCt. Elastin wird von salzsaurer Pepsinlösung binnen wenigen Tagen gelöst. Die Lösung enthält zwei Körper, von denen der eine durch Essigsäure und Ferrocyankali oder Kochsalz, durch frisch gefälltes Bleioxyd und durch essigsaures Eisen gefällt wird. Er gleicht einigermaßen der Hemialbumose von Salkowsky und dem Propepton von Schmit-Mühlheim und wird vom Verfasser Hemielastin genannt. Das Hemielastin hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Elastin. Es löst sich in kaltem Wasser, die Lösung trübt sich beim Kochen und klärt sich wieder beim Erkalten. Die Lösung diffundiert nicht. Concentrirte wässrige Lösungen sind klebrig und zähe, gelatinieren aber nicht. Das Hemielastin löst sich auch in ganz verdünnten Säuren und Alkalien, wird von concentrirten Säuren gefällt und von einem Ueberschuss wieder gelöst. Es zeigt die Biuretreaktion, die Xanthoproteinreaktion nur beim Erwärmen, die Millon'sche und die Fröhde'sche wie Eiweiss. Die specifische Drehung beträgt ungefähr $\alpha_D = -92.7^\circ$. Nach längerem Erhitzen auf $100-120^\circ$ erhält das

Hemielastin alle Eigenschaften des Elastins, ist aber strukturlos. Das zweite Verdauungsprodukt des Elastins wird durch die oben genannten Fällungsmittel nicht gefällt; es gleicht dem Eiweisspepton und wird vom Verfasser Elastinpepton genannt. Es löst sich in heissem und kaltem Wasser und in verdünntem Alkohol. Die Lösungen diffundiren schwierig. Durch Mineralsäuren wird das Elastinpepton nicht gefällt. Dagegen entstehen Niederschläge durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure, Pikrinsäure, Jodquecksilberjodkalium, Bleiacetat und Ammoniak und durch Quecksilbersalze. Die Farbenreaktionen sind dieselben wie die des Hemielastins. Die spezifische Drehung beträgt $[\alpha]_D = -87.94^\circ$. Die Elementaranalyse ergab im Mittel 53.57 pCt. C, 8.07 pCt. H und 16.2 pCt. N. Das Elastinpepton entsteht auch aus dem Elastin nach etwa 20stündigem Erhitzen mit Wasser auf 100° im geschlossenen Rohr. Schultze (*Ann. Chem.* 71) hielt das so veränderte Elastin für Leim. — Verfasser hatte auch Gelegenheit zu beobachten, dass das Elastin im menschlichen Magen, durch eine künstlich angelegte Fistel eingeführt, binnen 24 Stunden zu $\frac{2}{3}$ verdaut wird.

Schotten.

Ueber Xanthin und Hypoxanthin von A. Kossel (*Zeitschr. f. physiol. Chemie* VI, 422). Die Menge des Stickstoffes, der in Form von Xanthin und Hypoxanthin in verschiedenen thierischen Organen und in der Presshefe enthalten ist, ermittelte der Verfasser für die Hundeleber zu 2.08, die Milz des Pferdes 5.57, Presshefe 7.91 für 100 Theile Stickstoff des betreffenden Organs. Der für Presshefe gefundene Werth umfasst ausser Xanthin und Hypoxanthin auch Guanin. Bei der Darstellung des Hypoxanthins aus dem Gehirn und den drüsigen Organen durch Füllen mit Silbernitrat und Umkrystallisiren aus heisser Salpetersäure (*diese Berichte* XIV, 1210 und 2597) erhält man ein durch ein Nitroprodukt verunreinigtes Hypoxanthinsilbernitrat. Das Nitroprodukt lässt sich durch Kochen der neutralen Lösung mit Zinkstaub in Xanthin überführen. Hypoxanthin zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und wenig Ameisensäure. Beim Schmelzen mit Kali bei einer Temperatur von 200° zerfällt das Hypoxanthin unter Bildung beträchtlicher Mengen Blausäure und Ammoniak. Die Oxydation des Hypoxanthins zu Xanthin gelang dem Verfasser weder mittelst rauchender Salpetersäure, noch mittelst übermangansauren Kalis.

Schotten.

Ueber die physiologische Wirkung des β -Collidins von Marcus und Oechsner de Coninek (*Bull. soc. chim.* 37, 457). Die Base wirkt stark toxisch; 0.05—0.15 g subcutan injicirt ruft allgemeine und zunehmende Schwäche hervor, und hebt die Thätigkeit der psychomotorischen Centren auf. Die Reflexbewegungen bleiben völlig intact, nur die der Cornea hören ganz auf. Der Blutdruck ver-

mindert sich; der Herzmuskel erschlafft langsam, die Temperatur sinkt und das Herz bleibt in Diastole. — Geringe Dosen rufen dieselben Erscheinungen vorübergehend hervor und werden durch die die Secretion bewirkenden Organe, deren Thätigkeit sie erhöhen, abgeschieden.

Gabriel.

Analytische Chemie.

Der Gehalt des Cigarrenrauches an Nicotin unter gleichzeitiger Berücksichtigung der giftig wirkenden Verbrennungsprodukte des Tabaks von Rich. Kiessling (*Dingl. Journ.* 244, 64—71; 234—246). Nach einer kritischen Besprechung der einschlägigen Arbeiten von Unverdorben (*Pogg. Ann.* 8, 399), Zeise (*Ann. Chem. Pharm.* 47, 212), Melsens (*ibid.* 49, 353), Aug. Vogel (*Dingl. Journ.* 148, 231), Vohl und Eulenberg (*Vrthrschr. f. ger. u. öff. Medic.* N. F. 14, 248), Heubel (*Centralbl. f. medic. Wisschftn.* 1872, 641), Le Bon (*La fumée du tabac u. s. w.*, Paris 1880) und Pease (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 2, 338) beschäftigt sich Verfasser im Wesentlichen mit der Bestimmung des Nicotiningehaltes. Der Rauch einer mittels Aspirators im Verlauf einer halben Stunde aufgerauchten Cigarre wurde durch ein langes Rohr und dann durch 5 Flaschen gesaugt, von denen No. 1 und 3 leer waren, No. 2 Alkohol, No. 4 verdünnte Schwefelsäure, No. 5 mässig verdünnte Natronlauge enthielt. Der Inhalt des Rohrs und der ersten Flasche wurde mit Aetherweingeist gelöst, und letzterer abdestillirt. Dabei schied sich Ammoniumcarbonat ab; der Rückstand ward schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf abgeblasen: es ging ein grünliches Oel (a) über; das wässrige Destillat wurde durch Ausschütteln mit Aether gänzlich von a befreit, mit Schwefelsäure angesäuert, eingedampft, der Rückstand mit Natronkalk und Seesand versetzt und mit Aether ausgezogen: letzterer hinterliess die Substanz b. Der von a und b befreite alkalische Kolbeninhalt wurde angesäuert, mit Wasserdampf abgeblasen, das saure, mit Natronlauge übersättigte und eingetrocknete Destillat wieder angesäuert und mit Aether extrahirt. Dieser gab verdunstet die saure Flüssigkeit (c). Der saure Kolbeninhalt lieferte mit Natronlauge übersättigt und eingedampft einen Aetherauszug (d). Flaschen 2, 3 und 4 wurden ebenso, aber nicht auf organische Säuren untersucht. In Flasche 5 war weder Schwefel- noch Cyanwasserstoff nachweisbar, diese Säuren bleiben im ersten Kolben zurück. — Die Substanz a tritt nur in geringen Mengen auf und scheint ein mit wenig Basen verunreinigter Kohlenwasserstoff zu sein. Die übrigen Resultate ergeben sich aus der folgenden (etwas condensirten) Tabelle:

	Versuch I.										Versuch II.	Versuch III.	Versuch IV.	Versuch V.
Angewandter Tabak g	406.68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	341.60	798.0	513.0	—
Nicotingehalt pCt.	3.75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.75	0.3	0.19	2.24
Gesamtnicotin g	15.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12.81	2.39	0.98	—
Verrauchter Tabak g	350.42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	216.60	700.0	441.0	—
Verrauchtes Nicotin g	13.14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.12	2.1	0.84	—
—	—	—	Basen	Siedepunkt	Platin- doppelsalz	Platin pCt.	—	—	—	—	—	—	—	—
Aus dem Rauche gewonnene Stick- stoffbasen	Flasche No. 1	b	0.8863 (0.3206)	über 200° Rückstand	3.14	34.21	—	—	—	—	—	—	—	—
	Flasche No. 2	a	4.0498	238—242°	1.14	35.07	—	—	—	—	—	—	—	—
	und 3	b	(0.9424)	über 200°	14.36	34.27	—	—	—	—	—	—	—	—
	Flasche No. 4	d	0.4377 0.2704	über 200°	3.34	34.75	—	—	—	—	—	—	—	—
Summe . .	6.9072	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5268	2.0883	0.6671	—
Nicht verrauchter Tabak (Spitzen und Enden)	56.255	—	—	—	—	—	—	—	—	—	125.0	98	72	250
		(0.0397)	238°	Rückstand	0.14	33.26	—	—	—	—	—	—	—	—
		(0.2023)	Rückstand	238—242°	0.71	33.04	—	—	—	—	—	—	—	—
		2.8318	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Summe . .	3.0738	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.64	—	—	6.3871

Aus dem ganzen Verhalten der isolirten Basengemische glaubt der Autor folgern zu müssen, dass dieselben ausser Nicotin nur die niedrigen Glieder der Picolinreihe in irgendwie nennenswerther Menge enthalten. Da der Siedepunkt der Basen über 200° lag, so wurde der Nicotiningehalt aus dem Platiningehalt der Doppelsalze berechnet und zwar bei 34.15 bis über 34.5 pCt. Platin reines Nicotin (berechnet 34.36 pCt. Platin), bei 33.7—34.15 pCt. Platin 90procentiges Nicotin angenommen. Nur in einem Falle, wo die Base schon bei 130° zu sieden begann (picolinhaltig) und ihr Doppelsalz 34.13 pCt. Platin enthielt, kam 80procentiges Nicotin in Rechnung.

Hiernach ist folgende Tabelle (II) berechnet (siehe Seite 1774).

Verfasser resumirt schliesslich dahin, dass von den giftigen Bestandtheilen des Tabakrauchs nur Nicotin, nicht aber und zwar wegen ihrer unbedeutenden Mengen Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Blausäure und die Picolinbasen hinsichtlich der Wirkung auf den Organismus in Betracht kommen. Der Nicotiningehalt des Rauchs hängt von dem des Tabaks ab; die Cigarrenenden geben, je kürzer sie werden, einen um so nicotinreicheren Dampf; der durch die Verbrennung der Cigarre zerstörte Antheil des Nicotins ist relativ gering (vgl. diese Berichte XV, 963).

Gabriel.

Zur Gerbstoffbestimmung nach Löwenthal von Ferd. Simand (*Dingl. Pol. Journ.* 244, 391—400). Der Verfasser hat gefunden, dass die Menge der oxydirbaren »Nichtgerbsäure« beim Löwenthal'schen Bestimmungsverfahren (Ausfällen der Gerbsäure durch salzhaltige Leimlösung und Sauerwasser und Titration vor und nach der Fällung durch Chamäleon) um so grösser gefunden wird, je verdünnter die gerbstoffhaltige Brühe ist. In Folge davon wird der Gerbstoffgehalt um so niedriger gefunden, je weniger Gerbmateriel mit derselben Wassermenge zur Herstellung der Probelüssigkeit ausgekocht worden ist. Dieser Fehler rührt von der Löslichkeit des Leimtannats in dem schwefelsauren Wasser her und wird sich hoffentlich durch weitere Versuche, welche im Gange sind, beseitigen lassen.

Mylius.

Ueber die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure von Th. S. Gladding (*Amer. chem. Journ.* 4, 123—138). Aus der Untersuchung geht hervor, dass eine scharfe Grenze zwischen citratlöslichen (oxalatlöslichen) und unlöslichen Phosphaten nicht existirt, vielmehr durch alle zur Trennung vorgeschlagenen Lösungsmittel für die zurückgegangenen Phosphate auch Rohphosphat gelöst wird. Diese gelösten Mengen Tricalciumphosphat sind je nach dem Rohmaterial verschieden, am geringsten beim Apatit, am grössten bei Phosphatguano.

Mylius.

	Versuch I		Versuch II		Versuch III		Versuch IV		Versuch V	
	g	pCt.	g	pCt.	g	pCt.	g	pCt.	g	pCt.
Nicotin aus dem Rauch gewonnen	6.83	—	—	—	1.77	—	0.59	—	—	—
Nicotin auf verrauchtes berechnet	—	52.02	2.26	27.83	—	84.23	—	70.16	—	—
Nicotin auf gesamtes berechnet	—	44.82	—	17.65	—	73.89	—	60.32	—	—
Nicotin aus dem nicht verrauchten Tabak gewonnen	2.83	—	5.64	—	—	—	—	—	6.27	—
Nicotin aus dem nicht verrauchten Tabak berechnet	—	5.03	—	4.15	—	—	—	—	—	—
Nicotin auf das Gesamt-nicotin berechnet	—	18.57	—	44.03	—	—	—	—	—	—
Zerstörtes Nicotin	5.58	—	4.91	—	—	—	—	—	—	2.51
Nicotin auf das Gesamte berechnet	—	36.60	—	—	—	—	—	—	—	—

Indirekte Bestimmung von Chlor und Brom auf elektrolytischem Wege von Leonhard P. Kiuncutt (*Americ. chem. Journ.* 4, 22—25). Das Gemisch von Chlor- und Bromsilber wird zu einem Stück in einem Porzellantiegel zusammengeschmolzen und um ein eingesenktes Stück Platinfolie erkaltend gelassen. Man übergießt es darnach mit verdünnter Schwefelsäure, in die man einen Platindraht, der mit dem Zinkpol einer Batterie von zwei Bunsen verbunden ist, taucht, während die Folie mit dem anderen Pol verknüpft wird. Nach 12—18 Stunden ist die Reduktion zu Silber vollendet; die Schwefelsäure samt Waschwässern wird durch ein Filter dekantirt, letzteres verascht und mit dem über der Flamme getrockneten Silber vereint gewogen. Die Operation kann auch in einem Platintiegel vorgenommen werden, der dann selber als eine Elektrode dient, in diesem Falle wird das reducirte Silber bei 150° getrocknet.

Gabriel.

Erkennung des Stärkezuckersyrups in Zuckermelassen von P. Casamajor (*Americ. Chem. Soc.* 8, 87—88) geschieht mit Hülfe von 93.5grädigem (Baumé) Methylalkohol: während sich reiner Zuckersyrup in dem dreifachen Volumen des genannten Alkohols mit ganz geringer Trübung beim Umrühren löst, bewirkt etwa beigemischter Stärkezucker starke Trübung, und beim Stehen bilden sich zwei Schichten, von denen die untere einen sehr zähflüssigen Absatz von Glycosesyrup darstellt. Dünner, käuflicher Syrup von 32° Baumé, der mehr Zucker als gewöhnlicher enthält, giebt unter denselben Umständen harte, sandige, den Wandungen fest anhaftende Krystalle. Aethylalkohol von ca. 93.5° B. löst einen Zuckersyrup nicht auf. In den üblichen Quantitäten beigemischter Stärkezuckersyrup lässt sich ferner auf optischem Wege, sowie durch die Kupferprobe nachweisen und bestimmen, wenn man sich merkt, dass unverfälschte Rohrzuckermelasse von 40° B. enthält: Zucker 37.5 pCt., Wasser 25 pCt., lösliche Verunreinigungen 37.5 pCt., und dass etwa die Hälfte des letzteren Betrages als Glucose in Form von Invertzucker vorhanden ist. (Vergl. diese Berichte XIV, 280.)

Gabriel.

Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Slanik in Rumänien von S. Konya, Wien 1881 (Selbstverl. d. Verf., 32 Seiten). Enthält die Geschichte und die geologischen Verhältnisse des Badeortes Slanik, sowie chemische Untersuchungen der verschiedenen Quellen. Die (3) salzigen Mineralwässer gehören zu den alkalisch-muriatischen, kohlensäurereichen Quellen mit viel Soda und Kochsalz, geringem Jod- und Bromgehalt, wie Selters, Ems u. s. w., und sind qualitativ gleich, quantitativ sehr verschieden zusammengesetzt. Im Gegensatz zu früheren Analysen konnten weder Ammoniak noch Salpetersäure, dagegen als neu Mangan, Lithium, Strontium, Baryum und Borsäure nachgewiesen werden. Die Eisenquellen gehören zu den

kohlensäurehaltigen Eisensäuerlingen mit sehr geringem Gehalt an festen Bestandtheilen; nur Eisen und Mangan sind in Form von Bicarbonaten enthalten.

Gabriel.

Analyse von Rüben und Sorghumrohr von P. Casamajor (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 3, 151—156). Wenn Zuckersaftbestimmungen von Rüben oder Sorghum Werth für die Technik haben sollen, so darf man die Versuche nicht in kleinem Maassstabe anstellen, weil man im Grossen mit den verbesserten Apparaten der Technik andere Ausbeuten erzielt. Es muss die Gesamtmenge des Zuckers und zweitens der in der Melasse zurückbleibende, nicht krystallisirbar zu erhaltende Betrag bestimmt werden; die Differenz zwischen beiden Werthen giebt die Menge des gewinnbaren Zuckers. Nun hat die Rohrzuckermelasse von 40° B. bei regelrechtem Betrieb der Fabrikation die Zusammensetzung: Zucker 37.5 pCt., lösliche Verunreinigungen 37.5 pCt., Wasser 25.0 pCt.; der Procentgehalt der Trockensubstanz einer Melasse an Zucker wird Reinheitscoefficient oder -quotient genannt: im genannten Fall ist er also = 50, d. h. durch 1 pCt. löslicher Verunreinigungen wird die Krystallisation von 1 pCt. Rohrzucker verhindert. Rübenzuckermelassen krystallisiren nicht mehr, wenn der Coefficient im Allgemeinen = 55 ist, d. h. 1 pCt. löslicher Verunreinigung verhindert die Krystallisation von 1.2 pCt. Rübenzucker. Für Sorghummelassen scheint der Coefficient so gross wie bei Rohrzuckermelassen zu sein. — Zur Bestimmung des Reinheitscoefficienten wird der Gesamtzuckergehalt auf optischem Wege, der Gehalt an Trockensubstanz durch Multiplication des specifischen Gewichts mit Balling-Graden ermittelt (vergl. *Jahresbericht* 1873, 966). — Eine richtige Durchschnittsprobe zu nehmen, wird aus jeder Rübe ein keilförmiges Stück, dessen Schneide in der Axe der Rübe liegt, geschnitten, dann geraspelt u. s. w.

Gabriel.

350. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Victor Alder in Wien. Neuerungen in den Verfahren zur Darstellung der Cyanide der Alkali- und Erdalkalimetalle mittelst Anwendung von Stickgas. (D. P. 18945 vom 22. December 1881. Zusatz zu D. P. 12351, vgl. diese Berichte XV, S. 1126.) Die Ueberführung der Verbindungen der Alkalien und Erdalkalien in Cyanide durch den Stickstoff der atmosphärischen Luft gelingt gut nur bei Gegenwart kohlenstoffhaltender Gase (Kohlenwasser-

stoffe, Kohlenoxyd oder Gemenge beider), wobei Metalle, die den Kohlenstoff zu binden und zu übertragen vermögen, wie Eisen, Mangan, Chrom, Nickel, Kobalt, ausserordentlich begünstigend wirken.

Gegenüber den früheren wird als besonders vortheilhaft das folgende Verfahren angegeben.

Aus dem Material (einem löslichen Salz) wird mit Wasser und feinem Holzkohlenpulver, Graphit, Cokspulver oder Sägemehl eine dicke, syrupartige Flüssigkeit gebildet, in die erbsen- bis faustgrosse Stücke eines als Träger geeigneten Körpers, Holz, Holzkohle, Coks u. s. w., eingetragen werden, so dass die Flüssigkeit einen Ueberzug auf den Stücken bildet. Eine unlösliche Verbindung wird mit Pottasche, Soda, Borax, oder mit Theer oder harzigen Substanzen vermischt. Hierdurch wird den cyanbildenden Gasen eine grosse Oberfläche dargeboten. Das Metall wird der Mischung beigemischt, oder in Form eines Salzes, das beim Erhitzen für sich oder unter Mitwirkung von Wasserdampf Oxyd zurücklässt, in Lösung zur Imprägnirung benutzt.

Das kohlenwasserstoffhaltige Stickgas wird dargestellt, indem natürliche Kohlenwasserstoffe, oder die Destillationsprodukte von Stein- oder Braunkohle, bituminösem Gestein, Harzen, Fetten u. s. w. mit reinem Stickgas, oder mit der einer Esse entstammenden Feuerluft entweder direkt, oder nachdem dieselbe über glühende Kohle gesaugt wurde, gemischt werden. Das reine Stickgas kann so dargestellt werden, dass die beim Cyanbildungsprocess resultirenden Gase (Wasserstoff und Kohlenoxyd) mit Luft verbrannt werden, wobei sich im wesentlichen Wasser, Kohlensäure und Stickgas bildet. Dieses Gemenge wird dann unter einem Druck von mehreren Atmosphären durch Wasser gepresst, wobei fast reines Stickgas resultirt. Oder es wird über in eisernen Retorten oder Flammöfen befindliches, mit Kohle gemengtes, glühendes Baryumsulfat geleitet, welches hierdurch in für die Cyanidbildung geeignetes Baryumsulfid übergeht.

H. Grüneberg in Köln. Verfahren zur Extraction von Schönit aus Kainit mittelst gesättigter Kochsalzlösung. (D. P. 18947 vom 10. Jänner 1882.) Eine gesättigte, heisse Kochsalzlösung löst nahezu die Hälfte ihres Gewichtes an krystallisirtem Schönit bei einer Temperatur von 80—100° C. Die Lauge lässt das Kochsalz des Kainits unberührt; dies bleibt in den Digestionsgefässen als leicht auslaugbare Masse zurück, während der Schönit aus der erhaltenen Lauge beim Erkalten bis auf wenige Procente herauskrystallisirt. Es lassen sich zu dieser Extraction auch die erhaltenen Schönitmutterlauge verwenden, sofern sie nicht zu reich an Chlormagnesium sind. Bei Ausführung dieses Verfahrens findet sich das

Chlormagnesium des Kainits vornehmlich in der ersten Extraktionslauge vor. Diese wird eingedampft, wobei durch die Einwirkung des Chlormagnesiums das darin enthaltene schwefelsaure Kalium grösstentheils in Chlorkalium umgesetzt und gewonnen wird, oder die Lauge geht in den Chlorkaliumbetrieb. Die ferneren an Chlormagnesium ärmeren Laugen sind dann nach dem Auskrystallisiren, und nachdem dieselben auf's neue erwärmt sind, zur Auslaugung des Kainits wie Kochsalzlauge verwendbar. Sie haben vor der reinen Kochsalzlauge den Vorzug, dass jetzt noch sämmtlicher von denselben aus dem Kainit aufgenommene Schönit auch wieder auskrystallisirt, neue Kulturverluste in den Laugen also nicht entstehen. Es genügt in der Regel eine dreimalige Digestion des Kainits, zuerst mit gebrauchter, erhitzter Lauge, schliesslich mit reiner Kochsalzlauge, oder ohne entsprechende continuirliche Auslaugung, um sämmtliches Kali des Kainits zu extrahiren.

E. Ernst in Halberstadt. Neuerungen in dem Verfahren und den Einrichtungen zur Gewinnung von Ammoniak und Schlempekohle aus stickstoffhaltigen, organischen Körpern, insbesondere aus Melasserückständen. (D. P. 18549 vom 4. Aug. 1881. Zusatz zu D. P. 17869, vgl. diese Berichte XV, S. 1005.) Der Verkohlungs-ofen hat folgende Einrichtungen erhalten. Auf die rostartige Ofensohle wird eine 10—15 cm hohe Schicht Brennmaterial gebracht und von einem seitlich angebrachten Feuerrost aus entzündet. Durch eine grosse Oeffnung in der Wand wird dann nach und nach in schwachen Schichten das Vergasungsmaterial eingetragen, wobei man eine Flammenbildung zu vermeiden hat. Die Oeffnung wird gemäss des Wachsens der Beschichtung zugemauert. Die abziehenden Gase werden von unten nach oben durch einen Coksthurm geleitet, wo sie einem Säurestom begegnen.

Gustav Kottmann in Berlin. Anwendung des Chlorstrontiums als Scheidungs- und Reinigungsmittel für die Säfte der Zuckerfabriken. (D. P. 188778 vom 29. November 1881.) Das Chlorstrontium wird im Verein mit Kalk oder besser mit Kalk und Chlorecalcium zur Scheidung angewendet. Zu dem Diffusions- oder Presssaft wird zuerst so viel Chlorecalcium hinzugesetzt, bis die Säuren, welche unlösliche Kalksalze geben, ausgefällt sind; darauf wird der Saft mit Kalk behandelt, saturirt und filtrirt. Dem filtrirten Saft setzt man Chlorstrontium hinzu, wodurch eine weitere Ausscheidung von Säuren in Form von unlöslichen Strontiumverbindungen erfolgt. Man kann auch, und zwar vortheilhafter, erst mit Chlorecalcium fällen, dann nach Filtration das Chlorstrontium anwenden und nach weiterer Filtration mit Kalk scheiden und saturiren. In beiden Fällen wird der Saft wie gewöhnlich weiter verarbeitet. Das Chlorstrontium

wird weiter zur Reinigung von Syrupen und Nachprodukten und in der Raffinerie verwendet, wobei man so lange davon den Lösungen zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt.

Gustav Bischof in London. Reinigung von Wasser. (Engl. P. 2747 vom 23. Juni 1881.) Bei der Filtration von Wasser durch Eisenschwamm nach dem Bischof'schen Verfahren wird von dem Wasser etwas Eisen aufgelöst. Um dies zu vermeiden, wird das Wasser erst seiner Kohlensäure beraubt, indem es mit Kalkwasser behandelt wird, und kommt dann in das Eisenfilter.

Th. A. Jebb in Buffalo. Behandlung von Korn für die Spiritusfabrikation. (Engl. P. 2840 vom 28. Juni 1881.) Aus dem Korn, speciell Maiskorn, werden vor der Gährung und Destillation Kleber und Hülsen abgeschieden. Zu dem Zweck wird jenes zunächst in warmem Wasser digerirt und dann grob zermahlen und mit Wasser auf Stärkesiebe gebracht. Die Stärke allein wird dann eingemaischt. Es soll ein reinerer Alkohol erzielt werden, und die kleberhaltigen Rückstände sind nicht so leicht dem Verderben ausgesetzt wie bisher.

Heinrich Schwarz in Graz und Pojatzki & Co. in Deutschlandsberg (Steiermark). Verfahren zur Herstellung von Zündhölzern mittelst Rhodanverbindungen. (D. P. 18656 vom 17. Juli 1881.) Anstatt des Phosphors wird Rhodanblei im Gemenge mit gefülltem Schwefelantimon angewendet. Dies Gemisch wird mit einem Sauerstoffträger, wie Kaliumchlorat, mit indifferenten Färb- und Reibungsmitteln, wie Glas-, Quarz- und Bimsteinpulver, Ultramarin u. s. w., und mit Klebmitteln wie Leim, Gummi, Dextrin in feuchtem Zustande vereinigt und als Zündmasse für geschwefelte Zündhölzer, paraffinirte Zündhölzer, Wachskerzen u. s. w. angewendet.

Ulrich Kreusler in Bonn und Emil Badde in Constantinopel. Verfahren zum Paraffiniren von Kautschukwaaren. (D. P. 18740 vom 26. August 1881.) Fertige Kautschukwaaren werden, um dieselben vor dem Hart- und Rissigwerden zu schützen, kurze Zeit in ein Bad von geschmolzenem Paraffin von etwa 100° C. getaucht und darauf bei etwa 100° längere Zeit erwärmt.

William Green in Thanet, Kent. Behandlung von Seife. (Engl. P. 2682 vom 18. Juni 1881.) Petroleum, Schieferöl u. dergl. wird mit 5procentigem Chlorkalium in alkoholischer Lösung, sowie mit Natronhydrat versetzt. Dann wird die Masse mit Wasserglaslösung gekocht und darauf mit dem dreifachen Gewicht Seifenschäbel vermischet. Das Verfahren ist in verschiedenen Modificationen beschrieben.

Peter Gerion Oster in Köln a./R. Leinöl-Ersatz. (D. P. 18767 vom 2. August 1881.) 5.25 Theile helles Burgunderharz werden geschmolzen und mit 2.725 Theile rohem Cottonöl und 0.5 Theile dickem, holländischen Standöl, welche beide vorher auf 80° erhitzt sind, gemischt. Hierauf giesst man 3.5 Theile ebenso heisses Petroleum hinzu und erwärmt das Ganze. Nach dem Erkalten setzt man noch 0.025 Theile einer Mischung von gleichen Theilen Baldrianöl und Mirbanessenz hinzu und lässt das Gemenge sich klären. Das so bereitete Oel dient zum Ersatz des Leinöls und für die Seifenfabrikation. Kocht man das Cottonöl vor der Vereinigung mit 3 pCt. Glätte, so erhält man eine Masse, welche das gekochte Leinöl bei der Farberbereitung, Lackfabrikation u. s. w., ersetzen soll.

Eduard Thorn in Hamburg. Neuerungen an analytischen Extraktionsapparaten. (D. P. 18850 vom 22. December 1881, Zusatz zu D. P. 14523, vgl. diese Berichte XIV, S. 2050.) Die Kugelhöhre des Kühlapparats an dem Extraktionsgefäss ist durch ein System von oben geschlossenen Condensationsröhren, die sich in einer Art von Liebig'schem Kühler befinden, ersetzt. Um die Tropfenbildung der condensirten Extraktionsflüssigkeit zu erleichtern, sind diese Röhren unten so abgeschrägt, dass sie eine oder mehrere Spitzen haben.

Berichtigung:

Jahrgang XV, No. 10, S. 1369, Z. 16 v. o. lies: »16.0« statt »26.0«.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Juli 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 24. Juli 1882.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied der Gesellschaft, Herrn Dr. Zdenko Skraup aus Wien.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Hornemann, Halle a./S.;
Vincenz Wachter, Würzburg;
Hermann Reinherz, { Karlsruhe;
Nicolaus v. Czarnomski, {
Ernst Nägeli, Zürich;
Gustav Müller, { Berlin;
Jacques Perl, {
Richard Michael, Leipzig;
Dr. B. S. Burton, München;
Henry Halliburton Robinson, Cirencester.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

W. K. Robbins, Amoskeag Mills, Manchester, New Hampshire, U. S. A. (durch Lewis M. Norton und T. H. Norton);
Sergei Prochoroff, Drei Berge, Moskau (durch E. Nölting und J. Bredt);
E. A. Kebler, 349 W., 4^{te} Str. } Cincinnati, Ohio (durch R. B. C. S. Evans, 11 Pike's Building, { Warder u. J. W. Clarke).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

130. Annual Report of the commissioner of Agriculture for the year 1878; 1879. Washington 1879, 1880. 2 Bde. (Vom Department of Agriculture, U. S.)
 12. Annual Report of the board of regents of the Smithsonian Institution for the year 1880. Washington 1881. (Von der Smithsonian Institution.)
- Berichte d. D. chem. Gesellschaft, Jahrg. XIV.

996. v. Richter, V. Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 3. Aufl. Bonn 1882. (Verf.)
1342. Barth, Max. Ueber die hygienische Bedeutung des Trinkwassers und rationelle Principien für dessen Untersuchung und Beurtheilung. Sep.-Abdr. (Verf.)
1343. Duisburg, Carl. Beiträge zur Kenntniss des Acetessigäthers. Inang.-Diss. Jena 1882. (Verf.)
1344. Jörgenson, S. M. Ueber die normalen Erythrochromsalze. Sep.-Abdr. (Verf.)
1345. Schulz, Hugo. Ein neuer Hilfsapparat zur Spectralanalyse. Sep.-Abdr. Bonn 1882. (Verf.)
1346. Spring, W. Sur la dilatation des aluns. Bruxelles 1882. Sep.-Abdr. (Verf.)
1347. Willgerodt, C. Ueber Ptomaine (Cadavoralkaloide). Vortrag. Freiburg i. B. 1882. (Verf.)

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

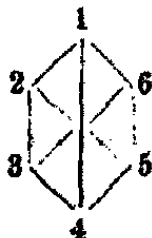
351. A. Ladenburg: Ueber Benzolformeln.

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

Ich bedaure auf einen Gegenstand zurückkommen zu müssen, den ich schon häufig behandelt habe und über den bei dem jetzigen Zustand unserer Kenntnisse eigentlich wenig Neues mitzuthemen ist.

Zu den folgenden Bemerkungen werde ich durch eine Abhandlung von Claus¹⁾ genöthigt.

Claus findet in der nachstehenden Figur den besten Ausdruck für die Atombindung im Benzol. Er hält meine Ansicht, wonach diese Formel nur 2 isomere Bisubstitutionsderivate abzuleiten gestatte, für irrthümlich.



Nun ist aber in der That, wenn man nur die Atombindungen in Betracht zieht, bei dieser Formel:

$$1.4 = 1.2 = 1.6$$

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1405.

denn 2, 4 und 6 sind je durch eine Valenz an 1 und ausserdem an 3, 5 und ein Wasserstoffatom gebunden.

Claus beruft sich dagegen auf einen von mir ausgesprochenen Satz, wonach die geometrischen Verhältnisse einer Formel für die gegenseitigen Beziehungen der Atome maassgebend sein müssen, und da ein Durchmesser von einer Kante verschieden ist, so kann, wie er betont, 1.4 nicht gleich 1.2 sein.

Dieser Widerspruch verschwindet nur dann, wenn man eine von den 4 Valenzen des Kohlenstoffs verschieden von den 3 übrigen voraussetzt. Diese Annahme aber erscheint mir den Thatsachen gegenüber unzulässig und deshalb halte ich die Formel von Claus für unbrauchbar.

352. H. Brunck und C. Graebe: Ueber lösliches Alizarinblau.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Alizarinblau lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nur schwierig auf der Faser fixiren und hat daher weniger Anwendung gefunden, als bei seinen sonstigen werthvollen Eigenschaften zu erwarten war. Es ergab sich daher die wichtige Aufgabe, den Farbstoff in eine löslichere Form überzuführen. Die in dieser Absicht unternommenen Versuche haben den Einen von uns im vergangenen Jahre zur Auffindung der leicht löslichen Verbindungen des Alizarinblaus mit den Bisulfiten geführt¹⁾. Auf die Darstellung derselben hat die Badische Anilin- und Soda-Fabrik am 6. August 1881 einen Patentanspruch eingereicht und wurde das betreffende Verfahren am 16. August patentirt (deutsches Reichspatent No. 17695). Der neue Farbstoff führt im Handel den Namen Alizarinblau S. Wir theilen die Darstellung wörtlich nach dem betreffenden Patent mit:

»Alizarinblau wird in der feinen Vertheilung, in welcher es in den Handel kommt, in Form einer Paste von 10 — 12 pCt. Trockengehalt, mit 25—30 pCt. einer 30° B. (1.25 specifisches Gewicht) starken Lösung von Natriumbisulfit zusammengerührt und diese Mischung 8 bis 14 Tage sich selbst überlassen. Filtrirt man dann diese Lösung, so bleibt im Rückstande unverändertes Alizarinblau, welches von Neuem

¹⁾ Die Entdeckung des Alizarinblaus S. ist das ausschliessliche Verdienst meines Freundes Herrn Brunck, der so freundlich war, mich aufzufordern, die analytische Untersuchung mit ihm gemeinschaftlich auszuführen. Gr.

zu demselben Zweck benutzt werden kann. Im Filtrat ist dagegen die neue Verbindung, die man entweder direct zur Verwendung bringt, oder aus welchem man durch Füllen mit Salzen z. B. Kochsalz, oder durch Verdunsten bei niedriger Temperatur die Bisulfitverbindung des Alizarinblaus in fester, krystallinischer Form gewinnen kann.

Das Alizarinblau S. bildet gefällt oder krystallisirt ein rothbraunes Pulver. Bei starker Vergrößerung erkennt man unter dem Mikroskop durchsichtige Säulen, welche je nach der Dicke im durchfallenden Licht gelb oder gelbbraun gefärbt sind. Im trockenen Zustande ist die Verbindung sehr beständig, man kann sie auf 150° erhitzen, ohne dass eine Gewichtsveränderung eintritt oder dass der Farbstoff unlöslich würde.

Im Wasser ist das Alizarinblau S. schon in der Kälte ausserordentlich leicht löslich. Alkohol von 95 pCt. löst es wenig.

Die wässrigen Lösungen fangen beim Erwärmen auf 60° an, sich zu zersetzen und zerlegen sich rasch beim Kochen unter Abscheiden von Alizarinblau. Mit einer Lösung von essigsaurem Chrom lässt sich die des Alizarinblaus S. bei gewöhnlicher Temperatur mischen, ohne dass sich ein Niederschlag bildet. Beim Erwärmen tritt, sowie die Temperatur von ungefähr 60—70° erreicht wird, die Bildung des blauen Chromlacks des Alizarinblaus ein. Auf diesem Verhalten beruht die leichte und sichere Anwendung des Alizarinblaus S. in der Färberei und Druckerei. Um die leichte Art der Anwendung näher zu charakterisiren, theilen wir im Folgenden eine der Vorschriften mit, die sich in der Technik bewährt haben.

Zur Darstellung von Druckfarben verwendet man

120 g einer Lösung, welche 100 g Stärke in einem Liter Wasser enthält,

15—20 » Alizarinblau S.,

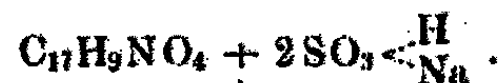
30—40 » Lösung von essigsaurem Chrom (10° Beaumé).

An Stelle von Stärke kann man auch Tragant oder Gummi als Verdickungsmittel benutzen. Der bedruckte Stoff wird 10—20 Minuten ohne Druck gedämpft, wobei sich das Blau vollständig entwickelt. Der Stoff wird ausgewaschen, geseift und getrocknet. Längeres Dämpfen oder Dämpfen unter Druck schadet nicht, ist aber nicht nöthig. Dagegen lässt sich schon mit einem Dämpfen von 2—3 Minuten, wie solches in continuirlichen Dämpfapparaten ausgeführt wird, färben. Die Anwendung des Türkischrothöls bietet keinen Vorzug.

Bei Anwendung der Bisulfitverbindung des Alizarinblaus wird die Farbe vollständig ausgenutzt. Die erzeugte Blaufärbung ist äusserst widerstandsfähig gegen Licht, Seife und Chlor und in dieser Beziehung ächter als Indigo. Sie lässt sich in jeder beliebigen Intensität auf der

Faser erzeugen und besitzt wesentlich dieselben Nuancen wie die besten Indigosorten.

Die analytische Untersuchung bietet dadurch Schwierigkeit, dass das Alizarinblau S. sehr leicht löslich und schwierig zu krystallisieren ist. Doch geht aus den Analysen des technischen, durch Kochsalz gefällten Produktes, sowie des krystallisierten hervor, dass sich ein Molekül Blau mit zwei Molekülen Bisulfit verbindet. Dem mit Natriumbisulfit erhaltenen Körper kommt daher folgende Formel zu:



Ein technisches Produkt enthielt bei 100° getrocknet 6.7 pCt. NaCl. Nach Abzug dieser Menge ergab die Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{NO}_4 + 2\text{SO}_2 \cdot \frac{\text{H}}{\text{Na}}$	Gefunden
Alizarinblau . .	58.32	57.95 pCt.
Natrium	9.22	9.22 »
Schwefel	12.83	12.58 »
Kohlenstoff . . .	40.89	41.14 »
Wasserstoff . .	2.40	2.87 »

Krystallisirt man die Verbindung um, so scheidet sich beim Filtriren der Lösung gewöhnlich ein wenig Alizarinblau in unlöslicher Form aus und das Filtrat enthält einen geringen Ueberschuss an Natriumbisulfit, was sich aus den Analysen der auskrystallisirten Verbindung erzielt. So wurden folgende Zahlen erhalten, die sich obiger Zusammensetzung nähern, aber etwas weniger Blau, dagegen etwas mehr Schwefel und Natrium enthalten.

Blau	C	H	Na	S
54.62	38.76	2.63	10.38	13.58
55.05	39.09	2.58	10.22	13.27
55.52	—	—	10.50	—
55.60	—	—	10.10	—

In theoretischer Beziehung erschien es von Interesse, die Frage aufzuwerfen, ob die Verbindungsfähigkeit des Alizarinblaus, dem Charakter desselben als Chinolinverbindung oder als Anthrachinonderivat zukommt. Wir haben uns überzeugt, dass weder Alizarin noch die Purpurine die Fähigkeit haben, sich mit Bisulfiten zu vereinigen. Dagegen bildet Chinolin sowohl mit Natrium- als mit Kaliumbisulfit in Wasser sehr leicht lösliche, krystallisirte Verbindungen. Die Lösungen derselben zerlegen sich beim Erwärmen auf 60 — 70°

genau in derselben Weise wie die des Alizarinblaus S. Die Lösungen trüben sich und es scheidet sich Chinolin aus.

Es erscheint uns daher nicht zweifelhaft, dass im Alizarinblau wie im Chinolin die stickstoffhaltige Gruppe die Verbindungsfähigkeit mit den Bisulfiten bedingt.

353. H. Roemer: Ueber ein neues Nitroanthrachinon und Amidoanthrachinon, sowie eine neue Darstellungsweise des Erythrooxyanthrachinons.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli vom Verfasser.]

(Eingegangen am 23. Juli.)

I. Ortho-nitroanthrachinon.

Bei meinen Versuchen, das bis dahin noch unbekannte Amidoanthracen darzustellen, war ich ausgegangen, einmal von dem Nitro- resp. Amidoanthrachinon von Böttger und Petersen¹⁾, und dann von dem von v. Perger²⁾ entdeckten isomeren Amidoanthrachinon. Böttger und Petersen hatten ihr Nitroanthrachinon durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anthrachinon erhalten, und das Amidoanthrachinon durch Reduktion der Nitroverbindung, während v. Perger die isomere Amidoverbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf die Anthrachinonmonosulfosäure gewonnen hatte. Allein nur das v. Perger'sche Amidoanthrachinon hatte zum Ziele geführt, nämlich bei der Reduktion mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor das Anthracylamin gegeben, welches ich in diesen Berichten (XV, 223) beschrieben habe.

Die Reduktion des Nitro- resp. Amidoanthrachinons von Böttger und Petersen lieferte unter anderen einen stickstofffreien Körper, von dem ich die Vermuthung aussprach, dass er Dihydroanthranol sei, indem er wie dieses äusserst leicht in Anthracen überzuführen war. Dieses auffallende Resultate machte natürlich eine erneute Untersuchung nothwendig, deren Resultate in Folgendem niedergelegt sind.

Was nun zunächst die Darstellung des Nitroanthrachinons anbelangt, so gelang mir dieselbe nicht nach der einfachen von Böttger und Petersen angegebenen Methode, nämlich Kochen von Anthrachinon mit Salpetersäure. Dieselbe Erfahrung haben v. Perger³⁾ und Claus

¹⁾ Diese Berichte VI, 16. Annalen 166, 147.

²⁾ Diese Berichte XII, 1566.

³⁾ Diese Berichte XII, 1566.

und Hertel ¹⁾ gemacht. Letztere haben deshalb eine andere Methode angegeben und angewendet, um dieses Nitroanthrachinon darzustellen, die in der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Bibromanthracen besteht. Auf diese Weise hatte ich auch das Produkt erhalten, welches mir bei der Reduktion Dihydroanthranol geliefert hatte. Es besass den von Böttger und Petersen sowie von Claus und Hertel angegebenen Schmelzpunkt sowie auch die Eigenschaften. Ich habe nun von Neuem und zu wiederholten Malen versucht, Nitroanthrachinon auf diese Weise darzustellen und bin auch zu Produkten gelangt, die den Schmelzpunkt 220—224—230° zeigten; allein derselbe erhöht sich, wie die nähere Untersuchung mir jetzt gezeigt hat, schliesslich auf 277°, also den des Anthrachinons. Dasselbe wurde leicht an seinen so charakteristischen Eigenschaften erkannt; es hatte sich stets in grösserer oder kleinerer Menge gebildet, und so erklärt sich denn auch einfach das Auftreten von Dihydroanthranol bei der Reduktion des bei 230° schmelzenden Einwirkungsproduktes von Salpetersäure auf Bibromanthracen. Aus den Mutterlangen ein einheitliches bei 230° schmelzendes Produkt zu gewinnen, gelang mir auf keine Weise.

Ich habe nun versucht, das Nitroanthrachinon durch Einwirkung einer berechneten Menge von Salpetersäure auf in Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon zu erhalten, und hierbei bildet sich auch eine Mononitroverbindung, welche indessen ganz verschieden ist von der von Böttger und Petersen und welche auch nicht dem Amidoanthrachinon von v. Perger entspricht, dessen zugehörige Nitroverbindung noch nicht bekannt ist.

Löst man Anthrachinon in concentrirter Schwefelsäure und fügt die zur Bildung einer Nitroverbindung nöthige Menge Salpetersäure hinzu, so tritt gelinde Erwärmung ein und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von kleinen, derben, glänzenden Krystallen; sie ist in 1—2 Tagen vollendet und giesst man nun in eine grosse Menge Wasser, so erhält man einen fast weissen Niederschlag, der, wie der Vorversuch zeigte, aus drei ihrer Löslichkeit in Alkohol nach ganz verschiedenen Körpern besteht. Derjenige, dessen Löslichkeit in der Mitte steht, zieht durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit und durch die Schönheit seiner Krystalle die Aufmerksamkeit sofort auf sich. Er bildet sich aber unter den eben angegebenen Bedingungen in nicht sehr grosser Menge (es entsteht dabei hauptsächlich die am leichtesten lösliche Verbindung) und es wurde deshalb eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, seine Bildung zu begünstigen, entweder durch längere oder kürzere Einwirkung der Salpetersäure, durch Anwendung eines Ueberschusses derselben oder durch höhere oder niedrigere

¹⁾ Diese Berichte XIV, 978.

Temperatur. Als bestes Verfahren hat sich schliesslich herausgestellt, einen kleinen Ueberschuss von Salpetersäure anzuwenden (auf 10 g Anthrachinon ca. 4.5 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48) und das Gemisch 1—2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Aber auch so bilden sich stets alle drei Körper, deren Trennung nun auf folgende Weise geschah. Das Rohprodukt wird nach dem Waschen mit Wasser mit Aether geschüttelt, bis derselbe fast nichts mehr aufnimmt. Es bleibt hierbei der Körper zurück, welcher sich aus der Lösung in Schwefelsäure ausgeschieden hatte; die ätherische Lösung wird abdestillirt, bis grade eine Ausscheidung von Krystallen beginnt, nach dem Erkalten wird filtrirt und in der Mutterlauge befindet sich nun der in Alkohol am leichtesten lösliche Körper, während die Krystalle nur wenig davon beigemischt enthalten, sondern hauptsächlich aus der oben erwähnten, aus Alkohol prachtvoll krystallisirenden Verbindung bestehen. Ihr Schmelzpunkt liegt nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren constant bei 220° .

Die Trennung der drei Körper wurde nun absichtlich noch auf andere Weise bewerkstelligt (obgleich sie auf eben beschriebene sehr gut gelingt), nämlich um zu erfahren, ob sich ausserdem noch andere Verbindungen bilden, resp. ob sich obige drei noch weiter zerlegen lassen. Es wurde z. B. die Lösung in Schwefelsäure filtrirt, um die oben erwähnten kleinen Krystalle abzuschneiden, die Mutterlauge in Wasser gegossen und die ausgeschiedenen Flocken mit Aether behandelt, wobei ebenfalls die bei 220° schmelzende Verbindung erhalten wird. Die Trennung gelingt ferner auch vollständig auf folgende einfache, auch für grössere Quantitäten leicht anwendbare Art: Das Rohprodukt wird mit einer zur Lösung bei weitem nicht ausreichenden Menge Alkohol ausgekocht; aus dem Filtrat, welches rothgelb ist, scheidet sich die leicht lösliche Verbindung in kleinen, fast weissen Nadeln ab; die zweite Auskochung, schon hellgelb gefärbt, giebt neben den fast weissen Nadeln, die keinen Glanz besitzen, schon die tief gelben, stark glänzenden Nadeln, die folgende giebt dann ausschliesslich die letztere Verbindung und zurück bleibt der in Alkohol fast unlösliche, in Schwefelsäure schwer lösliche Körper. Es wurde vorläufig nur der bei 220° schmelzende untersucht: der Schmelzpunkt bleibt constant auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus unzureichenden Mengen Alkohol, was geschah, um etwaige kleine Mengen der in Alkohol fast unlöslichen Substanz zu entfernen.

Die Analyse gab Zahlen, welche scharf auf die Zusammensetzung eines Mononitroanthrachinons stimmen:

	Gefunden		Theorie für $C_{14}H_7O_2NO_2$
	I.	II.	
C	66.04	—	66.40 pCt.
H	3.14	—	2.77 »
N	—	5.46	5.53 »
O	—	—	25.30 »
			100.00 pCt.

Da diese Zahlen nun auch erhalten werden können, wenn man ein Gemisch von Anthrachinon und Dinitroanthrachinon verbrennt, und überdies die Mononitroverbindung in ihrem Aeusseren und ihren Löslichkeitsverhältnissen grosse Aehnlichkeit mit dem Anthrachinon hat, so war es absolut nothwendig auf einen Gehalt an diesem zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde die Nitroverbindung mit Schwefelammonium gekocht, bis die abgeschiedenen rothen Flocken ihre Farbe nicht mehr veränderten, und zeigte es sich dann, dass die so gewonnene Amidoverbindung vollständig in kalter, starker Salzsäure auflöslich war. Da nun Anthrachinon unter denselben Verhältnissen von Schwefelammonium nicht angegriffen wird, wie ein direkter Versuch lehrte, und sich auch nicht in Salzsäure auflöst, so war dadurch die Abwesenheit desselben in der analysirten Nitroverbindung bewiesen, und folglich auch, da die Zahlen scharf sind, die des Dinitroanthrachinons.

Die Eigenschaften der Nitroverbindung sind folgende:

Schmelzpunkt 220° .

Sublimirt in gelben, sägeförmigen Blättchen.

In Wasser unlöslich.

In Alkohol, Aether und Eisessig schwer löslich, krystallisirt daraus in stark glänzenden, prismatischen Nadeln.

In Benzol und Chloroform leichter löslich mit gelber Farbe.

In concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe löslich, die beim Erhitzen in Rothgelb übergeht. In Wasser gegossen, fällt jetzt ein rothvioletter Niederschlag, der sich in Alkohol mit Purpurfarbe auflöst. Die Lösung zeigt zwei starke Bänder.

In Nitrobenzol und in Anilin ziemlich leicht mit gelbrother Farbe löslich.

Vergleicht man diese Eigenschaften mit denen, die Böttger und Petersen von ihrem Nitroanthrachinon angeben, so findet ein ziemlich bedeutender Unterschied in dem Schmelzpunkt statt. Immerhin war ich noch geneigt anzunehmen, dass beide Verbindungen identisch seien, der höhere Schmelzpunkt von einer kleinen Menge einer Verunreinigung herrühre und hoffte dieselbe Amidoverbindung wie Böttger und Petersen daraus zu erhalten. Allein dies ist nun durchaus nicht der Fall; in der neuen Amidoverbindung treten die Unterschiede beider auf das schärfste hervor und damit ist natürlich auch die Identität der Nitroverbindungen vollkommen ausgeschlossen.

II. Orthoamidoanthrachinon.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht, wie schon oben erwähnt wurde, durch Kochen der Nitroverbindung mit Schwefelammonium; noch vortheilhafter jedoch ist es als Reduktionsmittel Zinnoxidkalki anzuwenden. Bringt man die fein zertheilte, in Wasser suspendirte Nitroverbindung damit zusammen, so entsteht zunächst eine grüne Lösung; dieselbe geseht bald, besonders schnell beim Erwärmen, zu einem Brei von rothen Nadeln, die sich bei längerem Stehen oder Erwärmen zusammenballen und dann leicht abfiltrirt werden können. Ob die Reduktion vollendet, sieht man leicht daran, dass sich die rothen Nadeln vollständig in kalter Salzsäure lösen. Es wird dann filtrirt (das Filtrat ist ganz schwach violett gefärbt) und aus verdünnter Salzsäure oder Alkohol oder auch Eisessig umkrystallisirt. Die Krystallisation aus Salzsäure geschieht am Besten so, dass die Amidoverbindung mit concentrirter Salzsäure schwach erwärmt wird, wobei eine farblose Lösung entsteht; zu dieser wird dann Wasser zugesetzt bis ein rother Niederschlag fällt, derselbe löst sich beim Kochen und beim Erkalten scheiden sich prachtvoll glänzende, rubinrothe, irisirende Nadeln aus, deren Aussehen an das des Murexids erinnert. Dieselben Krystalle und von demselben Schmelzpunkt 241° erhält man aus verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure. Eine einmalige Krystallisation genügt, um die Verbindung analysenrein zu erhalten, ja sie entsteht in diesem Zustand auch sofort, wenn man die Nitroverbindung in Alkohol löst, Wasser hinzufügt, so dass sie in Form von weissen Flocken ausfällt und hierzu Zinnoxidkalkilösung giesst; es löst sich sofort Alles mit grüner Farbe auf, nach zwölf Stunden ist die Farbe in Rothgelb übergegangen und es haben sich die prachtvollen Nadeln der Amidoverbindung in grosser Menge ausgeschieden. Dieselben sind nach dem Waschen mit Wasser vollständig rein.

Die Analyse zeigte denn auch, dass ein Amidoanthrachinon vorlag:

		Gefunden		Theorie für $C_{14}H_7O_3NH_2$	
		I.	II.		
C	75.08	75.65 pCt.		C	75.33 pCt.
H	4.42	4.31 »		H	4.03 »
				N	6.28 »
				O	14.36 »
					100.00 pCt.

Eigenschaften:

Schmelzpunkt 241° .

Sublimirt ohne Verkohlung in tief rothen Nadeln.

In Wasser fast unlöslich.

In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig leicht löslich mit rothgelber Farbe.

In concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe löslich.

In concentrirter Salzsäure besonders im frisch gefällten Zustand ziemlich leicht löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz in fast weissen Nadeln ab. Dieselben werden beim Waschen mit Wasser roth, d. h. in die freie Amidoverbindung und Salzsäure zerlegt.

Aus diesen Eigenschaften ist ersichtlich, dass dieses Amidoanthrachinon nicht identisch, sondern total verschieden von der von Böttger und Petersen unter diesem Namen beschriebenen und auch von Claus und Hertel untersuchten Verbindung ist. Schon ihr Schmelzpunkt ist um 15° höher (256°) angegeben und ferner sagen Claus und Hertel, dass sie selbst von rauchender Salzsäure nur spurenweise gelöst wird, während das eben beschriebene Amidoanthrachinon selbst in kalter Salzsäure löslich ist. Auch was die Löslichkeit in Alkohol, Aether oder Eisessig anlangt, tritt ein bedeutender Unterschied hervor, indem das Orthoamidoanthrachinon in diesen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, während Böttger und Petersen ihre Verbindung als darin schwer löslich bezeichnen.

Acetylorthoamidoanthrachinon.

Die Acetylierung geschah durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Auf Zusatz von Wasser fallen gelbe Flocken, die in Alkohol leicht löslich sind und daraus in orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 202° krystallisiren. Die Verbindung ist vollständig unlöslich in kalter Salzsäure, beim Kochen jedoch tritt Spaltung in die Componenten ein und daher erfolgt vollständige Lösung, aus welcher durch Wasser die freie Amidoverbindung ausfällt.

Sie löst sich in Aether mit rein gelber Farbe.

Die Analyse zeigte, dass eine Monoacetylverbindung vorlag.

	Gefunden	Theorie für $C_{14}H_7O_2NH(C_2H_3O)$
C	72.54	72.15 pCt.
H	4.64	4.15 »
N	—	5.28 »
O	—	18.12 »
		100.00 pCt.

Durch den Eintritt der Acetylgruppe in dieses neue Amidoanthrachinon, welches ich als Orthoverbindung bezeichne (warum wird weiter unten erörtert werden) und in das von v. Perger ist der Schmelzpunkt um gleich viele Grade heruntergegangen, nämlich:

<i>o</i> -Amidoanthrachinon 241°	v. Perger's Amidoanthrachinon 302°
Acetylverb. desselben 202°	Acetylverbindung desselben . . . 263°
Differenz . . 39°	Differenz . . 39°

Es blieb nun noch übrig das neue Amidoanthrachinon mit dem von v. Perger zu vergleichen. Ich habe Letzteres schon gelegentlich der Darstellung des Anthracylamins daraus in grösseren Mengen dargestellt, und ich kann nur alle von v. Perger gemachten Angaben darüber bestätigen. Weiter habe ich dasselbe auf einen etwaigen Gehalt an Anthrachinon geprüft und frei davon gefunden; die Analyse ergab auch mir scharfe Zahlen.

	Gefunden	Theorie für $C_{14}H_7O_2NH_2$
C	75.44	75.84 pCt.
H	4.25	4.03 „
N	6.10	6.28 „

Schliesslich habe ich noch das salzsaure Salz dargestellt und analysirt, was v. Perger unterlassen hatte und ich will die Resultate zur Vervollständigung hier anführen:

Das Amidoanthrachinon löst sich in kochender Salzsäure vollständig auf und beim Erkalten fällt das salzsaure Salz in Form von fast weissen, kleinen Nadeln. Dasselbe lieferte bei der Zersetzung durch Ammoniak folgende Zahlen:

	Gefunden	Theorie für $C_{14}H_7O_2NH_2 \cdot HCl$
$C_{14}H_7O_2NH_2$	84.88	85.93 pCt.
HCl	13.99	14.06 „

Die aus dem salzsauren Salz abgeschiedene Base hatte denselben Schmelzpunkt behalten, wie die zu dem Versuch angewendete.

Ausserdem ist das Perger'sche Amidoanthrachinon auch von Liebermann und Bollert¹⁾ auf anderem Wege erhalten worden und auch sie finden die Angaben seines Entdeckers bestätigt. Die Existenz dieser Verbindung, sowie die Genauigkeit der Angaben darüber stehen somit über allem Zweifel. Zum Vergleich resp. Feststellung der Nicht-identität derselben mit dem von mir eben beschriebenen Amidoanthrachinon genüge es darauf hinzuweisen, dass der Schmelzpunkt um 80° differirt, der der Acetylverbindungen um 61°.

Das Amidoanthrachinon von v. Perger muss seiner Gewinnung nach aus der einen bis jetzt bekannten Anthrachinonmonosulfosäure als Metaverbindung angesehen werden, und indem v. Perger dasselbe durch Diazotiren und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser in Oxyanthrachinon überführte, hat er den direkten Beweis geliefert, dass dem so ist. Diese Angabe ist übrigens ebenfalls von Liebermann und Bollert bestätigt gefunden worden²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XV, 229.

²⁾ Ich will nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass Böttger und Petersen aus dem von ihnen als Amidoanthrachinon beschriebenen Körper dasselbe Oxyanthrachinon dargestellt zu haben, angeben; es ist nicht recht ersichtlich, wie zwei von einander verschiedene Amidoverbindungen dasselbe Phenol liefern können.

Es bleibt nun für das von mir aufgefundenene Amidoanthrachinon nur noch die Orthostellung der Amidogruppe übrig; gelingt es dasselbe in Erythrooxyanthrachinon, das Isomere des Oxyanthrachinons überzuführen, so ist erstens der Beweis für die Constitution geliefert, und das neue Amidoanthrachinon als das einzige Isomere des *m*-Amidoanthrachinons vollauf bestätigt.

III. Darstellung von Erythrooxyanthrachinon aus *o*-Amidoanthrachinon.

Das Erythrooxyanthrachinon ist zuerst von Baeyer und Caro¹⁾ aus Phtalsäure und Phenol dargestellt worden; dann wurde es von Liebermann und Giesel²⁾ aus Chinizarin erhalten und somit der Nachweis geliefert, dass die Hydroxylgruppe benachbart zur Ketongruppe steht, dass es also eine Orthoverbindung ist. v. Perger³⁾ gewann es aus dem Alizarindiamid, und schliesslich v. Pechmann⁴⁾ aus der Orthobenzoylbenzoesäure. Ich habe es nun auf folgende Weise aus dem eben beschriebenen Amidoanthrachinon dargestellt. Dasselbe wird in Eisessig gelöst, der kalten Lösung etwas concentrirte Schwefelsäure zugefügt; und jetzt Kaliumnitrit hinzugegeben, bis die rothe Lösung grade in eine gelbe übergegangen ist. Man lässt kurze Zeit stehen, fügt dann Wasser hinzu, kocht und bald scheiden sich gelbe Flocken aus, die sich mit dem Verdunsten des Eisessigs vermehren. Dieselben sind in warmer Natronlauge fast vollständig löslich; zur weiteren Reinigung wurde noch das Barytsalz dargestellt, welches in viel Wasser mit Purpurfarbe löslich ist, sich aber beim Erkalten fast vollständig abscheidet.

Eine Krystallisation aus Alkohol liefert dann sofort schön orange-gelbe, federförmige Krystalle vom constanten Schmelzpunkt 191°. Dieselben sind in Wasser unlöslich, in Aether und in Benzol leicht löslich mit gelber Farbe.

In kaltem Ammoniak fast unlöslich, in heissem jedoch vollständig löslich. Kalilauge nimmt es mit rothgelber Farbe auf. In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich; die Lösung zeigt keine Absorptionsstreifen. Die Kalischmelze liefert, wenn auch erst bei ziemlich hoher Temperatur, bald sehr reines Alizarin, welches an der Farbe seiner Lösung in Alkalien, deren Absorptionsbänder und an dem Schmelzpunkt erkannt wurde.

¹⁾ Diese Berichte VII, 969.

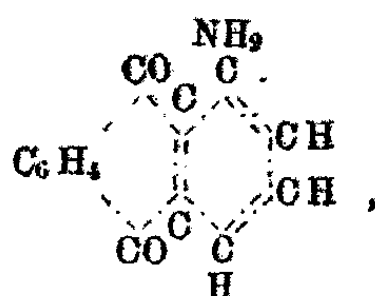
²⁾ Diese Berichte X, 661; XI, 1611.

³⁾ Dissertation pag. 35.

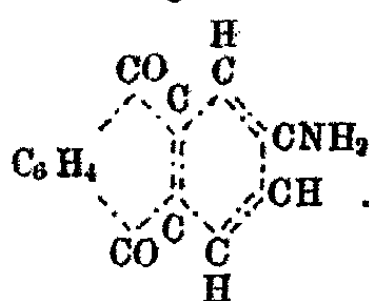
⁴⁾ Diese Berichte XII, 2127.

Aus diesen Eigenschaften folgt, dass Erythrooxyanthrachinon vorlag; die Abwesenheit von Oxyanthrachinon konnte leicht constatirt werden, da die beiden Isomeren ein so verschiedenes Verhalten in mehr als einer Hinsicht zeigen, dass sie gar nicht mit einander verwechselt werden können.

Mithin hat das von mir dargestellte Amidoanthrachinon folgende Constitution:



während dem anderen von v. Perger erhaltenen diese zukommt:



Berlin. Org. Laboratorium der kgl. Technischen Hochschule.

354. C. Liebermann und A. Hagen: Ueber Derivate des Anthroläthers.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli von Hrn. Liebermann.)

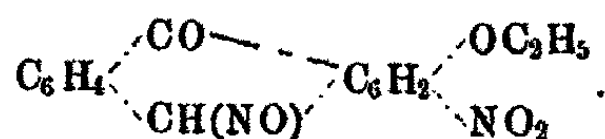
(Eingegangen am 11. August.)

Zur Ergänzung unserer letzten Notiz über diesen Gegenstand¹⁾ theilen wir noch folgendes mit. Wir haben bereits angegeben, dass die Substanz, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Anthroläthyläther entsteht, die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}N_2O_5$ eines Binitroanthroläthers habe. Am Schluss unserer Abhandlung wiesen wir aber darauf hin, dass weiteren Versuchen die Entscheidung darüber vorbehalten bleiben müsse, ob dieser und der ganz entsprechenden Verbindung aus dem Methyläther wirklich die einfache Constitution, welche ihre Formeln anzudeuten scheinen, zukomme. Unsere Zweifel wurden durch das eigenthümliche Verhalten dieser Verbindungen veranlasst, indem sie sowohl bei der Reduction mit Zinn, Salzsäure und Eisessig

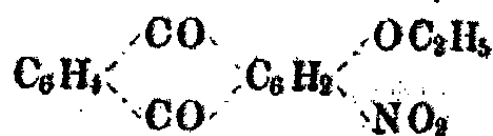
¹⁾ Diese Berichte XV, 1427.

als bei der Oxydation mit Chromsäure einen Theil ihres Stickstoffs verloren.

Beispielsweise werden sie beim Kochen mit einem Gemisch aus Eisessig, Salzsäure und Zinn allmählich angegriffen. Aus der concentrirten, eisessigsäuren Lösung fällt Wasser die veränderte Substanz gelb und harzig aus. Sie ist in Eisessig leicht löslich, lässt sich aber daraus nach dem Verdünnen mit Wasser durch Aether ausschütteln. Trotz letzterer Eigenschaften ist die Substanz eine Base, da sie sich in Salzsäure löst und durch Ammoniak wieder aus dieser Lösung gefällt wird. Soweit und da die Base, welche wohl Monoamidoanthroläther ist, bisher in analysirbare Form nicht gebracht werden konnte, würde sich der Vorgang nun auch mit der Reduction eines Binitroanthroläthers vertragen; untersucht man aber die Mutterlaugen, so findet man in diesen einen Theil des Stickstoffs des vermeintlichen Nitroprodukts in der Form von Ammoniak. Da nahezu die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak austritt, so haben offenbar die beiden Nitrogruppen des Binitroanthroläthers eine chemisch verschiedene Bedeutung und nur die eine besitzt diejenigen Charaktere, welche den Nitrogruppen aromatischer Kerne und auch der Benzolreste des Anthracens meist eigen ist. Dies und die weitere Untersuchung lehren, dass die Dinitroanthroläther in die Klasse der Nitrosoanthrone gehören. Auch haben die neuen Verbindungen mit den früher geschilderten Nitroso- und Nitroanthronen eine grosse äussere Aehnlichkeit. Die Gleichmässigkeit tritt aber noch deutlicher hervor, wenn man das Nebenprodukt vom Nitriren des Anthroläthers untersucht. Dasselbe bleibt als in Eisessig leicht löslich in der Mutterlauge und wird durch Wasser in gelben Flocken gefällt. Diese sind anfangs in Alkali löslich, verlieren aber diese Eigenschaft allmählich. Ueberhaupt ist die Verbindung leicht veränderlich. Schon wenig über Wasserbadhitze zersetzt sie sich unter Entwicklung rother Dämpfe. Da sich diese Verbindung nicht unverändert umkrystallisiren lässt, so mussten wir uns begnügen, sie im exsiccator trockenen Zustande zu analysiren. Obwohl die erhaltenen Zahlen zu einer Formel führen, halten wir dieselbe wegen mangelnder Kennzeichen für die Reinheit der Substanz doch noch für zu unsicher, um sie hier mitzuthellen. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie dasselbe Produkt wie der »Binitroanthroläther«. Den »Binitroanthroläther« bezeichnen wir der vorstehenden Ergebnisse und des folgenden Verhaltens bei der Oxydation wegen als Nitrosoanthron des Mononitroanthroläthers und geben ihm die Formel:



Nitrooxyanthrachinonäthyläther,

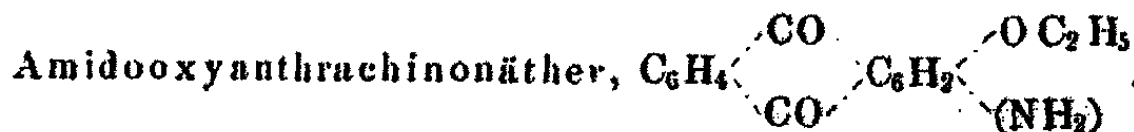


Die Oxydation des Nitrosoanthrons des Nitroanthroläthers vollzieht sich in siedendem Eisessig mit überschüssiger Chromsäure leicht, bisweilen unter Auftreten schwach rother Dämpfe, und liefert quantitative Ausbeute¹⁾. Selbst ein sehr grosser Ueberschuss von Chromsäure verändert das Produkt nicht weiter. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in farblosen Nadelchen, die bei 243° schmelzen.

Die Substanz hat die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_5$ wie folgende Analyse zeigt:

	Gefunden	Berechnet
C	64.29	64.64 pCt.
H	3.85	3.70 »
N	4.94	4.71 »

Sie ist in Wasser fast unlöslich, schwer im Alkohol, in heissem Eisessig mässig löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung in der Kälte unverändert mit gelber Farbe, erhitzt man aber die Lösung bis gegen 180°, so wird sie braun, und Wasser fällt dann eine veränderte Substanz in rothen Flocken aus, die sich in Alkalien mit violetter Farbe lösen.



Beim Kochen des Nitrooxyanthrachinonäthers mit Eisessig und Zinngranalien tritt zuerst Rothfärbung ein, Wasser fällt alsdann rothe Flocken. Ueber dieses erste Stadium, welches meist mit völliger Lösung der Substanz in Eisessig eintritt, hinaus verändert sich bei weitergehender Reduction die Substanz, indem die Farbe der Lösung aufhellt und Wasser dann einen eigelben, sich schwierig absetzenden Niederschlag fällt. Man muss daher die Reduction, die von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet ist, durch Entfernung der Wärmequelle sofort beenden, nachdem das erste Stadium erreicht ist. Nur die aus diesem hervorgehende (rothe) Verbindung wurde genauer untersucht. Sie stellt eine schwache Base dar, die mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet ein gelbliches Salz bildet, das durch Wasser sogleich wieder in Säure und Base zersetzt wird.

Die rothe Verbindung krystallisirt aus siedendem Eisessig oder Alkohol in glänzenden, rothen Blättchen, die bei 182° schmelzen.

¹⁾ Das Nitrosoanthron des Nitroanthrolmethyläthers verhält sich bei der Oxydation ganz analog.

	Gefunden	Berechnet
C	70.91	71.91 pCt.
H	5.34	4.87 »
N	5.44	5.24 »

Die bei weitergehender Reduction entstehende gelbe Verbindung ist wahrscheinlich die Anthranolstufe der vorhergehenden; sie wurde nicht näher untersucht.

Die Constitution der im Vorhergehenden als Derivate des Oxyanthrachinonäthers angesprochenen Verbindungen beabsichtigten wir nun durch Untersuchung der aus ihnen entstehenden Verseifungsproducte genauer zu erforschen. Dabei gingen wir von der Ansicht aus, dass die Aether der mit starkem Säurecharakter begabten Oxyanthrachinone leicht in die freien Oxyanthrachinone überführbar sein müssten. Wir waren daher erstaunt zu finden, dass der Mononitro- und der Monoamidoanthrachinonäther weder durch Kochen mit Alkalien oder Säuren, noch selbst durch starkes Erhitzen mit alkoholischem Kali verändert wurden, erst beim Schmelzen mit Kali trat eine, aber offenbar complicirtere, Veränderung unter Violettfärbung der Schmelze ein.

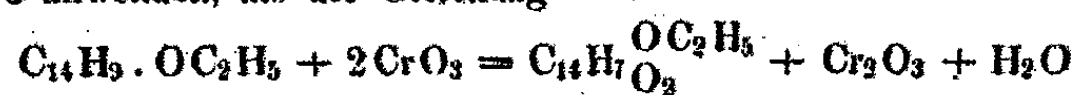
Bei der für Nitrooxyanthrachinonäther angesehenen Verbindung ist diese Festigkeit der Oxäthylgruppe wegen der gleichzeitigen Anwesenheit der Nitrogruppe am auffallendsten, zumal auch Simon¹⁾, welcher den Dinitrooxyanthrachinonäther — aus Dinitrooxyanthrachinonsilber und Jodäthyl dargestellt — in Händen hatte, die Schwierigkeit der Verseifung dieser Verbindung nicht besonders hervorhebt. Dinitrooxyanthrachinonäther verseift sich übrigens, wie Simon fand, mit Natron unter gleichzeitigem Austausch einer Nitrogruppe gegen Hydroxyl zu Nitroalizarin (Alizarinorange), aber auch diese Zersetzung erfordert, wie uns eine Wiederholung des Versuches zeigte, trotz der Anwesenheit einer zweiten Nitrogruppe noch die Anwendung starken Natrons.

Nach diesen Erfahrungen schien es uns angezeigt, die Verseifbarkeit des Oxyanthrachinonäthers selbst zu prüfen. Dies gab uns gleichzeitig Gelegenheit, indem wir diese Verbindung durch Oxydation des Anthroläthers zu erzeugen versuchten, unseren immerhin auf eigenthümliche Art entstandenen Anthroläther²⁾ nochmals auf seine Constitution zu untersuchen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 692.

²⁾ Diese Berichte XV, 1427. Anthroläther bildet sich aus Anthrol, Alkohol und Salzsäure, wie wir neuerdings gefunden haben, bei Gegenwart von etwas Zinkstaub, schon in der Kälte.

Oxyanthrachinonäthyläther, $C_{14}H_7\{O_2\}OC_2H_5$. Anthroläther oxydirt sich mit Chromsäure in Eisessig weniger glatt als die meisten anderen Anthracenderivate. Man muss daher beträchtlich mehr Chromsäure anwenden, als der Gleichung



entspricht. Bringt man nur die berechnete Menge Chromsäure zur Reaction, so fällt nach derselben Wasser eine Verbindung in rüthlichen Flocken aus, die ein Zwischenproduct zu sein scheint. Auch bei einem Chromsäureüberschuss muss man das durch Wasser ausgefällte farblose bis hellgelbliche Product durch Auskochen mit Alkali und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Trotzdem erhält man noch etwa $\frac{2}{3}$ der theoretischen Ausbeute. Der Oxyanthrachinonäther ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 135° . Gegenüber dem des Oxyanthrachinons (302°) ist der Schmelzpunkt des Aethers auffallend niedrig. Dasselbe Verhältniss findet übrigens auch meist zwischen den anderen Oxyanthrachinonen und ihren zugehörigen Aethern statt¹⁾.

	Gefunden	Berechnet
C	76.17	76.19 pCt.
H	4.77	4.76 »

Von Alkalien und von alkoholischem Kali wird der Aether beim Kochen nicht angegriffen; erst beim Schmelzen mit Kali entsteht allmählich Alizarin. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte mit gelber Farbe und wird durch Wasser unverändert gefällt. Dass unsere fragliche Verbindung trotz ihrer Unverseifbarkeit wirklich der Aether des Oxyanthrachinons ist, ergibt sich indess daraus, dass dieselbe Verbindung auch durch Kochen von Oxyanthrachinon mit Natronlauge und Jodäthyl am aufsteigenden Kühler gewonnen werden konnte. Sie bildet sich aber auf letzterem Wege ziemlich langsam und unvollständig.

Da schon mehrere Aether von Oxyanthrachinonen²⁾ dargestellt sind, muss es auffallen, dass die Beständigkeit derselben bei der Verseifung nirgends besonders betont worden ist. Es schien daher wün-

¹⁾ Schmelzpunkte der Oxyanthrachinone und ihrer Aethyläther:

Oxyanthrachinon .	302	135°
Anthraflavinsäure .	330	193°
Isoanthraflavinsäure	330	232°
Xanthopurpurin .	262	170°
Alizarin	282	flüssig (?) Schützen- borger.

²⁾ Diese Berichte VI, 574; IX, 397 und 1204.



schenswerth, noch ein anderes Glied dieser Gruppe in der gleichen Richtung zu untersuchen. Hrn. Dr. H. Römer verdanken wir ein von ihm selbst dargestelltes Präparat des Anthraflavinsäurediäthyläthers. Dasselbe erwies sich gleichfalls gegen kochendes alkoholisches Kali und gegen kalte concentrirte Schwefelsäure beständig. Hier liegt also eine unerwartete allgemeine Eigenschaft der Aether der Oxyanthrachinone vor.

Es gelang uns aber, einen Weg zu finden, mittelst dessen sich alle diese Aether leicht in das zugehörige Oxyanthrachinon spalten lassen. Die Beständigkeit derselben gegen concentrirte Schwefelsäure nimmt nämlich mit der Temperatur ab, aber man muss die Temperatur dieser Lösung doch gegen 200° steigern, um die Spaltung zu bewerkstelligen, die übrigens in allen von uns untersuchten Fällen sehr glatt verläuft.

Oxyanthrachinonäthyläther wurde mit concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit bis fast zum Sieden erhitzt, wobei die Farbe der Lösung von Gelbbraun zu Braun umschlägt. Nach dem Abkühlen fällt Wasser gelbe Flocken, die sich in Alkali und in Barytwasser mit rothgelber Farbe lösten, sowie alle Eigenschaften des Oxyanthrachinons zeigten. Die beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen schön gelben Blättchen schmolzen bei 301° und hatten die Zusammensetzung des Oxyanthrachinons:

	Gefunden	Berechnet
C	75.38	75.00 pCt.
H	3.90	4.00 »

Der Anthraflavinsäurediäthyläther gab bei gleicher Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure Anthraflavinsäure.

Hierdurch waren wir auch im Stande, die Natur des Nitro- und des Amidooxyanthrachinonäthers mit Sicherheit festzustellen.

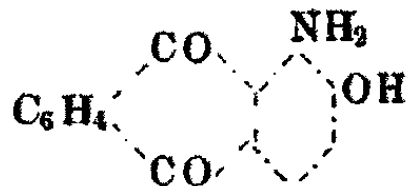
Der Amidoanthrachinonäther wurde mit concentrirter Schwefelsäure so lange auf beiläufig etwa 200° erhitzt, bis ein Tropfen der Lösung, mit Wasser gefällt, sich in Alkali mit violetter Farbe löste. Die dann durch Wasser ausgefällte und gut ausgewaschene Substanz löste sich vollkommen klar mit roth-violetter Farbe in kaltem Barytwasser. Dies ist eine Eigenschaft des als Alizarinamid bekannten Amidooxyanthrachinons.

Zur weiteren Reinigung der Substanz wird die Lösung in Barytwasser mit verdünnter Salzsäure gefällt und die braunen Flocken aus Alkohol krystallisirt. So erhielten wir die uns wohlbekannten, prächtig kantharidenglänzenden, bei 250° schmelzenden Nadeln des Alizarinamids, dessen Zusammensetzung die Analyse bestätigte:

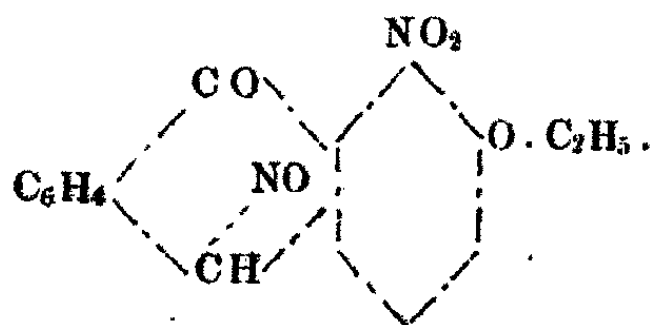
	Gefunden	Berechnet
C	69.81	70.29 pCt.
H	4.23	3.76 „
N	5.79	5.85 „

Zum Ueberfluss wurde durch Erhitzen des Amids mit reiner 20procentigen Salzsäure auf 250° Alizarin hergestellt, das, nachdem es von etwas unzersetzter Substanz mittelst seines unlöslichen Barytlackes getrennt war, die ihm zukommenden Eigenschaften zeigte.

Aus der bekannten Constitution des Alizarinamids



ergibt sich die Constitution der vorbeschriebenen Nitro- und Amido-oxyanthrachinonäther. Es zeigt sich ferner, dass die in den Benzolkern des Anthroläthers eingetretene Nitrogruppe sich der Oxäthylgruppe benachbart in denselben Kern gestellt hat. Da ferner das Nitrirungsprodukt des Anthroläthers als ein Nitrosoanthron charakterisirt worden ist, so ergibt sich die Constitution des Nitrosoanthrons des Nitroanthroläthers zu



Auch der Oxyanthroläther (Flavoläther), $C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$, giebt bei der Einwirkung der Salpetersäure in Eisessig einen schönen gelben, den Nitrosoanthronen ähnlichen Körper. Die Bildung dieser eigenthümlichen »Nitrosoanthrone« scheint daher überall da vor sich zu gehen, wo Salpetersäure auf die intakte Mittelgruppe $\begin{smallmatrix} CH \\ | \\ CH \end{smallmatrix}$ der Anthracenderivate unter Bedingungen stösst, die nicht eine sofortige Entstehung der Doppelketongruppe veranlassen. Hieraus ergibt sich auch, warum man bisher zum Nitroanthracen nicht hat gelangen können.

355. C. Liebermann und A. Hagen: Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Binitroanthrachinon.

(Eingegangen am 11. August.)

Die Einwirkung heisser, concentrirter Schwefelsäure auf den Nitrooxyanthrachinonäther verläuft etwas complicirter als auf die übrigen in der vorstehenden Abhandlung erwähnten, nicht nitrirten Aether, insofern sie nicht allein die Entfernung der Aethylgruppe, sondern gleichzeitig eine Umwandlung der Nitrogruppe herbeiführt. Wie oben erwähnt, bildet sich dabei aus dem Nitrooxyanthrachinonäthyläther ein Farbstoff, den wir aber des weniger leicht zugänglichen Materials wegen in diesem Falle nicht weiter verfolgt haben. Dagegen schien es wünschenswerth, diese Reaction, welche allgemein den nitrirten Anthrachinonabkömmlingen zuzukommen scheint, an einem bequemen Beispiel genauer zu verfolgen. Hierfür bot sich am naturgemässesten das Binitroanthrachinon dar, weil es einerseits in beliebigen Mengen zu erhalten ist und andererseits der aus ihm durch concentrirte Schwefelsäure bei 200° entstehende Farbstoff schon vor vielen Jahren von Graebe und dem Einen von uns¹⁾ beschrieben, aber nicht ausführlicher untersucht worden ist. Auch die bald nach jener Veröffentlichung von Böttger und Petersen²⁾ ausgeführte Untersuchung konnte uns nicht erschöpfend und zweifellos erscheinen, da die Reaction viel complicirter ist und zu viel mannigfaltigeren Produkten führt, als diese Chemiker annehmen.

Die Darstellung des rohen Farbstoffes aus Binitroanthrachinon ist sehr einfach. Je 20—30 g Binitroanthrachinon werden mit etwa ihrem 15fachen Gewichte englischer Schwefelsäure im Kolben rasch auf etwa 200° erhitzt. Man entfernt die Wärmequelle, sobald eine von Gasentwicklung (SO₂) begleitete Reaction kräftig eintritt, in Folge deren die gelbbraune, durchsichtige Lösung ihre Farbe in ein undurchsichtiges tiefes Braun umwandelt. Bei sinkender Temperatur kann man alsdann zur Beendigung der Reaction von Neuem kurze Zeit anwärmen. Die erkaltete Mischung liefert in Wasser gegossen einen braunrothen Niederschlag, der sich in Alkalien mit prachtvoll violetter Farbe löst.

Ein in ähnlicher Weise erhaltenes Rohprodukt haben Böttger und Petersen durch mehrfaches Auflösen in Alkali, Wiederfällen mit Säure und schliessliches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Diese Art der Verarbeitung giebt aber nur ein unvollständiges Bild der Reaction, insofern sie ein in Alkali unlösliches Zwischenproduct

¹⁾ Diese Berichte III, 905 und IV, 231. Insofern ist es unverständlich, wie den HHrn. Przybram und Co. in Wien auf dieselbe Reaction ein deutsches Reichspatent (D. P. No. 6926 vom 2. Juli 1878) ertheilt werden konnte.

²⁾ Diese Berichte IV, 229.

ausser Betracht lässt und ist als Reinigung ungentügend, weil der in Alkali lösliche Bestandtheil sich z. B. durch Barytwasser als ein Gemenge mehrerer Verbindungen erkennen lässt. Auch wir haben bisher nur die eine der gleichzeitig entstehenden Verbindungen genauer verfolgt, und theilen die erhaltenen Resultate nur deshalb schon jetzt mit, theils weil die Arbeit durch die Ferien unterbrochen wird, theils weil die bisherigen Resultate die Deutung der Reaction nicht mehr zweifelhaft erscheinen lassen.

Die Reinigung des Farbstoffes führten wir in der Art aus, dass wir die durch Säure gefällte und gut ausgewaschene Substanz mit Barytwasser auskochten. Hierbei geht eine beträchtliche Menge mit tief blauvioletter Farbe in Lösung, ein anderer bedeutender Theil bleibt aber unlöslich zurück. Dieser Rückstand schien zur Untersuchung weniger geeignet und wurde daher bisher nicht weiter bearbeitet. Die Barytlösungen scheiden auf Säurezusatz von Neuem den Farbstoff, in trockenem Zustande etwa 20 pCt. vom Gewichte des angewandten Dinitroanthrachinons, ab, der ausgewaschen und noch im pastenförmigen Zustande von Neuem mit kaltem Barytwasser digerirt wurde. Hierbei löste sich nur ein Theil des Farbstoffs auf, ein anderer blieb als Barytsalz in der Kälte ungelöst. Letzteres hielt hartnäckig einen Theil des in kaltem Barytwasser löslichen Körpers zurück, den man durch erneuertes Zersetzen mit Säure und Behandeln mit kaltem Barytwasser noch ausziehen konnte. Der Farbstoff aus dem in der Kälte löslichen Barytsalz wurde mit Säure gefällt, vollkommen ausgewaschen und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung wurde dabei in dunkelgrün kantharidenglänzenden, sehr kleinen Nadelchen erhalten. Bisher haben wir nur diesen schon in kaltem Barytwasser löslichen Antheil genauer verfolgt, aber selbst hier ist leider die Untersuchung nicht völlig abgeschlossen, weil es unsicher ist, ob wir zu einem einheitlichen Product gelangt sind.

Der in heissem Barytwasser lösliche Farbstoff unterscheidet sich im Allgemeinen in seinen Eigenschaften sehr wenig von dem schon in der Kälte löslichen. Die Eigenschaften des letzteren sind ausser den bereits erwähnten folgende: Er ist auch in kochendem Wasser ziemlich stark mit rother Farbe löslich, desgleichen mit etwas gelberer in stark verdünnter Schwefelsäure, aus der er beim Erkalten in rothen Flocken ausfällt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit brauner Farbe und wird durch Wasser violettroth gefällt. In Alkohol oder Eisessig ist er stark mit rother Farbe, weniger, aber immer noch beträchtlich, löslich in Aether. Benzol löst wenig, Ligroin fast nichts. Beizen färbt die Substanz fast nicht an, dagegen Seide schön roth.

Für 5 Mal aus Alkohol umkrystallisirte Substanz verschiedener Darstellungen wurde gefunden:

C	67.18	67.08 pCt.
H	3.92	4.40 "
N	5.96	6.51 "

Die Zusammensetzung unseres Farbstoffs stimmt am besten mit der Formel $C_{28}H_{18}N_2O_7$, welche verlangt 68.01 pCt. C, 3.64 pCt. H und 5.67 pCt. N. Er ist demnach mit dem von Böttger und Petersen analysirten, für welchen diese die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_4$ annehmen, nicht gleich zusammengesetzt.

Das Aeussere unserer krystallisirten Substanz, ihr Verhalten gegen Lösungsmittel und namentlich gegen Barytwasser, die Farbe ihrer alkalischen Lösungen, das Verhalten beim Färben erinnern sofort an das Alizarinamid und andere Amidooxyanthrachinone. Dass diese Auffassung richtig ist, zeigen die folgenden Spaltungsreactionen, welche mit ganz demselben Erfolge verlaufen, mit dem sie früher von dem Einen von uns am Alizarinamid und ähnlichen Amiden angewandt worden sind.

Der folgende Versuch wurde nur qualitativ durchgeführt: Erhitzt man die Substanz mit reiner Salzsäure auf 250° , so wird sie unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. Das von der Salzsäure abfiltrirte, theilweise in Nadeln krystallisirte Reactionsproduct wird in Alkali aufgenommen, von etwas verharzter Verbindung filtrirt und durch Säure wieder ausgefällt. Von in der Reaction unverändert gebliebenen Substanz trennt man durch Behandeln mit Barytwasser. Der unlösliche Barytlack mit Säure zersetzt führt zu einem stickstofffreien Farbstoff, welcher die Beizen alizarin- oder purpurinähnlich färbt. Weniger glatt als Salzsäure bei 250° wirkt Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf dieselbe Temperatur.

Weiteren Aufschluss über den oben analysirten Farbstoff erlangt man durch die Einwirkung der salpetrigen Säure. Eine concentrirte alkoholische Lösung des Farbstoffs wird zum Sieden erhitzt und so lange salpetrige Säure in raschem Strome eingeleitet, bis die rothe Farbe in eine braune übergegangen ist. Die Lösung erhält man noch einige Zeit im Sieden, um den Ueberschuss an salpetriger Säure grössentheils zu verjagen, und filtrirt nach dem Erkalten von einem unvermeidlichen ziemlich bedeutenden braunen Niederschlag einer stickstoffhaltigen Substanz ab. Das alkoholische Filtrat wird nun durch Zusatz von Wasser in hellbraunen Flocken ausgefällt. Diese werden auf das Filter gebracht und durch Auskochen mit Barytwasser in eine darin lösliche und eine unlösliche Barytverbindung zerlegt. Aus den getrennten Baryumsalzen macht man die Säuren frei und unterwirft eine jede für sich der Sublimation. Die Säure aus dem unlöslichen

Barytsalz, welche an Menge überwiegt, sublimirt dabei in prachtvollen, den ganzen Tiegel erfüllenden, federbartartigen gelben Krystallen. Sie lösen sich leicht in Alkohol und krystallisiren daraus in langen orangefarbenen, nach dem Trocknen gelben Nadeln, welche bei $191-193^{\circ}$ schmolzen. In kaltem Ammoniak sind dieselben unlöslich, in heissem etwas löslich. Aus dieser Lösung lässt sich die Substanz mit Aether ausschütteln, aus der ätherischen Lösung fällt sie durch Schütteln mit Barytwasser in rothen Flocken des Baryumsalzes aus. Die Substanz ist stickstofffrei. Alle diese Kennzeichen stimmen auf Erythrooxyanthrachinon. Auch die Analyse der Verbindung bestätigte diese Annahme:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_8O_3$
C	74.85	74.76	75.00 pCt.
H	4.49	4.16	3.57 »

Zur besseren Charakterisirung haben wir aus dem Erythrooxyanthrachinon noch seine bis jetzt unbekannte Acetylverbindung dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, welche bei $176-179^{\circ}$ schmolzen. Alkalilösungen zersetzen sie leicht.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7\left\{\begin{smallmatrix} O_2 \\ O \cdot C_2H_3O \end{smallmatrix}\right.$
C	71.86	72.14 pCt.
H	4.28	3.75 »

Neben dem Erythrooxyanthrachinon war durch die Einwirkung der salpetrigen Säure, wie erwähnt, noch eine zweite Säure entstanden, deren Barytsalz löslich ist. Sie bildet sich in weit geringerer Menge als die vorige. Sie sublimirt in kleinen bräunlichen Nadelchen, die sich äusserst leicht in kaltem Barytwasser mit rothoranger Farbe und gleichfalls leicht schon in kaltem Alkohol lösen. Aus letzterem Mittel krystallisirt sie in kleinen mattgoldigen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 263° beobachtet wurde. Sie ist stickstofffrei und färbt Beizen nicht an. Ihre Eigenschaften machen es also höchst wahrscheinlich, dass sie Purpuroxanthin sei. Die Analyse bestätigte dies.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6O_2(OH)_2$
C	70.35	70.00 pCt.
H	4.05	3.33 »

Hiernach ist der Farbstoff, welchen wir aus Dinitroanthrachinon durch concentrirte Schwefelsäure erhalten haben, als ein Amid des Erythrooxyanthrachinons und des Purpuroxanthins anzusehen. Diese Erkenntniss lässt sich auch mit der aus den Analysen abgeleiteten Formel $C_{28}H_{18}N_2O_7$ sehr gut vereinigen, wenn man annimmt, dass ein Gemisch von Amidomonoerythrooxyanthrachinon und Amidopurpuroxanthin zu gleichen Molekülen vorliegt, denn:



Zu der Annahme, dass wir es in der von uns analysirten Substanz in der That mit einem derartigen, äusserst schwer trennbaren Gemisch zu thun haben, sind wir nach den analogen Erfahrungen des Einen von uns an den Amiden des Alizarins, der Chrysophansäure und des Orceïns sehr geneigt. Hiernach sollte man bei der Zersetzung des Farbstoffgemisches mit salpetriger Säure gleiche Moleküle Erythrooxyanthrachinon und Purpuroxanthin zu erhalten erwarten. Dies ist aber nicht der Fall; die Menge des Purpuroxanthins ist vielmehr bedeutend geringer. Der Grund für diese Aenderung des gegenseitigen Mengenverhältnisses ist aber wohl darin zu suchen, dass hauptsächlich das Purpuroxanthinderivat bei der Einwirkung der salpetrigen Säure zur Entstehung des erwähnten braunen, unlöslichen, stickstoffhaltigen Zersetzungsproduktes Anlass giebt.

Ob unser Amidoerythrooxyanthrachinon mit dem von v. Perger¹⁾ beschriebenen identisch ist, bleibt seiner grösseren Löslichkeit in kaltem Barytwasser wegen zweifelhaft. Diese Löslichkeit kann aber auch die Folge der Anwesenheit der zweiten Verbindung sein. Auch befindet sich wohl die Hauptmenge dieser Substanz in dem in kaltem Barytwasser unlöslichen Theil des Rothfarbstoffs.

Es erübrigt, den Gang der Reaktionen bei der Umwandlung des Dinitroanthrachinons durch concentrirte Schwefelsäure etwas genauer zu betrachten. Diese complicirte Umwandlung lässt sich in eine grössere Zahl von Einzelreaktionen zerlegt denken, für deren Eintritt wir jedesmal Beweise gesucht und gefunden haben. Die Reaktion beginnt bei 200° durch eine Oxydationswirkung der Schwefelsäure, da diese dabei nicht unbedeutende Mengen schwefliger Säure entwickelt. Bei dieser Oxydation ist wahrscheinlich auch schon der Sauerstoff der Nitrogruppen mit betheiligt. Der Oxydation unterliegt der die Nitrogruppen enthaltende Theil des Anthracenkerns, was daraus ersichtlich ist, dass ein Theil der Substanz zu Phthalsäure oxydirt wird, deren Anhydrid man während der Reaktion im Kolbenhalse auftreten sieht, und die es uns in grösserer Menge aus den schwefelsauren Mutterlaugen zu isoliren gelang. Für die Ausübung einer oxydirenden Wirkung befinden sich die Nitrogruppen des Dinitroanthrachinons bei unserer Reaktion ganz in der Lage derjenigen des Nitrobenzols in der bekannten Chinolinsynthese; ihre oxydirende Wirkung geht hier höchst wahrscheinlich dahin, Hydroxyle in das Anthrachinon einzuführen. Hierdurch und durch die Wirkung der nascirenden schwefligen Säure gehen die Nitrogruppen allmählich in Amidgruppen über. Daher lässt sich der Process der Farbstoffbildung schon bei niedriger Temperatur (180°) ausführen und wesentlich beschleunigen, wenn man in die Mischung Schwefligsäureanhydrid leitet oder kleine Stückchen Zink

¹⁾ Journ. f. pract. Chem., N. F., 18, 139.

einträgt. Aber auch die Amidgruppen werden von der Schwefelsäure, wie unser directer Versuch mit Schwefelsäure oder Salzsäure bei höherer Temperatur (siehe Seite 1803) zeigt, zum Theil eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt. Durch alle diese neben einander wirkenden Reactionen wird schliesslich ein complicirtes und von den speciellen Versuchsbedingungen einigermassen abhängiges Gemisch verschiedener Substanzen erzeugt, von denen die oben von uns geschilderten, bei unserer Versuchsanordnung in überwiegender Menge entstehen oder am besten fassbar sind. Die Art der Bildung unserer Verbindungen aus Binitroanthrachinon¹⁾ bedarf nach dem Vorerwähnten keiner weiteren Erklärung. — Für ihre aus Binitroanthrachinon dargestellte Verbindung, $C_{14}H_8N_2O_4$, haben sich Böttger und Petersen zahlreiche Constitutionsmöglichkeiten²⁾ offen gehalten, doch geben sie der Auffassung derselben als Diimidodioxyanthrachinon den Vorzug. Die Reinheit der analysirten Substanz vorausgesetzt, würde vom Standpunkt unserer Erklärung des Vorgangs gegen das Entstehen einer derartigen Verbindung nichts einzuwenden sein. Dasselbe gilt für das Produkt, welches Böttger und Petersen³⁾ unter denselben Bedingungen aus ihrem angeblichen⁴⁾ Mononitroanthrachinon erhielten.

Die Aufklärung, welche im vorstehenden über die Einwirkung heisser concentrirter Schwefelsäure auf nitrirte Anthrachinone gewonnen worden ist, dürfte sich wohl auch zur Erklärung der von Claus⁵⁾ durch Erhitzen der Nitroanthrachinonsulfosäuren mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Produkte benutzen lassen. Claus kommt allerdings zu einer ganz abweichenden Auffassung seiner Verbindungen und leider sind auch die von ihm gemachten Angaben zu unsicher, um eine genügende Discussion zu gestatten.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

¹⁾ Die Erzielung grösserer Mengen Farbstoff bei mangelhafter Ausbeute erforderte ziemlich viel Binitroanthrachinon. Bei der Schwerlöslichkeit des Letzteren waren wir daher nicht in der Lage, das Ausgangsmaterial vollständig rein anzuwenden, zumal scharfe Trennungsmethoden des Anthrachinons und seiner Nitroverbindungen bisher fehlen.

²⁾ Diese Berichte IV, 229 und meine Bemerkungen dazu (ebendasselbst Seite 231).

³⁾ Ann. d. Chemie 166, 152.

⁴⁾ Siehe die Abhandlung von H. Römer in diesem Heft der Berichte.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 1521.

356. G. Schüller: Ueber Dioxyanthracen aus der α -Anthrachinondisulfosäure.

(Eingegangen am 11. August.)

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Azoanthrolofarbstoffe ¹⁾, sowie einer Abhandlung in Liebig's Annalen ²⁾ hat Hr. Prof. Liebermann auf zwei neue Dioxyanthracene hingewiesen, die durch Umwandlung der beiden technischen Anthrachinondisulfosäuren dargestellt werden können. Die eine dieser Disulfosäuren, die sogenannte α -Säure, welche durch Verschmelzen mit Kali zum Flavopurpurin führt, habe ich einer Aufforderung des Hrn. Prof. Liebermann folgend in ihren Umwandlungsproducten genauer untersucht.

Das verarbeitete α -anthrachinondisulfosaure Natron stammte aus der Fabrik der HHrn. Gebr. Neuhans in Elberfeld. Es war in Pastenform und enthielt neben dem Natronsalze der Disulfosäure noch nicht unbedeutliche Mengen monosulfosaures Salz und eine bedeutende Menge Natriumsulfat. Für die Gewinnung der Anthracendisulfosäure erwies es sich als practisch, die Trennung erst nach der Reduction vorzunehmen. Die Reduction wurde so ausgeführt, dass 500 g Paste, 320 g Zinkstaub und 1200 g käufliches, 10procentiges Ammoniak in einem geräumigen Glaskolben circa 3 Stunden im Wasserbade erhitzt wurden. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass die anfangs dunkelrothe, stark schäumende Masse eine gelbe bis braungelbe Farbe annimmt. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist zufriedenstellend, sie beträgt bei Anwendung reiner Substanzen 82 pCt. der theoretischen.

Der Kolbeninhalt wird nach der Reaction mit wenig Wasser bis zur Verjagung des Ammoniaks gekocht und vom Zinkstaub abfiltrirt. Beim Erkalten fällt das monosulfosaure Natron in Folge seiner Schwerlöslichkeit fast rein heraus. Beim weiteren Eindampfen scheidet sich das anthracendisulfosaure Natron aus, das Natriumsulfat bleibt in der Mutterlauge. Ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt, um das disulfosaure Salz fast rein zu erhalten.

Flavanthracendisulfosaures Natron ³⁾, $C_{14}H_8(SO_3Na)_2$. Gelblichgraue, körnige Kryställchen, in Wasser leicht löslich und namentlich in verdünnter Lösung intensiv blauviolette Fluorescenz zeigend. Bei 130° getrocknet:

	Gefunden	Berechnet
Na	11.6	12.0 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 510.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 55.

³⁾ Die Bezeichnung erscheint zur Unterscheidung von den Isomeren zweckmässig.

Flavanthracendisulfosaures Baryum, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba$. Aus der Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum gefällt. Weisses, krystallinisches Pulver, das beim Trocknen gelb wird. Bei 130° getrocknet ergab es:

	Gefunden	Berechnet
Ba	28.6	28.9 pCt.

Das anthracendisulfosaure Natron liefert gelblichweisse Niederschläge mit Blei- und Silbersalzen; mit Thalliumsulfat entstehen grosse, weisse, stark glänzende Blättchen.

Anthrolsulfosaures Natron, $C_{14}H_8(OH)SO_3Na$. Anthracendisulfosaures Natron wird mit der drei- bis vierfachen Menge Kali so lange geschmolzen, bis die dickflüssige, stark schäumende Schmelze dünnflüssig geworden ist. Die rothbraune Masse wird nach dem Erkalten mit Salzsäure zersetzt, die grüngrauen Flocken abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und auf Porcellan getrocknet. Zur Entfernung von entstandenem Dioxyanthracen schüttelt man das Product mit kaltem Alkohol und erhält so das anthrolsulfosaure Natron als gelbes Pulver, das durch Umkrystallisiren aus Wasser schön krystallinisch wird. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem schwer löslich mit gelbgrüner Fluorescenz; in saurer Lösung fluorescirt es bläulich. Mit Salzen des Baryums, Magnesiums, Calciums, Thalliums, Bleis, Kupfers und Eisens giebt es schwer lösliche Niederschläge.

Anthrolsulfosaures Baryum, $[C_{14}H_8(OH)SO_3]_2Ba$. Durch Füllen des Natronsalzes mit Chlorbaryum erhalten, bildet gelbe, stark metallglänzende Blättchen, deren Glanz sich beim Trocknen auf 140° verliert. Einmal fiel es in Nadeln aus. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser zersetzt es sich.

	Gefunden	Berechnet
Ba	18.9 19.0	20.0 pCt.

Die Analyse zeigt, dass die erhaltene Substanz noch nicht rein war, dasselbe Resultat ergab auch die Schwefelbestimmung.

Flavol ¹⁾ (Dioxyanthracen), $C_{14}H_8(OH)_2$. Um das Dioxyanthracen zu erhalten, verschmilzt man das anthracendisulfosaure Natron mit der 4—5fachen Menge Kali bei möglichst hoher Temperatur so lange, bis die intensive Schwärzung der Masse und ein eigenthümlicher Theergeruch die beginnende Zersetzung anzeigen. Das Reactionsproduct wird mit Salzsäure zersetzt und mit Wasser ausgekocht, um das noch vorhandene anthrolsulfosaure Natron zu entfernen. Unter Umständen ist es vorthellhafter, die Schmelztemperatur so zu regeln, dass

¹⁾ Dieser Name soll an die Abstammung der Substanz erinnern, entsprechend den Bezeichnungen Rufol, Chrysazol.

noch etwas mehr Anthrolsulfosäure unzersetzt bleibt, aber auch reineres Flavol entsteht. Die durch Säuren hervorgebrachte Fällung liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, das in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist und in diesen Lösungen stark blau fluorescirt. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und sehr schöner grüner Fluorescenz, die an Intensität der des Fluoresceins kaum nachsteht, aber beim Stehen der alkalischen Lösung an der Luft verschwindet. Der Schmelzpunkt liegt zwischen $260-270^{\circ}$, konnte jedoch wegen starker Schwärzung der Substanz nicht genau beobachtet werden. Sie hat grosse Neigung zu verharzen, besonders bei Gegenwart von Alkali.

	Gefunden	Berechnet
C	79.11	80.00 pCt.
H	5.20	4.76 »
O	—	15.24 »

Diacetylflavol, $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$. Durch Kochen von Flavol mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron dargestellt. Weisse, stark glänzende Blättchen. Schmelzpunkt $254-255^{\circ}$.

	Gefunden	Berechnet
C	73.30	73.40 pCt.
H	5.14	4.76 »
O	—	21.84 »

Flavoldiäthyläther, $C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$. Wie das Anthrol nach den Beobachtungen von Liebermann und Hagen, verwandelt sich auch das Flavol beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure in den neutralen Aether. Die mit Wasser gefüllte Verbindung wird in Alkali, in dem sie unlöslich ist, ausgekocht, und das Produkt aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so hübsche, weisse Blättchen, vom Schmelzpunkt 229° . Diese Verbindung ist in Alkohol schwer löslich, leicht in kochendem, schwer in kaltem Eisessig mit sehr intensiver, blauer Fluorescenz löslich.

	Gefunden	Berechnet
C	81.95	81.20 pCt.
H	7.03	6.77 »
O	—	12.03 »

Das in vorstehendem beschriebene Dioxyanthracen ist in seinen Eigenschaften den Isomeren, Rufol¹⁾ und Chrysazol²⁾, sehr ähnlich, es unterscheidet sich jedoch von ihnen durch die intensiv grüne Fluorescenz der alkalischen Lösung und durch die Schmelzpunkte der Diacetylverbindungen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1610.

²⁾ Diese Berichte XII, 182.

Es schmelzen nämlich:

Diacetylflavol	bei 254—255°.
Diacetylrufof	bei 197—199°.
Diacetylchrysazol	bei 184°.

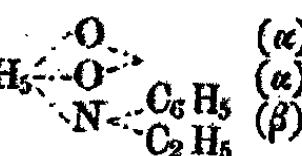
Das Flavol sowohl als die Anthrolsulfosäure zeigen ihren Phenolcharakter auch darin, dass sie mit Diazokörpern unter Bildung von Azofarbstoffen reagiren, und zwar liefert die Flavanthrolsulfosäure, in Folge der Anwesenheit der Sulfogruppe, mit Diazoxyllösung einen wasserlöslichen Farbstoff, während das Flavol sulfurirte Diazoverbindungen verlangt, um wasserlösliche Farbstoffe zu geben.

Berlin. Organisches Laborat. d. Technischen Hochschule.

357. Leo Elsbach: Ueber α -Naphtachinonäthylanilid.

(Eingegangen am 3. August.)

Im Anschluss an meine Untersuchung »Ueber die Verbindungen des Naphtochinons mit Toluidin und Aethylanilin«¹⁾ habe ich mich mit der Darstellung des dem β -Naphtochinonäthylanilid entsprechenden α -Productes beschäftigt und erlaube mir die Ergebnisse dieser Arbeit mitzutheilen.

α -Naphtochinonäthylanilid, $C_{10}H_5$ . Wird

eine alkoholische Lösung von α -Naphtochinon mit Aethylanilin versetzt, so bleibt im Gegensatz zum β -Naphtochinon selbst bei anhaltendem Kochen das α -Naphtochinon intakt; ganz anders verhalten sich beide Körper, wenn man sie in Eisessig gegen einander in Reaction treten lässt. 2 Theile α -Naphtochinon, 5 Theile Eisessig und 3 Theile Aethylanilin werden in einem Kölbchen über freier Flamme erhitzt. Die schwach rothe Farbe gewinnt an Intensität, während das α -Naphtochinon vollständig in Lösung geht. Sobald die Masse die Siedetemperatur erreicht hat, nimmt sie einen violetten Farbenton an und es beginnt ein gelblichgrüner Körper sich krystallinisch auszuschcheiden. Die Reaction ist alsdann soweit eingeleitet, dass sie, wenn man das Kölbchen aus der Flamme nimmt, unter lebhaftem Aufkochen sich selbst beendet. Nach Vollendung derselben erscheint die Reactionsmasse fast erstarrt. Man fügt ihr etwas Alkohol zu, filtrirt von der unlöslichen Substanz

¹⁾ Diese Berichte XV, 685.

ab und wäscht diese einige Mal mit heissem Alkohol aus. Aus dem Filtrat scheidet sich alsbald oder beim Verdunsten des Lösungsmittels ein violetter Körper, das α -Naphtochinonäthylanilid aus, das durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol in prächtigen dunkelvioletten Nadeln erhalten wird.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2$
H	5,74	5,80	5,41 pCt.
C	78,04	77,97	77,97 »
N	4,80	—	5,05 »

Das α -Naphtochinonäthylanilid schmilzt bei 155° ; es ist unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, dagegen löst es sich in Alkohol und Eisessig mit prächtig violetter, in Aether mit rosa Farbe. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe auf, Zusatz von Wasser bewirkt keine Veränderung, während Ammoniak das Auscheiden der ursprünglichen Verbindung in violetten Flocken verursacht. Durch concentrirte Natronlauge wird das α -Naphtochinonäthylanilid nur schwierig angegriffen. Bei längerem Kochen geht ein Theil mit gelber Farbe in Lösung, während der andere Theil sich in einen dunklen harzigen Körper verwandelt. Beim Erkalten scheidet sich aus der alkalischen Lösung ein gelber Körper krystallinisch aus, der als ein Reductionsproduct des α -Naphtochinonäthylanilids zu betrachten ist, weil die verdünnte alkalische Lösung desselben beim Schütteln Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, um sich wieder in das violette Aethylanilid zurückzuverwandeln.

Das α -Naphtochinonäthylanilid ist eine schwache Base, die mit Mineralsäuren sich zu beständigen Salzen vereinigt. Dieses ist um so auffallender, als das β -Naphtochinonäthylanilid sich neutral verhält und das β -Naphtochinonanilid sogar den Charakter einer Säure besitzt.

Salzsaures α -Naphtochinonäthylanilid, $C_{18}H_{15}NO_2 \cdot HCl$, wird in hellgelben Krystallnadeln erhalten, wenn man der ätherischen Lösung des α -Naphtochinonäthylanilids Aether zusetzt, der vorher mit concentrirter Salzsäure geschüttelt worden ist. Es schmilzt bei 225 — 230° unter Zersetzung; in Aether ist es unlöslich; durch Wasser, Alkohol, am besten aber durch Erwärmen mit wässrigem Ammoniak wird es quantitativ in Salzsäure und die Base zurück gespalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2 \cdot HCl$
$C_{18}H_{15}NO_2$	87,7	88,3 pCt.
HCl	11,3	11,6 »

Die Leichtigkeit, mit der sich dieses Salz bildet und mit der es wieder in die Base zurückverwandelt werden kann, führte dazu, diese Umwandlung für die Reinigung des α -Naphtochinonäthylanilids zu benutzen. Sie ist besonders zweckentsprechend, wenn es sich darum handelt, das α -Naphtochinonäthylanilid von dem α -Naphtochinonanilid

zu trennen, welches sich immer bildet, wenn das angewandte Aethylanilin durch Anilin verunreinigt ist. Leitet man in ein Gemisch alkoholischer Lösungen beider Verbindungen Salzsäuregas ein, so wird das salzsaure α -Naphtochinonäthylanilid ausgefällt, während das α -Naphtochinonanilid gelöst bleibt und aus dem Filtrat, nachdem dieses durch Schütteln mit Soda neutralisirt worden ist, durch Verdampfen des Lösungsmittels in rothen Krystallnadeln erhalten werden kann.

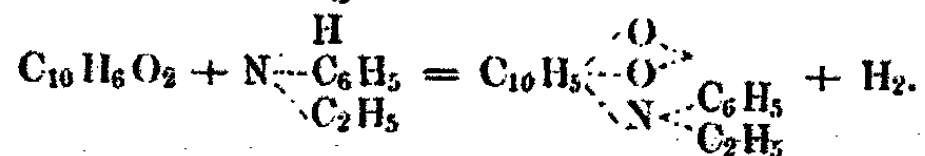
Um einen Einblick in den Mechanismus obiger Reaction zu gewinnen, schien es von Interesse, das bereits erwähnte, gelblich grüne Nebenprodukt in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Zu seiner Darstellung wurde völlig reines α -Naphtochinon in der beschriebenen Weise der Einwirkung der Imidbase unterworfen. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol oder Aether extrahirt, und der zurückbleibende Körper, der circa 20 pCt. des angewandten α -Naphtochinons betrug, bei 100° getrocknet. Er erwies sich als stickstofffrei und nach den ausgeführten Analysen kommt ihm die Formel $C_{10}H_5O_2$ respektive $C_{20}H_{10}O_4$ zu.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_5O_2$
H	3.29	3.92	3.18 pCt.
C	76.59	76.19	76.43 »

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er unlöslich, selbst gewöhnliche Salpetersäure greift ihn nicht an. Dagegen löst er sich in rauchender Salpetersäure mit tief rother Farbe, und lässt sich durch Kochen mit Eisessig und Zinkstaub oder besser mit Alkohol, Salzsäure und Zinkstaub reduciren. Die prächtig fluorescirende, grüne Lösung des Reduktionsproduktes wird durch Wasser in grünen Flocken gefällt, die beim Trocknen alsbald dunkel werden.

Darnach scheint der Körper zu dem von Stenhouse¹⁾ entdeckten β -Dinaphtodichinon das correspondirende α -Produkt zu sein.

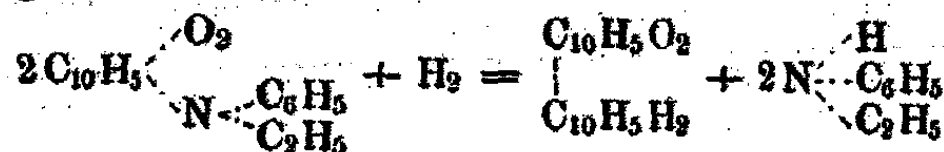
Seine Bildung lässt sich so erklären, dass zunächst aus α -Naphtochinon und Aethylanilin α -Naphtochinonäthylanilid und Wasserstoff entsteht, nach der Gleichung:



Ein Theil des Wasserstoffs wird nun dazu verwandt, unverändertes α -Naphtochinon in α -Naphtohydrochinon zu verwandeln, während der andere Theil des Wasserstoffs in einer secundären Reaction einen Theil des entstandenen α -Naphtochinonäthylanilids *in statu nascendi*

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 202.

in Aethylanilin und α -Dinaphtodichinon überführt, wie es die Gleichung:



veranschaulicht.

Berlin, Organ. Laborat d. Technischen Hochschule.

358. Rudolf Worms: Zur Constitution der Nitronaphtole.

(Eingegangen am 3. August.)

Bisher sind drei Nitronaphtole dargestellt worden: zwei Isomere, die sich vom α -Naphtol ableiten und eines aus dem β -Naphtol. Für die beiden ersten Nitronaphtole ist von Liebermann und Dittler¹⁾ bewiesen worden, dass sich darin die Substituenten in demselben Kerne befinden und dass das eine, das α -Nitro- α -Naphtol, die Substituenten in der α - und Parastellung, das andere, das β -Nitro- α -Naphtol, die Nitrogruppe in der β -Stellung besitzt. Welche der beiden möglichen β -Stellungen hierbei von der Nitrogruppe eingenommen wird, ist indessen bisher nicht völlig aufgeklärt worden. Nur so viel ist bekannt, dass das entsprechende Amidonaphtol nicht zu β -Naphtochinon oxydirt werden konnte. Für das Nitro- β -Naphtol ist durch die Untersuchungen von Stenhouse und Groves²⁾, sowie von Liebermann und Jacobson³⁾ mit Sicherheit nachgewiesen worden, dass sich darin die Substituenten in demselben Kern und der Orthostellung befinden.

Ferner sind von Hübner und Ebell⁴⁾ aus Benz- α -Naphtalid zwei Mononitrobenz- α -naphtalide dargestellt worden. Aus der einen der Nitroverbindungen gelangten sie durch Verseifen zu dem α -Nitro- α -Naphtol, während das andere bei der Reduction eine Anhydrobase gab. Wegen der Bildung einer Anhydrobase aus jener Nitroverbindung wird man zur Annahme geführt, dass sich darin beide Substituenten in demselben Kerne befinden. Das zu dieser Anhydrobase gehörige Nitronaphtol, welches hierüber Aufschluss geben könnte, haben Hübner und Ebell indessen nicht dargestellt. Da es der üblichen Theorie des Naphtalinkernes zu Folge von solchen Nitronaphtolen, welche

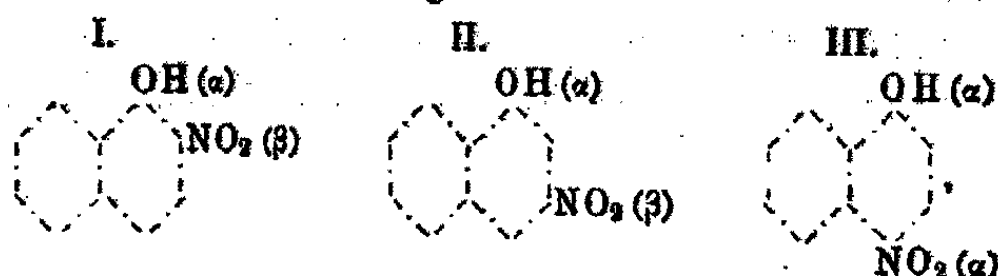
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 228.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 153.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 36.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 324.

vom α -Naphtol herkommen und beide Substituenten in demselben Kerne haben, nur drei Isomere geben kann:



so war zu erwarten, dass Hübner's Orthonitrobenznaphthalid bei der Verseifung entweder das bereits bekannte oder das noch fehlende β -Nitro- α -Naphtol liefern würde, und dass man gleichzeitig auf diesem Wege Aufschluss über die Constitution letzterer Verbindung erhalten würde. Von diesen Erwägungen aus, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Liebermann die nachstehende Untersuchung begonnen.

Die Reindarstellung von Orthonitrobenz- α -Naphtalid nach der von Hübner und Ebell angegebenen Darstellungsweise ist wegen des dabei in beträchtlicher Menge entstehenden Theers mit erheblichem Verlust an Material verbunden. Es gelang mir durch ein etwas abgeändertes Nitrierungsverfahren diesen Uebelstand zu vermeiden.

Benz- α -Naphtalid, $C_{10}H_7.NH.CO.C_6H_5$. Diese Substanz stellte ich auf dieselbe Weise dar wie Hübner und Ebell. Zur Reinigung wird am besten in verdünntem Alkohol gelöst und die rothe Lösung hierauf durch ein Filter in das etwa achtfache Volumen heissen Wassers gegossen. Beim Erkalten scheidet sich Benz- α -Naphtalid in kleinen Nadeln aus. Diese werden in möglichst wenig heissem Eisessig gelöst, worauf die Lösung lange, oft strahlenförmig vereinigte, völlig farblose Nadeln der reinen Verbindung ausscheidet. Schmelzpunkt 156° . Die Substanz ist in verdünntem Alkohol und in Eisessig leicht, in absolutem Alkohol und in Wasser schwer löslich. Kurzes Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Zustande genügt, um Naphtylamin abzuspalten.

Paramononitrobenz- α -Naphtalid, $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} NH_2.CO.C_6H_5 \\ NO_2 \end{smallmatrix}$. Je 3 g rauchende Salpetersäure werden mit ihrem achtfachen Volumen Eisessig verdünnt, und hierauf unter Abkühlen des Gefässes eine lauwarme Lösung von 10 g völlig reinen Benz- α -Naphtalids in möglichst wenig Eisessig zugetröpfelt. Schon nach kurzem Stehen scheidet die Lösung die gesamte Menge der gebildeten Paranitroverbindung in langen, stark glänzenden Prismen ab.

Nach dem Abfiltriren wird der Niederschlag mit wenig heissem, verdünntem Alkohol ausgewaschen und aus Eisessig, worin er sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Schmelzpunkt 224° . Durch Verseifen erhielten schon Hübner und Ebell daraus α -Nitro- α -Naphtol vom Schmelzpunkt 164° .

Orthomononitrobenz- α -Naphthalid. Die beim Abfiltriren des Paranitrobenznaphthalids erhaltene Lösung wird in das etwa dreifache Volumen kalten Wassers gegossen. Die Orthonitroverbindung scheidet sich sofort als gelber Niederschlag aus. Nach einstündigem Stehen wird abfiltrirt, der Niederschlag in verdünntem Alkohol gelöst und die Lösung in wenig heisses Wasser filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt reines Orthomononitrobenz- α -Naphthalid in kleinen, gelben Nadeln aus. Schmelzpunkt 174° (nach Hübner 176°). Die Verbindung löst sich sehr leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol.

β -Orthonitro- α -Naphtol. Beim Kochen von Orthomononitrobenz- α -Naphthalid mit Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kaliumsalzes mit Säure erhielt ich ein Nitronaphtol, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen gelben Nadeln krystallisirte. Es ist in Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich. Aus seinen Lösungen wird es durch Säuren gefällt. Beim fractionirten Umkrystallisiren zeigten die einzelnen Fractionen gleichmässig den Schmelzpunkt 128° . Durch Reduction wird das entsprechende Amidonaphtol erhalten, dessen ammoniakalische Lösung beim Schütteln an der Luft blaue Flocken abscheidet. Das Kaliumsalz des Nitronaphtols wurde auf seinen Kaliumgehalt geprüft.

	Berechnet	Gefunden
K	18.48	18.26 pCt.

Der Schmelzpunkt sowohl als die übrigen aufgezählten Eigenschaften der Verbindung beweisen ihre Identität mit dem von Liebermann und Dittler entdeckten und von Fuchs auf andere Weise dargestellten β -Nitro- α -Naphtol. Eine bemerkenswerthe Eigenschaft dieser Verbindung ist ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, welche eine äusserst scharfe Trennung von dem nicht flüchtigen (para) α -Nitro- α -Naphtol gestattet. Die Analogie des *o*- und *p*-Nitronaphtols zu *o*- und *p*-Nitrophenol tritt durch diese Eigenschaft besonders hervor.

Durch das Vorgegangene wird auf die Constitution des β -Nitro- α -Naphtols ein neues Licht geworfen. Es wird sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung dem obigen Schema I angehört. Dasselbe gilt natürlich dann auch für das von Fuchs dargestellte gelbe Nitroso-naphtol, da dieses sich zu Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 128° oxydiren lässt. Zur Bestätigung dieser Ansicht schien es mir wünschenswerth, den Versuch zu machen, die Orthostellung der Substituenten im gelben Nitrosonaphtol durch Ueberführung in eine Anhydrobase festzustellen.

Das β -Nitroso- α -Naphtol wurde nach den Angaben von Fuchs¹⁾ dargestellt, und von dem gleichzeitig entstehenden Isomeren getrennt. Fuchs giebt an, dass beim Umkrystallisiren in nicht unbedeutlicher

¹⁾ Diese Berichte VIII, 625, 1026.

Menge ein schwarzer Rückstand zurückbleibt. Durch grössere Temperaturerniedrigung mittelst hineingeworfener Eisstücke bei der Umwandlung des α -Naphthols in Nitroso- α -Naphthol gelang es mir, die Bildung einer derartigen Verunreinigung fast völlig zu vermeiden ¹⁾.

β -Nitroso- α -Naphthol-Benzoyläther, $C_{10}H_7$ $\begin{matrix} \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} & (\alpha) \\ \text{NO} & (\beta) \end{matrix}$

Schon Fuchs hat diese Verbindung erhalten, ohne indessen ausführlichere Angaben über ihre Darstellung zu machen. Man operirt wegen des leichten Verharzens der Substanz am besten mit kleinen Mengen. 3 g fein gepulvertes β -Nitroso- α -Naphtholnatrium werden in 3 g kaltes Benzoylchlorid, das zweckmässig in möglichst grosser Oberfläche ausgebreitet ist, eingetragen, worauf der Inhalt des Gefässes einige Minuten sich selbst überlassen wird. Es tritt sodann unter starkem Erwärmen heftige Gasentwicklung ein, wobei von aussen mittelst kalten Wassers abzukühlen ist. Der Gefässinhalt erstarrt hierbei zu einer gelben Masse. Diese lässt man mehrere Stunden unter Wasser stehen, filtrirt ab, pulvert den Rückstand und schüttelt ihn so lange mit einer verdünnten Sodalösung, bis keine Benzoesäure mehr aufgenommen wird. Das erhaltene Product wird aus Eisessig oder einer Mischung von Chloroform und Aceton in kleinen, gelben Krystallen erhalten. Die Verbindung ist in Eisessig leicht, in Alkohol, sowie in Wasser und Petroleumäther schwer löslich. Sie schmilzt bei 162°.

Benzenyl- β -Amido- α -Naphthol, $C_{10}H_7$ $\begin{matrix} \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{matrix}$. Diese

Verbindung entsteht aus dem β -Nitroso- α -naphtholbenzoyläther durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Man leitet durch gelindes Erwärmen die Reaction ein, welche hierauf von selbst weiter geht und so heftig wird, dass sie durch Abkühlung zu mässigen ist. Dabei scheidet sich das Zinndoppelsalz der Anhydroverbindung als graue Masse aus. Diese giebt aus Petroleumäther umkrystallisirt lange, farblose Nadeln, die an der Luft röthliche Farbe annehmen. Aus der alkoholischen Lösung wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelzinns und Einengen der Lösung krystallisirt die Anhydroverbindung in kleinen, farblosen Nadeln. Sie ist leicht in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser und Petroleumäther löslich. Am besten reinigt man sie durch Sublimation, wobei sie in prachtvollen, farblosen Nadeln erhalten wird. Schmelzpunkt 122°.

¹⁾ Zur Reindarstellung des β -Nitroso- α -Naphthols ist die Umwandlung des aus Wasser umkrystallisirten Productes in das Natronsalz (durch Lösen in verdünnter Natronlauge und langsames Erkalten in langen, rubinrothen Nadeln erhalten) und nachheriges Zersetzen mit Säure zu empfehlen. Die so erhaltene Substanz giebt, zweimal aus Wasser umkrystallisirt, lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 147–148°.

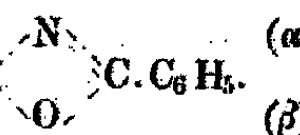
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	83.28	82.83	83.71 pCt.
H	4.48	4.67	4.73 »

α -Nitroso- β -Naphtol. Das Nitroso- β -Naphtol, welches man aus β -Naphtol nach dem Verfahren von Stenhouse und Groves erhält, und das leicht durch Amidonaphtol hindurch in β -Naphtochinon übergeführt werden kann, hat, wie Liebermann und Jacobson gezeigt haben, die in der α -Stellung befindliche Nitrosogruppe in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe. Es schien immerhin von Interesse, auch für diese Verbindung einen neuen Beweis ihrer Orthostellung durch Ueberführung in eine Anhydrobase zu gewinnen.

α -Nitroso- β -naphtolbenzoyläther. Das Natriumsalz des α -Nitroso- β -naphtols wurde in derselben Weise, wie es oben beim β -Nitroso- α -naphtol angegeben worden, in den Benzoyläther übergeführt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol erhält man ihn in kleinen, gelben Krystallen. Er ist in Wasser und Petroleumäther schwer, in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 114° .

	Berechnet	Gefunden
C	73.64	73.69 pCt.
H	3.93	4.08 »

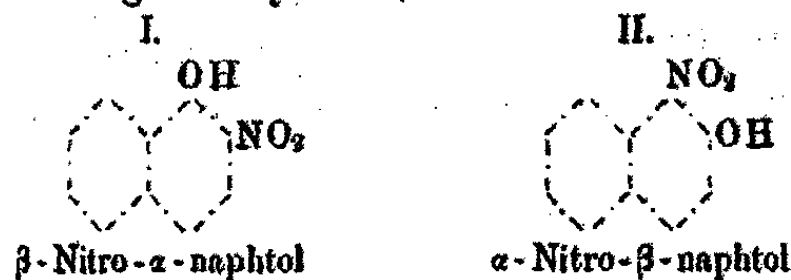
Benzenyl- α -amido- β -naphtol, $C_{10}H_6$  Der

Nitroso- β -naphtolbenzoyläther wird bei gelindem Erwärmen mit Zinn und Salzsäure leicht reducirt. Die Reaction ist zu Ende, sobald sich die Benzoylverbindung völlig gelöst hat. Man filtrirt jetzt vom Zinn ab und kocht den Rückstand nochmals mit Salzsäure aus. Beim Erkalten krystallisirt das Zinndoppelsalz der Anhydroverbindung in kleinen Nadeln. Aus Petroleumäther umkrystallisirt giebt es lange, farblose Prismen. Aus der alkoholischen Lösung wird mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung scheidet beim Stehen farblose Blättchen der Anhydroverbindung aus. Diese wird am besten durch Sublimation gereinigt. Es werden dabei lange Nadeln erhalten. Sie lösen sich leicht in kaltem Alkohol, schwerer in Wasser. Die Verbindung ist in ihren Lösungsmitteln leichter löslich, als die oben beschriebene Anhydrobase. Schmelzpunkt 120° .

	Berechnet	Gefunden
C	83.28	83.44 pCt.
H	4.48	4.98 »

Gesteht man der Bildung von Anhydrobasen auch in der Naphtalinreihe die Bedeutung zu, mit Sicherheit Orthoverbindungen anzu-

zeigen, so haben die Nitronaphtole, welche den beschriebenen isomeren Benzenylverbindungen entsprechen, die relativen Constitutionen:



Da die letztere Verbindung bekanntlich leicht zum β -Naphtochinon führt, so sollte man dasselbe auch von der ersteren Verbindung erwarten, denn beide Substanzen unterscheiden sich nur dadurch, dass in der einen die Nitrogruppe dort steht, wo in der anderen das Hydroxyl, und umgekehrt. Dem widersprechen indessen die Beobachtungen von Liebermann und Jacobson, welche bei Behandlung des β -Amido- α -naphtols mit Chromsäurelösung zwar einen orangerothern Niederschlag erhielten, der aber im Gegensatz zum β -Naphtochinon amorph und stark chromhaltig war und nicht von seinem starken Aschegehalt befreit werden konnte. Bei einer Wiederholung des Versuches wurde auch jetzt genau das gleiche Resultat erhalten. Indessen liegt immerhin die Möglichkeit vor, dass hier nur deshalb das Chinon nicht zu Stande kommt, weil im Gegensatz zu dem isomeren Amidonaphtol das Sulfat und das Chromat des hier benutzten Amidonaphtols sehr schwer löslich sind, und sich daher letzteres ausscheidet, ohne die Oxydationswirkung durch die Chromsäure zu erleiden.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

359. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub.

(Eingegangen am 3. August.)

Lässt man zu einer in einem Kolben befindlichen, mit Zinkstaub versetzten ätherischen Lösung von Benzaldehyd eine dem angewandten Aldehyd ungefähr gleiche Menge Acetylchlorid durch das Kühlrohr zufließen, so tritt heftige Reaction ein, der Aether geräth in starkes Kochen und man muss den Kolben mit kaltem Wasser abkühlen. Nachdem alles Acetylchlorid verbraucht ist, wird die braun gefärbte, ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt, um das bei der Reaction gebildete Zinkchlorid zu entfernen, zugleich wird dadurch die ätherische Lösung fast entfärbt. Diese Lösung wird durch Abheben vom Wasser getrennt und langsam verdunstet. Es bleibt eine gelb gefärbte, halbkrySTALLINISCHE Masse zurück, welche man mit stark verdünntem Alkohol auskocht. Beim Erkalten der Lösung setzen sich weisse, zu Büscheln vereinigte Krystalle an den Wänden des Gefässes an. Man reinigt

die Krystalle durch Behandeln mit warmer Sodalösung von etwas beigemengter Benzoesäure und krystallisirt sie aus einer Mischung von Alkohol und Aether um. Die Krystalle bilden hübsche weisse Nadeln; der Schmelzpunkt 125—128° ist nicht ganz scharf. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Substanz leicht löslich. Von wässrigem Alkali wird die Verbindung auch in der Wärme nicht gelöst. Die Analyse führte zur Formel $C_9H_8O_2$.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.78	72.97 pCt.
H	5.79	5.40 »

Die Reaction vollzieht sich demnach wahrscheinlich in der Weise, dass durch den Zinkstaub aus dem Benzaldehyd und dem Acetylchlorid Salzsäure abgespalten wird.



Die Verbindung ist möglicherweise $C_6H_5 \cdots CO \cdots CO \cdots CH_3$, vielleicht ist die Formel aber auch eine verdoppelte oder isomere. Die Benennung des Körpers und die Aufstellung der Constitutionsformel bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Ich versuchte vorerst die fragliche Substanz zu reduciren. Zinkstaub und Salz- oder Essigsäure wirken auf die Verbindung ein, man erhält aber ölige Producte, welche ich noch nicht reinigen konnte.

Durch energische Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, oder durch Destilliren mit Zinkstaub hoffte ich zu einem Kohlenwasserstoff C_9H_{12} zu kommen und auf diese Weise Aufschluss über die Constitution der Substanz zu erlangen. Die Reduction geht aber nicht in so einfacher Weise vor sich. Erhitzt man den durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd dargestellten Körper im Kolben am Rückflusskühler mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor und destillirt das erhaltene Reductionsproduct mit Wasserdampf über, so erhält man ein Oel, welches nach kurzer Zeit in langen Nadeln oder flachen Tafeln krystallisirt. Aus Aether erhält man die Substanz in grossen durchsichtigen Krystallen. Krystallform, Schmelzpunkt (52—53°) und Analyse ergaben, dass Dibenzyl vorlag.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}$
C	92.39	92.30 pCt.
H	7.78	7.70 »

Bei der Destillation des Körpers $C_9H_8O_2$ mit Zinkstaub sammelte sich in der Vorlage ein Oel, welches krystallinisch erstarrte, ausserdem entwich ein mit hell leuchtender Flamme brennendes Gas. Der erhaltene feste Körper wurde aus Aether und Eisessig umkrystallisirt und erwies sich durch die Schmelzpunktbestimmung (124°) und die Analyse als Stilben.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}$
C	93.07	93.84 pCt.
H	6.83	6.66 »

Aus der Bildung dieser beiden Kohlenwasserstoffe geht hervor, dass sich bei der Reduction 2 Molecüle $C_9H_8O_2$ unter Abspaltung der Methylgruppen miteinander vereinigen.

Der Schluss des Semesters nöthigt mich, die Untersuchung dieses Körpers zu unterbrechen. Ich möchte mir durch die vorläufige Mittheilung nur die ungestörte Fortführung der Arbeit sichern.

Schliesslich bemerke ich, dass Acetylchlorid in ähnlicher Weise auch auf Acetaldehyd wirkt. Ich erhielt so ein in Wasser und verdünntem Alkali unlösliches Oel, dessen Analyse ziemlich genau zur Formel $C_4H_6O_2$ führte. Valerylchlorid wirkt gleichfalls auf Acet- und Benzaldehyd ein und es ist überhaupt wahrscheinlich, dass die hier beschriebenen Reaktionen zwischen Säurechloriden und Aldehyden allgemein stattfinden.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

360. E. Börnstein: Ueber Methylantrachinon und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 3. August.)

Bei einer bestimmten technischen Verarbeitungsweise des Anthracens zu Anthrachinon werden gegenwärtig viele Tausende von Kilos eines als Methylantrachinon angesehenen Nebenproductes gewonnen. Wachendorff und Zincke¹⁾ führen dies Product schon beiläufig an und Hammerschlag²⁾ hat daraus in der Fabrik von Meister, Lucius und Brüning bereits Anthrachinoncarbonsäure dargestellt. Dennoch kann die Substanz hierdurch nicht als genau festgestellt angesehen werden, da z. B. Aethylantrachinon dieselbe Eigenschaft haben müsste und sich auch in der Zusammensetzung nur wenig vom Methylantrachinon unterscheiden würde.

Der Umstand, dass Hr. Dr. Landshoff Hrn. Prof. Liebermann eine grössere Menge dieses Methylantrachinons³⁾ zur Verfügung stellte, machte den Wunsch rege, die am Anthrachinon kennen gelernten interessanten Reductionsformen auch an dem Homologen und namentlich an der Anthrachinoncarbonsäure aufzusuchen. Hierzu musste aber vor

¹⁾ Diese Berichte X, 1485.

²⁾ Diese Berichte XI, 32.

³⁾ Hr. Dr. Landshoff übersandte mir gleichzeitig einige daraus präparativ von ihm in der Fabrik von Brönner in Frankfurt a. M. weiter dargestellte Präparate (Methylantrachinonsulfosäure, Methylantracensulfosäure, Amidomethylantrachinon), wofür ich demselben zu Dank verpflichtet bin.

Liebermann.

Allen festgestellt werden, dass das neue Nebenproduct der Fabrikation wirklich Methylantrachinon sei.

Die von mir aus diesem Anlass unternommene Untersuchung hat diese Bestätigung erbracht.

Das als »Fabrikationsproduct, aus Alkohol krystallisirt« bezeichnete Rohmaterial bestand aus einem zerreiblichen, hellgelben krystallinischem Pulver und löste sich in etwa seinem 25fachen Gewicht siedenden Alkohols bis auf einen kleinen Rest auf, der sich als unreines Anthrachinon erwies. Die in Alkohol gelöste Verbindung krystallisirt beim Erkalten grösstentheils aus, zeigt dann den Schmelzpunkt $177-178^{\circ}$ und geht mit Zinkstaub und Natronlauge erwärmt unter Rothfärbung der Flüssigkeit vollständig in Lösung, enthält also keinen Kohlenwasserstoff mehr beigemengt. Nach häufigen Krystallisationen aus Alkohol bildet das ganz reine Chinon feine verfilzte Nadeln von hell goldgelber Farbe und dem Schmelzpunkt $175-176^{\circ}$. Die Analyse des grösserer Sicherheit wegen 6mal aus Alkohol krystallisirten Productes bestätigte die Zusammensetzung nach der Formel $C_{15}H_{10}O_2$:

	Gefunden	Berechnet
C	80.74	81.08 pCt.
H	4.72	4.50 »

Zur weiteren Charakterisirung wurde beabsichtigt, die Verbindung durch Methylhydroanthranol hindurch in den Kohlenwasserstoff überzuführen. Zur Reduction wurden 1 Theil Methylantrachinon, 2 Theile Zinkstaub, 8 Theile Ammoniaklösung und 5 Theile Wasser einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Substanz geht mit rother Farbe, welche aber bald einer gelben Platz macht, in Lösung, während sich auf der Oberfläche gelbe Tröpfchen abscheiden. Nach dem Erkalten filtrirt man den Zinkstaub sammt den jetzt erstarrten Oeltröpfchen ab und trocknet die feste Masse. Zieht man jetzt mit Ligroin aus und destillirt einen Theil desselben ab, so scheiden sich harzige Tröpfchen aus, die nach einiger Zeit theilweise warzenartig erstarren, aber aus mehreren Verbindungen bestehen.

Um aus diesem, wohl hauptsächlich aus Methylhydroanthranol bestehenden Producte den Kohlenwasserstoff zu erhalten, verfährt man zweckmässig folgendermaassen: Die feste zinkhaltige Masse wird mit Xylol erschöpft, filtrirt und das Xylol aus dem Oelbade grösstentheils abdestillirt. Beim Erkalten erstarrt nun die Masse durch Ausscheidung grünlichgelber Blättchen, die aus Alkohol, in dem sie schwer löslich sind, umkrystallisirt werden. Der Körper erwies sich als Methylanthracen. Dasselbe wurde nochmals aus Benzol, welches es leicht löst, umkrystallisirt und dann der Analyse unterworfen:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}$
C	93.68	93.75 pCt.
H	6.60	6.25 »

Das Methylantracen, welches wohl aus Methylhydroanthranol durch beim Sieden mit Xylol erfolgte Wasserabspaltung entstanden ist, bildet dünne Blättchen von intensiv gelber Farbe und einer, sowohl im trocknen Zustande wie in Lösungen deutlich hervortretenden grünen Fluorescenz, es kann aber durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol nahezu farblos erhalten werden. Der Schmelzpunkt der umkrystallisirten wie der sublimirten Substanz lag bei 203° .

Durch Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in Eisessig entsteht aus dem Kohlenwasserstoff ein Gemisch von Anthrachinoncarbonsäure, Anthrachinon und Methylanthrachinon. Die Säure, welche durch ihr schwer lösliches Baryumsalz als die von Liebermann und Bischoff¹⁾ aus der Anthrachinonsulfosäure erhaltene erkannt wurde, in welcher die Carboxylgruppe den gleichen Ort einnimmt wie die Hydroxylgruppe des Oxyanthrachinons, bildet sich in überwiegender Menge etwa zu 3 Gewichtstheilen gegen 1 Theil des Chinongemisches.

Ferner wurde das Methylbibromanthracen dargestellt, indem in die Lösung von 1 Molekül des Kohlenwasserstoffes in Schwefelkohlenstoff 2 Moleküle Brom eingetragen wurden. Nach Verdunstung des Lösungsmittels bleibt das Bromid als gelbbraune Krystallmasse zurück. Die Verbindung wurde durch mehrere aufeinander folgende Krystallisationen aus Eisessig und Benzol sorgfältig gereinigt und bildet schön goldgelbe, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 148° .

	Gefunden	Ber. f. $C_{15}H_{10}Br_2$
Br	45.57	45.71 pCt.

Nach diesen übereinstimmenden Resultaten und Analysen bleibt kein Zweifel, dass die als Ausgangsmaterial dieser Untersuchung dienende Substanz Methylanthrachinon ist. Dasselbe scheint indess wegen der Abweichung der Schmelzpunkte des Bibrommethylanthrachinons mit dem von Fischer aus Dimethylphenyläthan und von Liebermann und Seidler aus Chrysarobin erhaltenen nicht identisch zu sein.

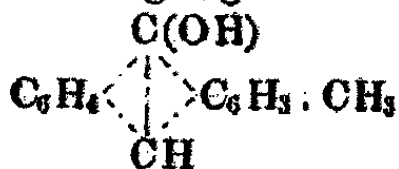
Aus den Reductionsproducten des Methylanthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak gelang es bisher nicht, das Methylhydroanthranol zu isoliren, obwohl ein solcher dem v. Perger'schen Hydroanthranol entsprechender Körper vorhanden ist. Derselbe scheidet sich aber ölig ab und erstarrt nur langsam und zersetzt sich in diesem Zustand fortwährend weiter. Bisher konnte nur noch eine schwerer lösliche Verbindung rein erhalten werden. Diese gewinnt man aus den xylolhaltigen Mutterlaugen vom Methylantracen, indem man die erhaltenen Ausscheidungen mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, die Krystalle in Benzol löst und Ligroin bis zur Trübung zusetzt; dann scheidet sich der Körper rasch in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt $217-218^{\circ}$ ab, der auch nach weiteren Krystallisationen constant bleibt.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 49.

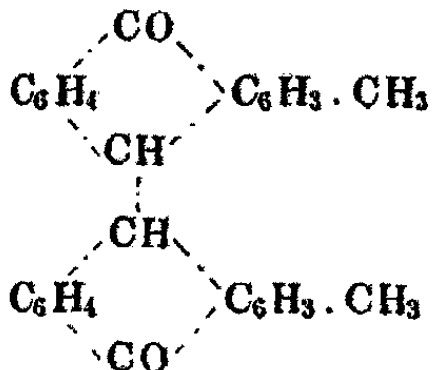
Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.
C	86.59	86.58	86.99 pCt.
H	5.42	5.66	5.65 "

Diese Zahlen stimmen weniger gut auf ein Methylantranol



(ber. 86.54 pCt. C und 5.77 pCt. H), als auf die wasserstoffärmere Formel eines verdoppelten Molecüls



welche 86.96 pCt. C und 5.31 pCt. H fordert. Auch löst sich diese Verbindung nicht in Alkali und zeichnet sich überhaupt durch ihre Beständigkeit vor dem Anthranol aus. Die Formel lässt sie als erstes Oxydationsprodukt des Methylanthrans erscheinen. Ob die aufgestellte Formel die richtige ist, werden vielleicht die weiteren Versuche zeigen.

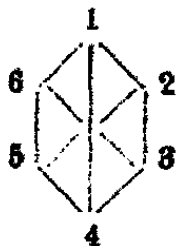
Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

361. Richard Meyer: Zur Benzolformel.

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

Die Ausführungen von Ad. Claus im Heft X dieser Berichte (Seite 1405) veranlassen mich zu den folgenden Bemerkungen.

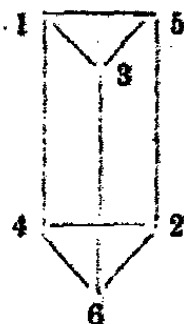
Ich habe bei Gelegenheit der Diskussion der von verschiedenen Chemikern aufgestellten Benzolformeln in meinem Lehrbuche der aromatischen Verbindungen¹⁾, S. 89 die vor 15 Jahren von Claus vertheidigte Formel



¹⁾ II. Theil von Erlonmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie.

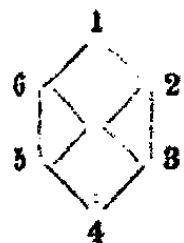
für unannehmbar erklärt, weil sie nur die Existenz von zwei isomeren Biderivaten zulässt.

Claus erklärt diese Auffassung für evident ganz irrig. Gegenüber seinen Ausführungen ist zu bemerken, dass in der Prismenformel die Stellungen, welche den zweierlei Kanten entsprechen, doch noch durch etwas anderes verschieden sind als nur durch ihre Funktion als Seiten von Dreiecken oder Vierecken. Denn die beiden Kohlenstoffatome 1 und 3 z. B. sind ausserdem, dass sie in direkter Verbin-



dung stehen, noch durch ein anderes Kohlenstoffatom 5, also auf dem Wege 1, 5, 3 mit einander verbunden; die beiden Atome 1 und 4 dagegen stehen, ausser direkt, nur durch Vermittlung von mindestens zwei Kohlenstoffatomen, z. B. auf dem Wege 1, 3, 6, 4 mit einander in Verbindung. Man sieht also, dass in der Prismenformel der Unterschied der Stellungen (1, 3) und (1, 4) nicht allein ein geometrischer ist, sondern dass die geometrische Verschiedenheit eine Verschiedenheit der Atomverkettung zum Ausdruck bringt.

Nicht so ist es bei der von Claus bevorzugten Formel.



Denn hier sind 1 und 2, ausser direkt, durch mindestens je zwei andere Kohlenstoffatome verbunden, und zwar auf viererlei Art: 1, 4, 3, 2; 1, 4, 5, 2; 1, 6, 5, 2; 1, 6, 3, 2. Bei (1, 4) wird aber die indirekte Verbindung gleichfalls durch wenigstens zwei andere Kohlenstoffatome hergestellt, und zwar wiederum auf vier verschiedenen Wegen: 1, 2, 3, 4; 1, 2, 5, 4; 1, 6, 5, 4; 1, 6, 3, 4.

Auch noch indirekter ist die Bindung von 1, 2 und 1, 4 völlig gleich, da beide auf viererlei Art auch durch je 4 Kohlenstoffatome verbunden sind, nämlich: 1, 2 durch 1, 6, 5, 4, 3, 2; 1, 6, 3, 4, 5, 2; 1, 4, 5, 6, 3, 2; 1, 4, 3, 6, 5, 2; und 1, 4 durch 1, 2, 3, 6, 5, 4; 1, 2, 5, 6, 3, 4; 1, 6, 3, 2, 5, 4; 1, 6, 5, 2, 3, 4.

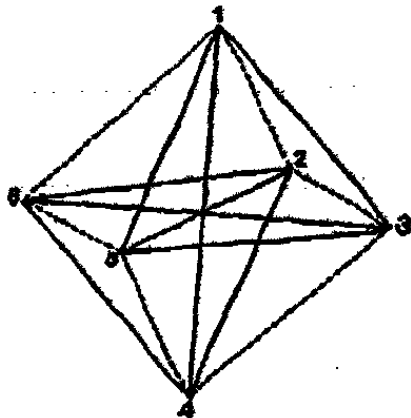
Die Verschiedenheit der Stellung (1, 2) und (1, 4), welche in der Figur einen geometrischen Ausdruck findet, muss also in etwas anderem

ihre chemische Begründung haben als in der gegenseitigen Bindung der betreffenden Kohlenstoffatome, und Claus findet dieselbe in der Annahme, dass es im Benzol zweierlei verschiedenartige, unter einander nicht gleichwerthige Kohlenstoffbindungen giebt: gewöhnliche und »centrales«.

Mir scheint diese Auffassung von Claus bedeutet nichts anderes, als eine Einführung räumlicher Vorstellungen. Wenn zwischen den Stellungen (1, 2) und (1, 4) kein Unterschied in der Atomverkettung vorhanden ist, so kann er nur in dem geometrischen Verhältniss der betreffenden Atome beruhen, gleichgültig, ob man die sechs Kohlenstoffatome des Benzolmoleküls in die Ecken eines Sechsecks oder in eine andere Figur gruppirt. Damit wäre aber eine ganz neue Definition der chemischen Constitution in die Wissenschaft eingeführt. Die Constitution einer chemischen Verbindung würde nicht nur, wie man bisher allgemein annimmt, von der gegenseitigen Bindung der in ihrem Moleküle enthaltenen Atome abhängen, sondern auch von deren räumlicher Vertheilung. Ich glaube kaum, dass die Fachgenossen sich mit einer solchen, wie mir scheint willkürlichen Annahme einverstanden erklären werden. Gerade darin, dass sie räumliche Vorstellungen nicht bedingt, scheint mir die Prismenformel der Diagonalformel von Claus ganz bedeutend überlegen zu sein¹⁾.

Dass die Diagonalformel, ebenso wie die alte Kekulé'sche Formel, die Additionsprodukte der aromatischen Verbindungen etwas eleganter erklärt als die Prismenformel, mag gerne zugegeben werden. Es giebt

¹⁾ Wollte man sich doch eine räumliche Vorstellung von dem Benzolmolekül bilden, so läge es wohl am nächsten, die sechs Kohlenstoffatome in die Ecken eines regulären Octaëders zu verlegen. Die Bindungen fänden dann theils zwischen solchen Kohlenstoffatomen statt, welche geometrisch durch Kanten, theils zwischen solchen, die durch die Axen des Oktaëders mit einander verbunden sind. Zieht man diejenigen Kanten resp. Axen, welche wirklich vorhandenen Kohlenstoffbindungen entsprechen, aus, während diejenigen, welche keinen Bindungen entsprechen, punktirt werden, so findet die durch das Prisma dargestellte Atomverkettung ihren Ausdruck in dem folgenden Schema:



aber Beispiele, welche zeigen, dass die Eleganz einer Betrachtungsweise sich nicht immer mit der Wahrheit deckt.

Wenn dagegen Claus der Prismenformel den Vorwurf macht, dass sie die in der Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatome nicht in direkte Verbindung bringt, und der Ansicht ist, dies sei mit der für die Orthoreihe charakteristischen Neigung zur inneren Anhydridbildung nicht gut vereinbar, so dürfte es wohl genügen, auf die Verwirrung hinzuweisen, welche eine ähnliche Betrachtungsweise für das Chinon seiner Zeit in den Ansichten über die Constitution der Benzolderivate verursacht hat, um diesen Einwand auf sein richtiges Maass zurückzuführen. — Ebenso wenig scheint mir die Bemerkung stichhaltig, dass die Diagonalformel der Prismenformel vorzuziehen sei, weil bei ersterer die in Ortho- und Parastellung befindlichen Kohlenstoffatome direct mit einander verbunden sind, also eine gewisse Analogie zeigen, während bei der Prismenformel die Orthostellung allein steht, die Para- und Metastellung aber ähnliche Bindungsweise haben. Angeblich soll das thatsächliche Verhalten der Benzolderivate aber mehr für eine Analogie der Ortho- und Parastellung sprechen. Ich glaube, dass solche Analogien überhaupt nicht erkennbar sind, vielmehr jede der drei Reihen ihre specifischen Eigenthümlichkeiten besitzt.

Was nun die Argumente anbetrifft, welche sich auf die Construction der Naphtalinformel stützen, so scheint mir die Ableitung der Naphtalinformel aus dem Prisma keineswegs so künstlich wie Claus es andeutet. Die Formel



welche ich in meinem Lehrbuch (S. 100) aufgestellt habe, erscheint complicirter als sie wirklich ist, weil man eben genöthigt ist, die Struktur eines so complicirten Moleküls, dessen Atome doch sicherlich nicht in einer Ebene angeordnet sind, auf der Ebene des Papiers zur Anschauung zu bringen¹⁾.

¹⁾ Legt man für das Benzol die in der früheren Anmerkung gegebene körperliche Vorstellung zu Grunde, so erklärt sich die Zusammenlagerung zweier Benzolkern zu einem Naphtalinmolekül noch besser als bei der prismatischen Darstellung: Die beiden Oktaëder würden sich so zusammenlegen, dass z. B. die Kante 1. 2 (welche der Orthostellung, also keiner Atombindung entspricht) gemeinsam ist.

Auch die übrigen Ausführungen von Claus scheinen mir nicht beweisend. Die von ihm vertretene Formel führt zu der Annahme eines unsymmetrischen Baues des Naphtalinmoleküls, und nach Claus liegen eine Anzahl von Thatsachen vor, die eine solche »mehr als wahrscheinlich machen«. Ich will mich hier nicht auf eine ausführliche Kritik dieser Ansicht einlassen, nur darauf möchte ich hinweisen, dass eine unsymmetrische Naphtalinformel 4 isomere Monoderivate erwarten lässt, während doch die Zahl der thatsächlich bestehenden nur 2 ist. Zwar spricht Wreden¹⁾ von der Existenz dreier Monochlornaphtaline; es darf aber wohl angenommen werden, dass das dritte Chlornaphtalin, welches unter den zahlreichen Substitutionsprodukten meines Wissens die einzige Verbindung dieser Art wäre, bei näherer Untersuchung denselben Weg gehen würde, wie das zweite Pentachlorbenzol.

Wenn ich daher auch dem Scharfsinn meine Anerkennung zollen muss, mit welchem Claus die bisher für die symmetrische Struktur des Naphtalinmoleküls geltend gemachten Argumente entkräftet, so glaube ich doch, dass kein genügender Grund vorhanden ist, um von der gewohnten Naphtalinformel abzugehen. Ja das chemische Verhalten des Naphtalins spricht nach meiner Ansicht deutlich gegen die Annahme von Claus und Wreden. Moleküle wie das des Benzols und Naphtalins, welche durch einen so ausserordentlichen Grad von Beständigkeit ausgezeichnet sind, stellen gewiss ganz besonders stabile Gleichgewichtslagen der Atome dar, und diese werden wohl mit grösserer Wahrscheinlichkeit durch einen symmetrischen, als durch einen unsymmetrischen Bau bedingt sein. Man könnte gegen diese Auffassung vielleicht die Phtaleine anführen, welche man auch zuerst für symmetrisch hielt, und die es doch nicht waren. Aber sind die Phtaleine in ihrer Beständigkeit entfernt mit dem Benzol und Naphtalin zu vergleichen? Und bekunden sie nicht gerade durch die Leichtigkeit, mit welcher sie in Anthrachinonderivate übergehen, ein Bestreben, die unsymmetrische Struktur mit einer mehr symmetrischen zu vertauschen?

Ich bin daher nach wie vor der Meinung, dass — solange man nicht überhaupt den Boden der heutigen Strukturlehre verlassen will — nur zwei Formeln für das Benzol in Betracht kommen können: das alte Kekulé'sche Schema und die Prismenformel. Die merkwürdige Entdeckung von Barth dürfte die Chemiker jetzt im allgemeinen geneigt machen, die Prismenformel zu bevorzugen. Es mag dahingestellt bleiben, ob man der einen Thatsache eine so grosse Tragweite zuge-

¹⁾ Diese Berichte IX, 591. Wreden hat daselbst schon die Ansicht ausgesprochen, dass das Naphtalinmolekül unsymmetrisch sei, und führt die Existenz von drei isomeren Monochlornaphtalinen als Stütze dieser Ansicht an.

stehen will. Die übrigen Argumente aber, welche in jüngster Zeit zu Gunsten beider Formeln geltend gemacht worden sind, besonders die physikalischen und thermochemischen Verhältnisse der Benzolderivate scheinen mir, wie ich in meinem Lehrbuche eingehend erörtert habe, für eine definitive Entscheidung bis jetzt nicht ausreichend.

Chur, 6. Juli 1882.

362. B. Tollens: Ueber ammon-alkalische Silberlösung als Reagens auf Formaldehyd.

(Eingegangen am 15. August.)

Gleichzeitig mit meiner Mittheilung über ammon-alkalische Silberlösung¹⁾ ist von E. Salkowski²⁾ eine Bemerkung erschienen, in welcher dieser Gelehrte darauf hinweist, dass nach seinen früher publicirten Beobachtungen³⁾ der Rohrzucker in der Wärme in einer mit Ammoniak und Natron versetzten Silberlösung einen Spiegel hervorruft, und in welcher zugleich darauf hingewiesen wird, dass sich in den Versuchen des Autors zweimal Explosion, veranlasst durch die Bildung von Berthollet's Knallsilber, gezeigt hat, sowie dass es auch bei Aufbewahrung meiner ammon-alkalischen Silberlösung leicht zur Bildung von Knallsilber kommen möchte.

Hierzu beeile ich mich, zu bemerken, dass, wenn die Silberlösung so hergestellt und angewandt wird, wie ich angegeben habe, die Bildung von Knallsilber nicht stattfindet, oder (vorsichtiger ausgedrückt) dass ich dies bis jetzt nicht bemerkt habe, denn bei keiner einzigen Reaktion habe ich Explosion u. s. w. beobachtet. Vorschriftsmässig aufbewahrt, d. h. »in einer Stöpselflasche, im Dunkeln«, bildete die Lösung zwar, wie von mir angegeben, einen Absatz, dieser ist aber, wie ich mich davon überzeugt habe, so gut wie reines Silber und keineswegs explosiv gewesen, denn die grössere Menge des Absatzes in meiner Vorrathsflasche gab nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° beim Erhitzen völlig ruhig und ohne die mindeste Verpuffung folgende Zahlen:

0.3175 g gaben 0.3159 g oder 99.5 pCt. geglähtes Silber.

Lässt man jedoch die ammon-alkalische Silberlösung an der Luft in einer Schale verdunsten, so bildet sich eine schwärzliche Haut an der Oberfläche und ein dunkler Absatz am Boden, und in diesen

¹⁾ Diese Berichte XV, 1629.

²⁾ Diese Berichte XV, 1738.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 4, S. 133.

Produkten ist in der That Knallsilber enthalten, denn, wenn man etwas der Haut mit einem Spatel abnimmt, auf Fließpapier bringt und einer Flamme nähert, oder wenn man Haut und Niederschlag vorsichtig abfiltrirt, auswäscht und trocknet, explodirt beim Erhitzen, beim Drücken mit einem Glasstabe auf Stein, oder auch bei bloßem Herausnehmen des Filters die trockne und auch zuweilen die feuchte Masse mit Knacken oder geringem Knall, und es bleibt ein metallisch aussehender Rückstand auf dem durchschlagenen Papier.

Nach dem oben mitgetheilten ist also bei den Verhältnissen des Reagens, wie ich sie angegeben, und bei guter Aufbewahrung keine Gefahr, da jedoch bei fahrlässiger oder auch vielleicht bei sehr langer Aufbewahrung sich Knallsilber haltende Massen bilden können, so ist immerhin Vorsicht am Platze.

Jedenfalls muss entschieden darauf hingewiesen werden, dass man nicht Silberlösung, Ammoniak und Natron *ad libitum* anwenden darf, sondern dass man eine bestimmte Vorschrift befolgen muss und ferner thut man gut, nur geringe Mengen der Silberlösung zu bereiten und sie vor Verdunstung zu schützen¹⁾.

Völlig sicher stellt man sich, wenn man die Componenten der Lösung für sich bewahrt und sie erst von dem Gebrauch im betreffenden Verhältniss (s. u.) mischt, wie man ja auch Fehling'sche Lösung am besten in 2 getrennten Theilen bewahrt²⁾.

Die nach meiner Vorschrift bereitete Silberlösung leistet das wünschenswerthe in Betreff des qualitativen Nachweises der reduzierenden Stoffe; in Betreff der Anwendung zu quantitativer Bestimmung von Aldehyden (respektive Zucker u. s. w.) möchte ich folgende zwar noch nicht definitive, aber doch im allgemeinen befriedigende Resultate, welche ich mit Trimethylenoxyd erhielt, geben.

Ich habe gesehen, dass die Reaktion auf die von mir vermuthete Weise vor sich geht, d. h. dass auf 1 Molekül Formaldehyd 2 Atome Silber (und also auf 1 Molekül Trimethylenoxyd 6 Atome Silber) abgeschieden werden, dass jedoch noch zuweilen Unregelmässigkeiten

¹⁾ Eine Flüssigkeit, welche nach den allerdings dürftigen Angaben der Litteratur über Knallsilber genügt sein könnte, Knallsilber beim Verdunsten zu geben, ist die Liebig'sche ammon-alkalische Glasversilberungsflüssigkeit, welche durch Milchsucker oder Invertzucker reducirt wird (Ann. Chem. Pharm. 98, 132. Suppl. 5, 257), doch erwähnt Liebig nichts darauf sich beziehendes, ebensowenig ist in dem Collectivartikel über Silberspiegel von E. Kopp (Répert. de Chimie appl. I (1858), S. 317 eine derartige Angabe.

²⁾ S. z. B. Rodewald und Tollens, diese Berichte XI, 2077.

eintreten, welche, wie ich hoffe, zu vermeiden sein werden. Zuerst erhielt ich wenig stimmende Zahlen, denn die früher beschriebene Lösung gab Silbermengen, welche nach obiger Rechnung respektive 22.54 bis im besten Falle 88.57 pCt. Formaldehyd entsprechen, und zwar am wenigsten, wenn das verwandte Trimethylenoxyd¹⁾ in Ammoniak gelöst und dann mit Silberreagens versetzt worden war.

Diese mangelhaften Zahlen führten mich dazu, den Ammoniakzusatz auf das geringste Maass zu reduciren, indem ich von Lösungen von 1 Theil Silbernitrat in 10 Theilen Wasser und 1 Theil Aetznatron in 10 Theilen Wasser gleiche Gewichte mischte und Ammoniak tropfenweise zusetzte, bis das Silberoxyd gelöst war²⁾.

Die eben genannte Lösung habe ich zum Theil fertig bewahrt, zum Theil dagegen nur die Componenten bewahrt und also unmittelbar vor dem Gebrauch Silberlösung, Natron und Ammoniak gemischt (s. o.).

Mit dieser Silberlösung erhielt ich Silbermengen, welche zum Theil gut auf das angewandte Trimethylenoxyd passen, denn sie entsprachen resp. 101.54, 101.46, 100.65, 87.16, 100.10 pCt. Formaldehyd.

Das reducirte Silber ist in sämmtlichen bis jetzt von mir überhaupt ausgeführten quantitativen Versuchen, ohne die leiseste Spur von Verpuffung oder Bewegung zu zeigen, beim Glühen ganz ruhig gesintert, indem es seine Farbe aus grau in weiss umwandelte.

¹⁾ Das zu diesen Bestimmungen angewandte Trimethylenoxyd habe ich aus dem früher u. A. zur Dampfdichtebestimmung benutzten Produkte durch Sublimation in zugeschmolzenen Röhren besonderer Form erhalten. Hierbei packt man die Röhren mittelst Asbest so in die eisernen Röhren des Erhitzungsapparates, dass der Inhalt (je 1 g Trimethylenoxyd) sich innerhalb, das leere Ende der Röhre dagegen ausserhalb befindet, und erhitzt den Apparat langsam auf 180—185°. Die Röhren zeigen nach dem Erkalten keinen Druck, und das sublimirte Trimethylenoxyd löst sich ziemlich leicht vom Glase, wenn man die erkalteten Röhren einmal durch eine Flamme gezogen hat. Als Sublimationsrückstand blieben 1—2 pCt. einer weiss-grauen Masse.

Zu den Analysen wurde das sublimirte Oxymethylen vorher über Schwefelsäure getrocknet, wobei es sein Gewicht, wenn auch recht langsam, doch stetig vermindert.

²⁾ Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, bei quantitativen Aldehydbestimmungen das Ammoniak ganz zu vermeiden, möchte jedoch noch nichts näheres darüber mittheilen.

389. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber die Einwirkung naschrenden Wasserstoffs auf das Pyrrol.

[Vorkläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Juli; vorl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da, wie bekannt, die Mineralsäuren verharzend auf das Pyrrol einwirken, so haben wir als Reduktionsmittel Essigsäure und Zinkstaub angewendet.

Wir erwärnten in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben eine Lösung von Pyrrol in überschüssiger Essigsäure von der Dichte 1.06 während mehrerer Tage mit Zinkstaub. Die Flüssigkeit nimmt beim Erkalten eine grüne Farbe an und erstarrt alsdann zu einem Krystallbrei. Um die Masse von unangegriffenem Pyrrol zu befreien, löst man sie in Wasser und destillirt im Wasserdampfstrom.

Das Reduktionsprodukt ist eine starke Base, welche in der Lösung als essigsaures Salz enthalten ist. Ehe man sie in Freiheit setzt, ist es von Vortheil, die Lösung von der grossen Menge Zink zu befreien, welche sie enthält. Man füllt dasselbe nach genügender Verdünnung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und engt das Filtrat unter Zusatz von concentrirter Salzsäure ein, um die Base an eine stärkere Säure zu binden und gleichzeitig die letzten Spuren vorhandenen Pyrrols zu verharzen.

Die auf ein kleines Volumen eingeeengte Lösung wird mit Aetzkali im Ueberschuss versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt. Die Base bleibt im Wasser gelöst, man versetzt mit Chlorwasserstoffsäure und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockene. Der krystallinische Rückstand wird mit wenig Salzsäure zum Sieden erhitzt, um so die letzten Spuren von Pyrrol vollständig zu zerstören. Man verdampft die Säure, nimmt mit Wasser auf und versetzt mit einem starken Ueberschuss festen Aetzkalis, bis sich die Base in Form eines auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeles abscheidet. Man destillirt von neuem mit Wasserdämpfen, indem man die ersten Portionen des Destillates besonders auffängt, in welchen der grösste Theil der Base enthalten ist und aus welchen man sie mit festem Aetzkali abscheidet. Das auf diese Weise erhaltene Oel wird sorgfältig mit frisch geschmolzenem Aetzkali getrocknet und destillirt. Fast die ganze Menge geht bei einem Druck von 760.5 mm bei 90—91° über (Quecksilberfaden im Dampfe).

Die Base ist eine farblose Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion und ammoniakalischem Geruch, ausserordentlich löslich in Wasser, von dem es überaus schwer vollständig zu trennen ist. Sie

zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und bildet in Berührung mit derselben weisse Nebel.

Wir haben bisher nur das Platindoppelsalz analysirt, da es uns nicht gelang, die freie Base vollständig zu trocknen. Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man eine Lösung des salzsauren Salzes, welches an der Luft zerfliesst, mit Platinchlorid versetzt. Es bildet einen Niederschlag von gelben Blättchen, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind. In heissem Wasser lösen sie sich leicht; aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten dicke, krystallwasserfreie Krystalle von orangegelber Farbe aus.

Die Analysen des Platindoppelsalzes führen für die freie Base zur Formel C_4H_7N , d. h. zu einem zweifach hydrierten Pyrrol. Es scheint, dass sich die Imidgruppe des Pyrrols in eine Amidgruppe verwandelt, wenigstens giebt die Base mit Chloroform und Kali die Carbylaminreaktion.

Analysen des Platindoppelsalzes:

I.	0.3632 g Substanz gaben	0.1282 g Pt
II.	0.3137 » » »	0.1109 » »
III.	0.3262 » » »	0.1157 » »
IV.	0.6133 » » »	0.3921 » CO_2 und 0.1739 g H_2O
V.	0.5285 » » »	0.3428 » » » 0.1530 » »
VI.	0.5872 » » »	0.3796 » » » 0.1625 » »

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Pt	35.30	35.35	35.47	—	—	— pCt.
C	—	—	—	17.43	17.61	17.63 »
H	—	—	—	3.15	3.21	3.07 »

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $(C_4H_7NHCl)_2PtCl_4$ ¹⁾	Berechnet für $(C_4H_9NHCl)_2PtCl_4$ ¹⁾
C	17.56	17.53	17.41 pCt.
H	3.14	2.93	3.63 »
Pt	35.37	35.52	35.26 »

Wir behalten uns das Studium dieses Körpers und der übrigen, welche man auf gleiche Weise aus den Homologen des Pyrrols erhalten wird, vor.

Rom, chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Pt = 194.5.

364. G. Brügemann: Ueber die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen.

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

Entgegen der ursprünglichen Ansicht, vom regulären Systeme abgesehen, könnten verschiedene Verbindungen niemals in derselben Form krystallisiren (Hany), hatte man schon zu Ende des vorigen und zu Anfang unseres Jahrhunderts (J. N. Fuchs, 1815, vicarirende Bestandtheile) Verbindungen kennen gelernt, welche bei verschiedener Zusammensetzung nicht nur dieselbe oder eine ähnliche Krystallform haben, sondern auch zusammenkrystallisiren können. Während man aber dieses Zusammenkrystallisiren damals als eine Folge gewisser Verbindungen ansah, selbst bei Einwirkung kleiner Mengen die mit ihnen Mischkrystalle bildenden zur Annahme ihrer eigenen Krystallform zu veranlassen, folgerte E. Mitscherlich, 1819—1821, nachdem er gleiche Form und besonders Zusammenkrystallisiren (isomorphe Mischungen) nur für »Verbindungen mit gleicher Anzahl auf gleiche Art verbundener Atome« (atomistisch analog constituirte) bestätigt gefunden, ausschliesslich eben diesen komme gleiche Form zu (Isomorphie). Er fand ausserdem, ebenfalls 1821, dass eine und dieselbe Verbindung zwei Formen anzunehmen vermag (Dimorphie). F. Wöhler zeigte sodann 1832, dass zwei Verbindungen in je zwei verschiedenen, aber untereinander gleichen Formenpaaren auftreten können (Isodimorphie), worauf weiterhin nicht nur eine Vermehrung der Beispiele von Iso-, Di- und Isodi-Morphie, wie die Auffindung von trimorphen und überhaupt heteromorphen, sondern sogar Fälle von Zusammenkrystallisiren atomistisch ganz verschieden constituirter Verbindungen erfolgte¹⁾. Obwohl nun eine solche Entwicklung des Sachverhaltes mehr und mehr die Erkenntniss nahelegte, die Krystallform möchte wohl nicht einmal in einer solchen, allerdings schon weiteren Grenzen entsprechenden Abhängigkeit von der chemischen Constitution stehen, wie dies Mitscherlich und seine Nachfolger annehmen, hielt man an der Lehre von der Isomorphie doch bis heute unerschütterlich fest, indem man gegen die Lehre sprechende Erscheinungen entweder als Ausnahmen hinstellte oder aber Erklärungs- und Erweiterungsversuche vornahm, welche den Gegenstand indess nicht nur in keiner Weise förderten, sondern nach und nach immer mehr verwickelten.

¹⁾ Beispiele des Zusammenkrystallisirens atomistisch ungleich constituirter, sowohl künstlich dargestellter als natürlich vorkommender Verbindungen finden sich u. A. in Buff, Kopp und Zammer's Lehrb. d. phys. u. theor. Chem. 2. Aufl., Abthl. II, S. 150 ff. und in C. F. Naumann's Elementen der Mineralogie 10. Aufl. von F. Zirkel S. 195.

Wenn man von dem obersten Grundsätze aller Naturbetrachtung, demzufolge sämtliche Eigenschaften eines Körpers in einer gewissen Abhängigkeit von einander stehen, ausgehend, auch von vornherein zugeben muss, dass die chemischen und krystallographischen hiervon keine Ausnahme machen werden — man denke auch an P. Groth's Morphotropie — so ist andererseits diese Abhängigkeit in so nahe-
liegender Weise, wie Mitscherlich und seine Nachfolger annehmen, so viel dies auf den ersten Blick auch für sich hat, doch keineswegs nachweisbar.

Aus Nachfolgendem, sowie auf Grund der schon seit früher bekannten und eingangs angedeuteten Beobachtungen, welche zusammen-
genommen eine Verallgemeinerung der unten dargelegten Gesichtspunkte wohl rechtfertigen, ergibt sich vielmehr, dass Verbindungen jeder Art, also auch von der ungleichartigsten atomistischen Constitution, doch dieselbe Krystallform annehmen können, dergestalt, dass es — was man auch bisher mit Recht als das Hauptmerkmal gleicher, krystallographischer Natur betrachtet hat — gelingt solche Verbindungen, nach Maassgabe gleicher Verhältnisse für den Uebergang aus dem flüssigen oder gasförmigen in den festen Zustand, in veränderlichen Verhältnissen zusammenkrystallisiren¹⁾ zu lassen (Mischkrystalle). Specieller gefasst ist also nachzuweisen, dass bei der Krystallisation aus Lösungen — gleichviel ob aus gewöhnlichen Flüssigkeiten, oder aus Schmelzen, oder aus übersättigten Flüssigkeiten — das Zusammenkrystallisiren vor sich geht nach Maassgabe der Löslichkeit und gleichzeitiger Abscheidung, dass zweitens, wenn die Krystallisation erfolgt durch Erstarren von Schmelzgemischen, dasselbe vor sich geht nach Maassgabe gleicher Erstarrungstemperatur und dass drittens endlich, wenn die Krystallisation erfolgt aus dem gasförmigen Zustande, bei Sublimationen also, dasselbe vor sich geht nach Maassgabe gleicher Condensationstemperatur. Sind diese Momente aber wirklich das Bedingende, so ist in derselben Masse, vorausgesetzt natürlich, dieselbe verhalte sich, was in besonderen Fällen wohl möglich, nicht in demselben Augenblick an verschiedenen Stellen physikalisch verschieden, niemals ein gleichzeitiges aber getrenntes Krystallisiren denkbar, und in der That konnte ein solches bei besonders angestellten Versuchen auch keinmal constatirt werden. Die Neigung zum Zusammenkrystallisiren ist also vorhanden, dasselbe kann aber, wie leicht ersichtlich, unter allen Umständen nur dann erfolgen, wenn den eben entwickelten physikalischen Bedingungen genügt ist.

¹⁾ Die Grösse der specifischen Volume kommt beim Zusammenkrystallisiren in keiner Weise in Betracht.

Soweit das Thatsächliche, welches zunächst die schon früher gemachte Annahme besonderer Krystallmoleküle nicht wenig an Wahrscheinlichkeit gewinnen lässt, insofern nun eine ansehnliche Zahl der verschiedenartigsten Beispiele zeigt, dass sich die einen Krystall aufbauenden Partikel unbeachtet ihrer chemischen Natur nach eigenen Gesetzen in der mannigfaltigsten Weise vertreten können. In dieser Aequivalenz der Krystallmoleküle — will man anders eine Erklärung versuchen und überhaupt Moleküle gelten lassen — liegt auch vielleicht die eigentliche Ursache des Zusammenkrystallisirens, denn die aufgestellten physikalischen Bedingungen können nicht als die Ursache, sondern nur als ein Maassstab betrachtet werden, der es gestattet, sich mit Leichtigkeit in dem weiten Gebiete zu orientiren. Da ausserdem einerseits kein Grund vorliegt, die bisherige Annahme, denjenigen Substanzen, die einen gemischten Krystall bilden, könne unter geeigneten Umständen dieselbe Form auch im isolirten Zustande zukommen, fallen zu lassen, da andererseits die Beispiele des Zusammenkrystallisirens, den neuen Gesichtspunkten entsprechend, die grossartigste Mannigfaltigkeit voraussehen lassen, so ergibt sich im Allgemeinen, dass die Elasticität einer Verbindung, in den verschiedensten Formen aufzutreten, viel grösser ist, als man bisher vermuthen konnte und im Besonderen, mit au Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit, dass Verbindungen zu finden sein werden, welche unabhängig von ihrer chemischen Natur, unter den genannten physikalischen Bedingungen, mit gewissen anderen nach veränderlichen Verhältnissen und in den verschiedensten Formen (vermuthlich in allen Systemen, während der rein geometrische Flächenhabitus dabei in den Hintergrund treten würde) zu krystallisiren vermögen.

Aus der Zahl der bereits mit Lösungen und Schmelzen anorganischer Verbindungen vorgenommenen Versuche hebe ich als Belege nachstehend diejenigen hervor, welche in Folge ihres schönen Gelingens besonders geeignet sind, das Gesagte zu veranschaulichen und zu controliren¹⁾. Sublimationsversuche und Versuche mit übersättigten Lösungen²⁾, mit organischen, sowie mit Gemischen aus anorganischen und organischen Verbindungen haben ebenfalls zu anscheinend brauchbaren Resultaten geführt; sie sind indessen an dieser Stelle noch nicht erwähnt, weil sie auf ihre Gültigkeit, wegen der bei ihnen durchgängig

¹⁾ Vergl. hierzu meine ebenfalls in diesem Hefte enthaltene Mittheilung: »Krystallisationsversuche, als Beispiele für Berthollet's Lehre von der Verwandtschaft«.

²⁾ Uebersättigte Lösungen verschiedener Körper lassen sich, wenigstens oft, mischen ohne zu erstarren, obgleich ein Theil der gelösten Masse meist dabei zur Abscheidung gelangt; die so erhaltenen Flüssigkeiten besitzen noch die Fähigkeit des plötzlichen Festwerdens.

viel weniger gut ausgefallenen Krystallisation, noch schärfer geprüft werden müssen; sie lassen die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen schon durchblicken, ohne sie indessen direkt zu beweisen.

Die Combinationen sind folgende:

Kupfervitriol ($\text{CuSO}_4 + 5\text{aq}$) und zweifach-chromsaures Kali ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
 Kupfervitriol » und Kobaltchlorür ($\text{CoCl}_2 + 6\text{aq}$)
 Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{aq}$) und chloresaures Kali (KClO_3).

Ausserdem wurde chloresaures Kali (etwa 30 g) während kurzer Zeit für sich im Platintiegel so geschmolzen, dass schon eine gewisse Zersetzung eintrat; nach dem Erkalten enthielt die einheitlich krystallisirte Schmelze alsdann KClO_4 , KCl nebst Zwischenstufen und zeigt eine weit schönere Krystallisation, als das reine, vorher geschmolzene Salz.

Es sei noch bemerkt, dass Nickelsulfat und Kupfervitriol — auch nach früherer Auffassung isomorph — ebenfalls zusammenkrystallisiren¹⁾, dagegen Nickelsulfat und zweifach-chromsaures Kali, sowie Kobaltchlorür und zweifach-chromsaures Kali nicht, vielmehr, was hier deutlich wahrnehmbar, in Folge verschiedener Löslichkeit und Abscheidungszeit nach einander anschliessen.

Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise: Die Lösungen wurden stets kalt gesättigt, sowie in Portionen von 25 bis 100 ccm der freiwilligen Verdampfung²⁾ überlassen; das weitere Verfahren war so, dass entweder von einer und derselben, nach gleichen Volumen gemischten Lösung Fraktionen entnommen wurden, welche die allmählich vor sich gehende Entwicklung des Vorganges kenntlich machten; oder so, dass von Anfang an Mischungen nach verschiedenen Verhältnissen angesetzt und beobachtet wurden, oder drittens endlich so, dass auf die Krystalle der einen die kaltgesättigte Lösung der anderen aufgegossen wurde, nachdem diese zuvor mit der jene Krystalle bildenden anderen Verbindung ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt worden waren. Alle drei Wege führen, wie ohne weiteres einzusehen, im Wesentlichen zum selben Ziele; der letzte indessen, welcher das sogenannte Ueberwachsen betrifft, zeigt, was man früher schon bei atomistisch gleich constituirten Verbindungen beobachtet hat, dass dasselbe nur dann in ganz reiner Weise zum Ausdrücke kommen kann, wenn einmal die überstehende Lösung von der Substanz der unter ihr befindlichen Krystalle nichts aufzunehmen vermag, denn sonst entstehen sogenannte »zerfressene« Krystalle, die ihre Form in

¹⁾ Vergl. auch v. Hauer, in Groth's Zeitschr. f. Kryst. 6, 530.

²⁾ Unter dem Exsiccator wurden nur die schwer eintrocknenden kobaltchlorürhaltigen Mischungen — Kobaltchlorür ist etwas zerfliesslich — gegen den Schluss der Versuche hin angesetzt.

Folge noch unbekannter, krystallogenetischer Eigenthümlichkeiten nicht immer wieder vervollständigen können, und wenn das andere Mal die Form der übergossenen und der unter den obwaltenden Verhältnissen aus der Lösung anschliessenden Krystalle dieselbe ist, denn sonst setzen sich diese in anderer Form für sich ab.

G. Rose's Wahrnehmung, dass ein hexagonales Spaltungsstück von Kalkspath in einer kaltgesättigten Natronsalpeterlösung unter Beibehaltung seiner Form fortwachsen kann, liefert hierfür, denn der Natronsalpeter krystallisirt ebenfalls hexagonal, ein schönes Beispiel, dem ich das weitere des Ueberwachsens von asymmetrischem Kupfervitriol mit ebenfalls asymmetrischem, zweifach-chromsaurem Kali, oder vielmehr einer Mischung beider Salze hinzufüge.

Zu beachten ist übrigens bei allen Versuchen, dass die für eine Verbindung festgestellte Löslichkeitscurve durch Auflösen einer weiteren Verbindung in derselben Flüssigkeit bekanntlich meistens geändert wird, und dass man daher bei neuen Mischungen auf das Zusammenkrystallisiren nie von vornherein mit Sicherheit schliessen kann; ähnliche Verhältnisse der gegenseitigen Beeinflussung sind längst auch für geschmolzene Verbindungen nachgewiesen, und bestehen wohl auch für Sublimationen.

Auf die sich aus den angeführten Beispielen des Zusammenkrystallisirens ergebenden neuen Fälle von Isomorphie soll vorerst nicht näher eingegangen werden, da es sich zunächst vor Allem um die Sicherstellung und Verallgemeinerung des Hauptfaktums, der Möglichkeit des Zusammenkrystallisirens atomistisch ungleich constituirter Verbindungen auf Grund der entwickelten Bedingungen also, handelt, nur soviel sei darüber schon bemerkt, dass die erhaltenen Krystalle, was man auch früher schon an isomorphen Mischungen atomistisch gleich constituirter Verbindungen gefunden hat, in Bezug auf Grösse und gute Entwicklung theils die Componenten übertreffen, theils hinter denselben zurückbleiben, und dass sie durchschnittlich von einfacherem Habitus als diese sind¹⁾.

Die Versuche wurden absichtlich fast durchgängig mit gefärbten Verbindungen angestellt; dieselben lieferten Krystalle, welche in Folge ihrer mannigfaltigen, oft in verschiedenen Regionen desselben Exemplars deutlich wechselnden Färbungen, schon durch den Augenschein sofort zeigten, dass dabei von chemischer Bindung keine Rede sein kann²⁾.

¹⁾ Versuche mit drei und mehr Salzen, bei gleicher Basis oder Säure, sind übrigens ebenfalls schon eingeleitet.

²⁾ Auch für den Fall eintretender Wechselersetzungen bleiben die Resultate beweisend; denn es ist hierfür offenbar gleichgültig, ob beispielsweise Chlorkobalt und Kupfersulfat oder Kobaltsulfat und Chlorkupfer die Krystalle bilden.

Die beobachteten Farbtöne waren in der That vielfach von so bunter Verschiedenheit, dass es gerechtfertigt ist, entsprechend und als Stütze der Berthollet'schen Ansicht, der zufolge eine Lösung, in welche zwei Salze mit verschiedenen Basen und Säuren eingetragen werden, in Wirklichkeit eine allen Zusammenstellungen der Basen und Säuren entsprechende Menge von Salzen enthält, anzunehmen, auch Krystalle, die in solchen Lösungen als Mischkrystalle entstehen, könnten in sich eine entsprechende Zahl von Salzen vereinigen. Bei den Mischungen von Kupfervitriol und zweifach-chromsaurem Kali fanden sich z. B. Färbungen und Zusammensetzungen, welche diesen Schluss bestätigt haben¹⁾.

Trotz solcher durch sich selbst zeugender Farbenercheinungen wurden doch auch, und zumal bei den weissen Mischungen, qualitative Analysen vorgenommen, die aber in jedem Falle nur dann als beweisend anerkannt wurden, wenn die betreffenden Bestandtheile nach sorgfältiger Entfernung der Mutterlauge, und nachdem das Mikroskop gezeigt hatte, dass homogene Objekte vorlagen, in beträchtlicher Menge gefunden wurden.

Bei der in der Folge vorzunehmenden Untersuchung, in welchem Verhältniss die Eigenschaften der Mischkrystalle zu denen der Componenten stehen, werden selbstverständlich genaue quantitative Analysen vorzunehmen sein; für die Feststellung der Grundzüge aber, deren Inbegriff man im Gegensatz zu der nunmehr wohl unhaltbar gewordenen Lehre von der Isomorphie, kurz als die Lehre von der Heteromorphie bezeichnen kann, waren quantitative Analysen nicht erforderlich. Bei der Leichtigkeit, mit der demnach der Sachverhalt festzustellen war und bei der im Grunde genommen sehr nahe liegenden Natur desselben, kam es mir, mich der von J. R. Mayer einst über die erste Veröffentlichung seines mechanischen Aequivalentes der Wärme gesprochenen Worte bedienend, darauf an, »das Entdeckte gegen Eventualitäten sicher zu stellen«. Weitere schon angedeutete Fragen und Antworten werden sich daraus nunmehr auf Grund klar vorgezeichneter Versuche von selbst ergeben.

Soviel darf aber schon jetzt gesagt werden, dass die mitgetheilten Ergebnisse von allgemeinem Interesse und von einer gewissen Tragweite betreffs der Erweiterung der Krystallographie und der einheitlicheren Auffassung der Krystallisation sind, dass dem Begriffe der Isomorphie von nun an nur noch eine formale Bedeutung zukommt, dass man das Auftreten eines Körpers in einheitlicher Krystallform nicht mehr ohne weiteres als Kriterium für seine chemische Individualität betrachten darf, dass ferner dem entsprechend die Angaben,

¹⁾ Vergl. hierzu die folgende Mittheilung: »Krystallisationsversuche, als Beispiele zu Berthollet's Lehre von der Verwandtschaft«.

namentlich auch im Gebiete der organischen Chemie, ein Körper lasse sich durch Umkrystallisiren oder wiederholte Sublimation nicht reinigen, oft auf Zusammenkrystallisiren zurückführbar sein werden, dass die Isomorphie nicht einmal mehr als äusseres Classificationsmittel brauchbar ist, und dass dieselbe endlich vor Allem bei der Ermittlung der Atomgewichte auch nicht einmal mehr als bestätigend anerkannt werden kann.

Der Grund, weshalb eine so einfache Beziehung, wie die aufgefunden, so lange verborgen bleiben konnte, mag abgesehen davon, dass die einfachsten Dinge oft am spätesten gefunden werden, darin bestehen, dass atomistisch analog constituirte Verbindungen meistens oder vielfach den oben aufgestellten Bedingungen genügen, und dass man durch diesen Umstand verleitet, es unterliess, die Frage umzukehren und das Zusammenkrystallisiren auf Grund der oben betrachteten Uebergangsverhältnisse aus dem flüssigen und gasförmigen in den festen Zustand zu prüfen, trotzdem man, wie eingangs erwähnt, entsprechende Fälle bereits in der Hand hatte und trotzdem es längst bekannt ist, dass die Trennung von Verbindungen durch Umkrystallisiren und Resublimiren ganz wie bei der Fällung und wiederholten Fällung nur bei verschiedener Löslichkeit, beziehungsweise Flüchtigkeit gelingt. Ich selbst bin, obwohl die sich stets mehrenden Beispiele von Heteromorphie in Verbindung mit den bereits bekannten des Zusammenkrystallisirens atomistisch ungleich constituirter Verbindungen längst Zweifel über die Richtigkeit der Lehre von der Isomorphie in mir erregt hatten, nicht durch direkt dahin zielende Versuche, sondern durch einige bei Schmelzungen anorganischer Verbindungen schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtungen zu den mitgetheilten Studien veranlasst worden. Bei der bis zu einem gewissen Grade durchgeführten Zersetzung (Schmelzung) von kohlensaurem Baryt in hoher Temperatur (vergl. Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 284), resultirten nämlich theilweise einheitliche Krystalle, die nur aus einem Gemenge von BaO, unzersetztem Salze und Zwischenstufen bestehen konnten. Analoge Ergebnisse lieferten, bei daraufhin absichtlich unvollständig durchgeführter Zersetzung, später Schmelzungen von salpetersaurem, sowie jodsaurem Baryt, von schwefelsaurem Kalk, von schwefelsaurer Magnesia und zumal von dem schon als Beleg aufgeführten chlorsauren Kali.

Alles in Allem sind also, dem Mitgetheilten zufolge, physikalische Momente und nicht, wie man bisher annahm, die chemische Zusammensetzung für die Art der Krystallisation in erster Linie bedingend.

Wiesbaden, 17. Juli 1882, phys.-chem. Priv.-Labor. d. Verf.

365. G. Brügelmann: Krystallisations-Versuche, als Beispiele für Berthollet's Lehre von der Verwandtschaft.

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

Bei der bekanntlich bestehenden Schwierigkeit, den von Berthollet aufgestellten Satz, eine Flüssigkeit, in welche zwei Salze eingetragen würden, enthalte für den Fall des Ausbleibens einer Abscheidung, in Wirklichkeit deren vier, experimentell zu prüfen, dürften nachstehende Beispiele, welche die Möglichkeit einer solchen Vertheilung der Basen und Säuren direkt beweisen, von einigem Interesse sein:

1. Gleiche Volumina kaltgesättigter Kobaltchlorür- ($\text{CoCl}_2 + 6 \text{ aq.}$) und Nickelsulfat- ($\text{NiSO}_4 + 7 \text{ aq.}$) Lösung (Gesamtvolumen 30 ccm) wurden gemischt und der freiwilligen Verdampfung überlassen; die erhaltenen Krystalle enthielten beide Metalle, aber nur gebunden an Schwefelsäure; die beiden Sulfate müssen sich also aus einer durch Umsetzung der ursprünglich vorhanden gewesenen Salze gemäss der Ansicht Berthollet's geänderten Lösung abgeschieden haben¹⁾. Dieser Versuch gelingt am besten.

2. Bei einem analog durchgeführten Versuche mit Kupfervitriol und Kobaltchlorür (Gesamtvolumen 30 ccm) schieden sich als erste Fraktion fast weinrothe, grosse Krystalle aus, welche in der Hauptsache aus den Sulfaten der beiden vorhandenen Metalle bestanden, doch waren die Chloride in beträchtlicher Menge beigemischt (isomorphe Mischung atomistisch ungleich constituirter Verbindungen). Also auch hier bestätigt sich Berthollet's Ansicht. — Die Durchführung des Versuches steht bevor.

3. Als letztes Beispiel sei ein ebenfalls in analoger Weise vorgenommener Versuch mit Kupfervitriol und zweifach-chromsaurem Kali ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) vom Gesamtvolumen 100 ccm angeführt: Es schieden sich zunächst hauptsächlich hellgrüne Krystalle ab, die beide Metalle vorherrschend an Schwefelsäure gebunden enthielten; weiter entstanden Objekte verschiedener Abstufungen von gelbgrün, grün und blaugrün; zum Schlusse hinterblieb eine dunkelbraune, zerfliessliche Masse, welche unter dem Exsiccator krystallinisch erstarrte und sich in der Hauptsache als aus beiden Metallen bestehend, vorherrschend gebunden an Chromsäure erwies. Die Krystallisationen können also wiederum nur aus einer vier Salze enthaltenden Lösung hervorgegangen sein; auch

¹⁾ Ob weiter die reinen Chloride oder isomorphe Mischungen aus diesen und den Sulfaten resultiren, soll noch ermittelt werden; vergleiche hierzu die vorhergehende Abhandlung »über die Krystallisation«.

liefern sie wieder ein Beispiel isomorpher Mischung atomistisch ungleich constituirter Verbindungen.

Der vorstehend eingeschlagene Weg ist ohne Zweifel geeignet, weitere ausschlaggebende Versuche über Berthollet's Lehre zu liefern.

Wiesbaden, 17. Juli 1882, phys.-chem. Priv.-Labor. d. Verf.

366. Hugo Schiff: Methylarbutin.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Zum Vergleich mit dem von Michael¹⁾ aus Methylhydrochinon und Acetoehlorhydrose dargestellten Methylarbutin wurde nun diese Verbindung nach einem im vorigen Jahre von mir angegebenen Verfahren dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine Lösung von Arbutin in methylalkoholischem Kali. Die berechneten Mengen von geschmolzenem Kalihydrat und von Jodmethyl wurden jedes für sich in Methylalkohol zu gleichen Volumen gelöst und allmählig gleiche Volume dieser Lösungen zu dem in wenig Methylalkohol gelösten Arbutin gefügt. Das die Mischung enthaltende Gefäss war an einem Rückflusskühler befestigt. Nach jedesmaligem Zusatz liess man einige Zeit kochen. Die Reaktion verläuft sehr glatt, vollständig und ohne Bildung von Nebenprodukten und bei Anwendung eines geringen Ueberschusses an Jodmethyl hat man schliesslich eine neutrale, gelbliche Lösung. Bei der Concentration scheidet sich nur ein Theil des gebildeten Jodkaliums ab. Eine Spur desselben hängt dem Methylarbutin hartnäckig an und lässt sich nur durch sehr häufiges Umkrystallisiren und Abpressen entfernen. Bei allmähligem Verdunsten der wässerigen Lösung an der Luft krystallisirt das Methylarbutin in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche mit Eisenchlorid sich nicht mehr blau färben, sich ziemlich leicht in kaltem, sehr reichlich in heissem Wasser lösen und übersättigte Lösungen von grosser Persistenz zu bilden vermögen.

Die gesammelten Mutterlaugen wurden zu Spaltungsversuchen mittelst verdünnter Schwefelsäure benutzt. Das Spaltungsprodukt giebt sich durch seine Leichtschmelzbarkeit und durch leichte und vollständige Löslichkeit in Benzol, sowie durch seinen eigenthümlichen Geruch als Methylhydrochinon zu erkennen.

In zwei Eigenschaften weicht mein durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtes Produkt von dem von Michael Dargestellten ab, im Schmelzpunkt und im Wassergehalt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2099.

Bei verschiedenen Darstellungen erhielt ich, in den verschiedenen fraktionirten Krystallisationen, Produkte, welche nach dem Entwässern übereinstimmend bei 175—176° schmolzen, während Michael für sein Präparat den Schmelzpunkt 168—169° fand. Der Schmelzpunkt 175 bis 176° erlitt bei weiterem Umkrystallisiren keine Veränderung. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze gegen 130° krystallinisch.

Es wird hierdurch höchst wahrscheinlich, dass der früher von A. Strecker und von Anderen für Arbutin beobachtete Schmelzpunkt 168—170° sowie der von mir beobachtete 165—167° bereits einem etwas Methylarbutin enthaltenden Arbutin zukommt und dass der wirkliche Schmelzpunkt des Arbutins gegen und wahrscheinlich etwas oberhalb 187.5 liegt, welchen ich früher¹⁾ für Arbutin beobachtet hatte. Andererseits hat sich meine Vermuthung, dass der bei an Methylarbutin reichen Gemengen beobachtete, erste Schmelzpunkt von 142—145° wohl demjenigen des Methylarbutins nahe liegen möge, nicht als zutreffend erwiesen. Wir haben hier ein neues Beispiel dafür, dass Gemenge einen Schmelzpunkt zeigen können, welcher weit unterhalb des Schmelzpunktes des am niedrigsten schmelzenden Antheils liegt. Ich befand mich in der Lage, dies im vorliegenden Fall direkt nachweisen zu können.

Eine Mischung von gleichen Molekülen Arbutin (Schmp. 187°) und von Methylarbutin (176°) fing bereits bei 150° zu schmelzen an; ein grosser Theil schmolz gegen 163°, der Rest oberhalb 180°. Die Masse erstarrte glasartig und das Glas wird gegen 130° krystallinisch. Nach mehrmaligem Umschmelzen erhielt ich eine gegen 162° schmelzende Mischung. — Man gelangt hierbei zu der paradox erscheinenden Thatsache, dass durch Zusatz von hoch schmelzendem Bestandtheil der Schmelzpunkt noch weiter erniedrigt werden kann. Eine Mischung von zwei Molekülen Methylarbutin mit einem Molekül Arbutin (187°) schmilzt grösstentheils gegen 142° und der Rest bei 162—164°, erstarrt glasartig, wird zwischen 110—120° wieder krystallinisch und die mehrmals umgeschmolzene Masse schmilzt schliesslich zwischen 145 und 152°. Es ist dies vollkommen das Verhalten, welches ich früher²⁾ für einige Sorten käuflichen Arbutins beobachtet habe. — Zwei in ganz gleicher Weise sich verhaltende Präparate von käuflichem Arbutin sind mir erst in letzter Zeit wieder zugekommen. Beide waren wenig gut krystallisirt; das eine enthielt 4.36 pCt., das andere 4.40 pCt. H₂O, welche Wassergehalte ebenfalls auf ein Gemenge hindeuten.

Michael hat für sein Präparat den Wassergehalt zu 3.45 pCt. gefunden, welcher für die Formel $C_{13}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ (berechnet 3.05 pCt.) einen etwas zu hohen Werth ergibt. Es würde sich hiernach für Methylarbutin bezüglich des Wassergehalts dieselbe Unregelmässigkeit ergeben,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 159.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. l. c.

wie für Arbutin, welchem man früher auch einen Wassergehalt von $\frac{1}{2}$ H₂O zuschrieb, obwohl derselbe in einigen Fällen höher gefunden wurde. Michael scheint indessen eine bereits theilweise entwässerte Verbindung analysirt zu haben. Bei drei Darstellungen ergab die lufttrockene Verbindung jedesmal einen Wassergehalt von einem Molekül. Das Trocknen geschah schliesslich bei 120—125°.

I.	1.5995	verlieren	0.0941	Wasser,	entsprechend	5.88	pCt.
II.	1.7810	»	0.1060	»	»	5.95	»
III.	1.1340	»	0.0670	»	»	5.91	»
Berechnet für	C ₁₃ H ₁₈ O ₇	+ H ₂ O	»	»	»	5.92	»

Für das Präparat I wurde bei der Elementaranalyse erhalten:

0.2411 g gaben 0.4814 g CO₂ = 54.48 pCt. C.

» » 0.1398 g H₂O = 6.44 » H.

Berechnet C₁₃H₁₈O₇.

C 54.54 pCt.

H 6.30 »

Das Methylarbutin kann aber auch wasserfrei krystallisiren. So erhielt ich es z. B. aus concentrirten Lösungen, welche viel Jodkalium enthielten. Auch aus concentrirteren und stark übersättigten reinen Lösungen scheidet sich das Methylarbutin manchmal nur äusserst langsam, im Verlauf mehrerer Tage, in kugelförmigen Aggregaten kleiner Blättchen ab, welche kein Krystallwasser enthielten. Wurden solche Präparate dann in heissem Wasser gelöst und liess man die Lösung an der Luft eindunsten, so schied sich die Verbindung wasserhaltig ab. In solcher Weise wurde das obige Präparat II gewonnen.

Wird bei 90—100° getrocknetes Methylarbutin in mit Wasserdampf gesättigte Luft unter eine Glocke gebracht, so nimmt es das Krystallwasser wieder vollständig auf. Anscheinend verhält sich auch das bei 125—130° getrocknete Präparat in gleicher Weise. Lässt man aber die die Substanz enthaltende Platinschaale, mit einem Faltenfilter lose bedeckt, an der Luft stehen, so nimmt das Gewicht rasch ab und nach 8—10 Stunden hat man wieder nahezu das Gewicht der wasserfreien Substanz. Nach dem Lösen in nicht zu wenig heissen Wassers krystallisirt aber auch in diesem Falle wieder die gewässerte Verbindung.

Methylarbutin löst sich sehr leicht und reichlich in Methylalkohol und in Weingeist, sehr wenig in Aether. Ziemlich löslich ist es beim Erwärmen in einem Gemische von drei Volumen Aether und einem Volum Alkohol. Ich habe mich dieses Gemenges bedient, um die zuletzt auskrystallisirenden Portionen theilweise vom Jodkalium zu trennen.

Das zu diesen Versuchen angewandte, käufliche Arbutin enthielt etwa 30 pCt. Methylarbutin. Da nun die Umwandlung eine vollständige war, keinerlei Nebenprodukte auftraten und namentlich auch keine Spaltung eintrat (auch die letzten Mutterlaugen waren frei von Glykose), so wurde weiter nichts als Methylarbutin erhalten. Da nun ferner bei

häufigen, fraktionirten Krystallisationen nur Produkte von gleichem Verhalten, gleichem Wassergehalt und gleichem Schmelzpunkt erhalten wurden, so gelangt man zu dem Schluss, dass das durch die Einführung von Methyl entstandene Methyларbutin mit dem bereits in dem käuflichen Arbutin enthaltenen, natürlichen Methyларbutin identisch sein muss. Dass es auch mit dem von Michael erhaltenen Produkt identisch sei, ist wahrscheinlich; da aber noch kleine, sich übrigens leicht erklärende, Differenzen vorhanden sind und da bei Ueberführung in Acetochlorhydrose und Wiedereinführung der Glykose eine Isomerisirung der Letzteren, oder ein Wechsel in dem zur Verkettung dienenden Hydroxyl doch nicht ganz unmöglich wären, so muss diese Identität erst noch bestimmter nachgewiesen werden.

Ich habe Arbutin in methylalkoholischer Lösung mit drei Molekülen Kalihydrat und der entsprechenden Menge Jodmethyl erhitzt, sowie auch reines Methyларbutin weiterhin mit Kalihydrat und Jodmethyl behandelt, ohne dass es gelungen wäre Methyl in den Glykoseantheil einzuführen. Es wurde immer nur Methyларbutin vom Schmelzpunkt 175 bis 176° erhalten.

Versuche über die Einwirkung aromatischer und zweiwerthiger Alkoholbromüre auf Arbutin sind bereits im Gange.

Florenz, Istituto superiore.

367. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Bibrombernsteinsäure aus der Diamidobernsteinsäure.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Bei der Darstellung des Bibrombernsteinsäurediäthyläthers nach Kekulé's Vorschrift¹⁾ erhält man in der Regel aus den nach dem Abscheiden dieses Aethers mit Wasser bleibenden Lösungen beim Eindampfen derselben nicht unbedeutende Mengen einer zweiten, schön krystallisirenden Verbindung, welche nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol den constanten Schmelzpunkt 275° C. (uncorr.) zeigt. — Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. H. Wagner dieses Nebenprodukt einer näheren Untersuchung unterworfen, und diese hat ergeben, dass dasselbe Nichts anderes als der saure Aethyläther der Bibrombernsteinsäure ist:

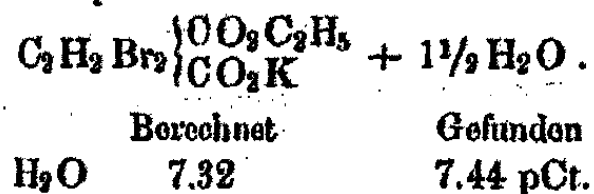
	Berechnet für $C_2H_2Br_2\{CO_2C_2H_5\}$ $\{CO_2H\}$	Gefunden	
		I.	II.
C	23.68	23.92	23.44 pCt.
H	2.63	3.16	2.62 „
Br	52.55	52.69	— „

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, 388.

Diese Aetherbibrombernsteinsäure ist in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether leicht löslich, und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 275° C.: durch Erhitzen mit der doppelten Menge, mit Salzsäuregas gesättigten Alkohols im geschlossenen Rohr auf 100° C. wird sie leicht in den Diäthyläther (Schmelzpunkt 59° C.) übergeführt.

Das Kalisalz fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Aethersäure mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilösung als weisse, voluminöse, aus feinen Nadeln bestehende Masse aus.

Es ist in Wasser leicht löslich und wird beim Eindunsten dieser Lösung in undeutlichen, farnkrautähnlich gruppirten Kryställchen erhalten: Dieselben entsprechen der Formel:



Das getrocknete Salz liess finden: K = 11.42 und 11.66 pCt. — Berechnet 11.40 pCt. K.

Das Natronsalz, auf gleiche Weise dargestellt, ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und bildet dem Kalisalz ganz ähnliche dendritenförmige Krystallmassen, die der Formel:



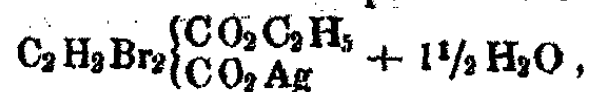
entsprechen.

	Berechnet	Gefunden	
H ₂ O	9.9	10.05	10.42 pCt.

Das entwässerte Salz lieferte 7.63 pCt., berechnet 7.60 pCt. Na.

Das Silbersalz fällt aus den Lösungen der Alkalisalze auf Zusatz von Silbersalpeter als weisser, krystallinischer Niederschlag: Es löst sich beim schnellen Aufkochen mit Wasser vorübergehend zu einer ganz klaren Lösung, die sich aber schnell durch sich abscheidendes Bromsilber trübt; und die gleiche Zersetzung erfolgt beim Erwärmen der salpetersauren Lösung des Salzes.

Die entwässerte Verbindung ergab 25.86 pCt. Ag, berechnet 26.27 pCt. Das krystallisierte Salz verlor beim Erhitzen auf 112° C. 5.97 und 6.09 pCt. Wasser. Dies entspricht der Formel:



denn diese verlangt 6.16 pCt. Krystallwasser.

Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die alkoholische Lösung der Aethersäure scheidet sich ein weisser, feinkörniger Niederschlag aus, der in Wasser leicht löslich ist und beim Eindunsten dieser Lösung in eisblumenartigen Formen hinterbleibt. Derselbe repräsentirt

jedoch nicht das Ammoniaksalz der unveränderten Aethersäure, sondern ist bibromsuccinaminsaures Ammoniak:

Demnach hat sich die Einwirkung des Ammoniaks nicht auf die Neutralisation der Säure beschränkt, sondern sich zugleich auf die Oxäthylgruppe erstreckt, diese durch Amid ersetzend; und es ist dieser Vorgang um so bemerkenswerther, als bei der Einwirkung von Ammoniak auf die neutralen Aether der Bibrombernsteinsäure die Ersetzung der Aetherbindung durch Amid unter den gleichen Umständen nicht erfolgt, und überhaupt nur schwierig vor sich geht. Ein Versuch, die Bibromsuccinaminsäure aus diesem Ammoniaksalz durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure darzustellen, lieferte nicht das gewünschte Resultat: Obgleich, um einer weitergehenden Einwirkung der Salzsäure vorzubeugen, so verfahren wurde, dass nach dem Uebergiessen der concentrirten Salzlösung mit Aether tropfenweise Salzsäure zugesetzt wurde, war dennoch nur Bibrombernsteinsäure entstanden.

Der saure Methyläther der Bibrombernsteinsäure entsteht auf gleiche Weise als Nebenprodukt bei der Darstellung des neutralen Methyläthers¹⁾: Er krystallisirt in würfelförmlichen Formen und ist nicht unzersetzt schmelzbar, sondern zersetzt sich bei ungefähr 245° C., ohne vorher zu schmelzen.

Das Natronsalz, aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz der berechneten Menge Natronalkoholat dargestellt, krystallisirt aus der concentrirten, wässrigen Lösung in langen Nadeln, welche nach der Formel:

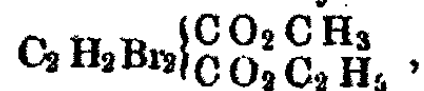


zusammengesetzt sind.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	18.8	19.2 20.4 pCt.

Das getrocknete Salz ergab 6.96 pCt. Na; berechnet 7.3 pCt.

Der Bibrombernsteinsäureäthylmethyläther,



durch mehrstündiges Erhitzen einer mit Salzsäuregas gesättigten methylalkoholischen Lösung des sauren Aethyläthers im eingeschmolzenen Rohr auf 100° C. dargestellt, bildet glasglänzende, dimensionsreiche Krystalle, welche bei 62.5° C. (uncorr.) schmelzen.

In der Erwartung, für die von Hell²⁾ aus α -Jodbuttersäure mittelst Silber erhaltene Diäthylbernsteinsäure eine bequemere Dar-

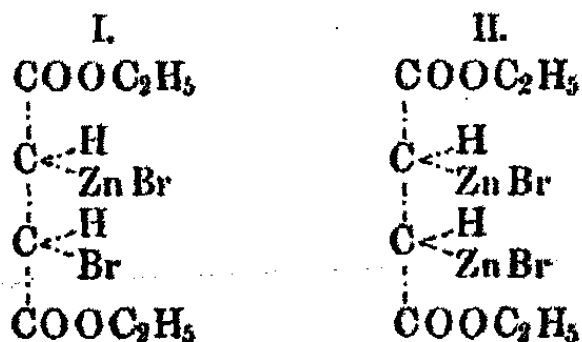
¹⁾ Für diesen fanden wir übereinstimmend mit den Angaben von Anschütz (diese Berichte XII, 2282) den Schmelzpunkt zu 61.5° (uncorr.).

²⁾ Diese Berichte VI, 31.

stellungsmethode zu finden, hatte ich schon vor mehreren Jahren Hrn. Wagner veranlasst, Bromäthyl und Natrium auf den Bibrombernsteinsäureäther in ätherischer Lösung einwirken zu lassen.

Als diese Versuche ein vollkommen negatives Resultat ergeben hatten — unter Bildung von viel Diäthyl entstehen aus dem Bibromäther, soweit er nicht unverändert bleibt, nur schmierige Massen, aus denen Nichts zur Untersuchung einladendes herauszubringen ist — hatten wir statt des Natriums Zink in Anwendung gebracht und endlich den Aether ganz ausgeschlossen. Allein auch so war die gewünschte Reaktion nicht zu erhalten, vielmehr zeigte sich, dass unter diesen Umständen das Bromäthyl ganz unangegriffen bleibt, während der Bibrombernsteinsäureäther ohne Bromabgabe in ein zinkhaltiges, dickflüssiges Oel verwandelt wird; die Untersuchung dieser Verbindung habe ich nun in Gemeinschaft mit Hrn. Tenner wieder aufgenommen.

Mischt man Bibrombernsteinsäureäther mit soviel Bromäthyl, als zur vollständigen Lösung nöthig ist, und trägt Zinkstaub oder geraspelte Zinkspähne in diese Mischung ein, so erfolgt schon in der Kälte unter starker Erhitzung eine lebhafte Reaktion: Bringt man diese durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit aufgesetztem Rückflusskühler zur Beendigung, so kann man alles Bromäthyl unverändert abdestilliren, und es hinterbleibt ein dicker, in der Regel gelb gefärbter Syrup von eigenthümlichem, penetrantem Geruch. Nach den Analysen, welche Hr. Tenner mit von verschiedenen Darstellungen herrührendem Material ausgeführt hat, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in diesem Produkt ein Gemisch von wesentlich zwei — je nach den Umständen in verschiedenen Mengenverhältnissen sich bildenden — Zinkverbindungen vorliegt, die sich einfach derart ableiten, dass sich in das Molekül des Bibrombernsteinsäureäthers zwischen Kohlenstoff und Brom einmal oder zweimal Zink eingeschoben hat, wie es die folgenden Formeln veranschaulichen:



Gefunden wurden nämlich bei verschiedenen Brom- und Zinkbestimmungen: der Bromgehalt schwankend zwischen 16 und 36 pCt., der Zinkgehalt von 12 bis zu 17 pCt. Die Formel I verlangt 16.3 pCt. Zink und 40 pCt. Brom, die Formel II dagegen 28 pCt. Zink und 34 pCt. Brom.

Wir hofften nun, durch Erhitzen dieser Zinkverbindung mit Bromäthyl im eingeschmolzenen Rohr die Einführung des Aethylrestes in den Bernsteinsäurekern unter Bildung von Bromzink durchführen zu können. Allein es gelingt das unter keinen Umständen: Erhitzt man auf Temperaturen bis zu 150° , so färbt sich die Masse dunkelbraun, hinterlässt aber bei der Destillation, nachdem so ziemlich alles Bromäthyl unverändert übergegangen ist, wieder nur den zinkhaltigen Syrup; und steigert man die Temperatur höher, so tritt allerdings Abscheidung von Bromzink ein, aber die Reaktion ist wesentlich unter Bildung von Fumarsäure verlaufen. In demselben Sinn, d. h. unter Bildung von Fumarsäure, zerfällt der Zinkobromester unter den verschiedensten Umständen: So bei der trocknen Destillation, indem die Zersetzung oberhalb 150° beginnt, und indem bei $220-225^{\circ}$ C. Fumarsäureäther unter theilweiser Zersetzung und Ausstossen von Fumarsäuredämpfen abdestillirt. — Bei der Destillation mit Wasserdämpfen wird der Fumarsäureäther direkt fast rein und wie es scheint in quantitativer Ausbeute gewonnen. Ebenso kann durch Kochen des Oeles mit Kalilauge oder mit Salzsäure die Darstellung der Fumarsäure als quantitativ bezeichnet werden, denn aus 5 g. Bibrombernsteinsäureäther wurden bei verschiedenen quantitativ ausgeführten Versuchen bis zu 1.9 g Fumarsäure (nicht weiter gereinigt) erhalten, während der Theorie nach 5 g des Bibromäthers 2.04 g Fumarsäure entsprechen.

Die in diesen Berichten XIV, S. 1816 von Hrn. Lehrfeld veröffentlichte Mittheilung über die Einwirkung von Ammoniak auf Bibrombernsteinsäure und deren Aether hat mich veranlasst, in Gemeinschaft mit Hrn. Tenner die früher von mir und Helpenstein beschriebenen Versuche¹⁾ zur Vergleichung mit den von Hrn. Lehrfeld erhaltenen, auffallenden Resultaten zu wiederholen.

Zunächst müssen wir hervorheben, dass wir alle die von Claus und Helpenstein in der citirten Abhandlung angegebenen Daten auf's Genaueste bestätigt gefunden haben, dass es sich also nur noch darum handeln konnte, die Richtigkeit der von Hrn. Lehrfeld gemachten Angaben zu prüfen. — Hr. Lehrfeld meint (l. c. 1822), die Entstehung der von ihm als Imidobernsteinsäureamidester angesprochenen Verbindung, statt des nach unseren Erfahrungen sich bildenden Diamidobernsteinsäureesters, darauf zurückführen zu sollen, dass Claus und Helpenstein einerseits bei gewöhnlicher Temperatur, er dagegen bei $60-80^{\circ}$ C. operirt habe. Wir haben dem gegenüber genau nach Lehrfeld's Angabe in eine

¹⁾ Diese Berichte XIV, 625.

Lösung von Bibrombernsteinsäureester in absolutem Alkohol getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet und das Produkt einige Zeit auf eine Temperatur von 60—80° erhitzt:

Nach dem Eindunsten der alkoholischen Flüssigkeit und dem Reinigen des Rückstandes erhielten wir nur die bei 122° schmelzenden Krystalle des Diamidobernsteinsäureesters, aus deren alkoholischer Lösung auf Zusatz von alkoholischer Natronlösung das diamidobernsteinsäure Natron ausfiel, dessen Säure genau den Schmelzpunkt 151° C. zeigte. Obwohl wir den Versuch verschiedentlich wiederholt haben, konnte keinmal ein anderes Resultat erhalten werden.

Mit dem gleichen negativen Resultat haben wir die von Hrn. Lehrfeld als von Hrn. Lindner ausgeführt beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Ammoniak auf die freie Bibrombernsteinsäure wiederholt; von der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Substanz, die dort als Diamidobernsteinsäure beschrieben ist, haben wir absolut Nichts erhalten können. Allerdings verläuft die Einwirkung des Ammoniaks auf die freie Bibrombernsteinsäure nicht in der Weise, dass leicht Diamidobernsteinsäure gebildet wird, sondern es geht unter diesen Umständen die Ersetzung des Broms nur bis zur Bildung der Bromamidobernsteinsäure, deren Ammoniaksalz beim Eindampfen der Röhreninhalte neben geringen Mengen von diamidobernsteinsäurem Ammoniak in so gut wie quantitativer Ausbeute gewonnen wird. Wenn also Hr. Lindner (l. c. p. 1819) angiebt, aus 200 g Bibrombernsteinsäure nur 4 g seiner vermeintlichen Diamidobernsteinsäure erhalten zu haben, so beweist er damit selbst, dass das von ihm untersuchte Produkt nur von einer Verunreinigung (etwa dem Glas der Einschmelzröhren?) herrühren kann, und dass er das eigentliche Produkt aus der Bibrombernsteinsäure ignoriert hat. Wie wenig die von Hrn. Lindner für seine Säure gefundenen Eigenschaften (Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether) dazu berechtigen, dieselbe als Diamidobernsteinsäure anzusprechen, wird keiner besonderen Auseinandersetzung bedürfen! Wir müssen gestehen, wir können uns die, unseren Erfahrungen so direkt widersprechenden, Resultate des Hrn. Lehrfeld nicht anders erklären, als dadurch, dass er in der That gar nicht Bibrombernsteinsäure als Ausgangsmaterial unter Händen gehabt hat; spricht dafür schon die von ihm (l. c. 1820) gemachte Angabe, dass der von ihm benutzte Aether nach dem Reinigen den Schmelzpunkt 68° gezeigt habe, so weist darauf auch die (l. c. p. 1817) beschriebene Darstellungsmethode der Bibrombernsteinsäure hin: denn darnach wurden auf 15 g Bern-

steinsäure 15g Brom und 45 g Wasser angewandt ¹⁾! In der Voraussetzung, dass diese Angabe doch wohl nur auf einem Druckfehler beruhen möge, haben wir uns in Betreff derselben in der Originalarbeit des Hrn. Lehrfeld ²⁾ Aufschluss zu verschaffen gesucht, aber dort p. 11 zur Darstellung der Bibrombernsteinsäure die folgende Vorschrift gefunden: »Je 15 g Bibrombernsteinsäure (!), 15 g Brom und 45 g Brom (!) wurden u. s. w.«

In Betreff der Abscheidung der Diamidobernsteinsäure aus ihren Salzen haben wir noch zuzufügen, dass dieselbe mit Vorsicht auszuführen ist, und am sichersten gelingt, wenn man die Salze mit Aether überschichtet, und dann erst unter fortwährendem Durchschütteln tropfenweis verdünnte Salzsäure zusetzt, so dass die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Säure sofort in dem Aether gelöst und somit der weiteren Einwirkung der Salzsäure entzogen wird. Wenn man dagegen die Salze mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss versetzt hat, so wird beim nachherigen Schütteln mit Aether durch diesen fast Nichts aufgenommen, sondern es ist unter der Einwirkung der concentrirten Salzsäure eine in Aether unlösliche Verbindung entstanden, welche, wenn die Salzsäuremenge nicht zu gross war, sich als weisse, flockige Masse ausscheidet, dagegen in einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure gelöst wird. Diese Verbindung ist offenbar dadurch entstanden, dass unter dem Einfluss der überschüssigen Säure mehrere Moleküle der Diamidobernsteinsäure unter Ammoniakabgabe zusammengetreten sind, ganz analog den Produkten, welche Schaaf aus dem Asparagin ³⁾ unter der Einwirkung von salzsaurem Gas dargestellt hat. Soweit über dieses Produkt unsere Erfahrungen bis jetzt reichen, ist dasselbe nicht von constanter Zusammensetzung, sondern scheint, je nach den Bedingungen seiner Entstehung, in ziemlich weiten Grenzen variiren zu können. Die eingehende Untersuchung dieser Verhältnisse behalten wir uns vor.

Schliesslich sei noch kurz die Bromamidobernsteinsäure erwähnt, welche bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die freie Bibrombernsteinsäure gewonnen wird. Ob unter diesen Umständen es möglich ist, nur Diamidobernsteinsäure aus der Bibromsäure zu erhalten, müssen wir vor der Hand noch dahingestellt sein lassen, weil wir auch bei sehr lange anhaltendem Erhitzen mit einem sehr grossen Ueberschuss von Ammoniak niemals mehr als Spuren der Diamidosäure erhalten konnten, und weil andererseits, auch wenn ein grosser Theil der Bibrombernsteinsäure noch

¹⁾ 118 g Bernsteinsäure erfordern theoretisch 320 g Brom.
Inaugural-Dissertation, Tübingen 1881.
Ann. Chem. Pharm. 157, 24.

unverändert geblieben war, doch immer schon etwas Diamidosäure gebildet zu sein schien. Aus dem Gesagten geht hervor, dass es nicht gelingt, die Bromamidobernsteinsäure direkt rein zu erhalten, und nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns nur durch fraktionirte Fällung des Silbersalzes gelungen in den mittleren Fraktionen ein reines Silbersalz zu erhalten. Bei den verschiedenen Versuchen, die mit variirenden Mengen Ammoniak aufgeführt wurden, wurde, nachdem bald nur 4 bald bis zu 24 Stunden im Wasserbade erhitzt war, der Röhreninhalt jedesmal eingedampft, der Rückstand unter Ausschütteln mit Aether mittelst Salzsäure zersetzt, und das aus der ätherischen Lösung erhaltene Säuregemisch nach dem Neutralisiren mit Kali durch Silbernitrat fraktionirt gefällt: die mittleren, rein weiss gefärbten, pulverigkrystallinischen Fraktionen repräsentiren das reine bromamidobernsteinsäure Silber von der Formel:



	Berechnet	Gefunden	
Br	18.7	18.4	— pCt.
Ag	50.7	50.4	51.3 »

Die aus dem Silbersalz abgeschiedene Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 140° C. (uncorr.) schmelzen.

Die eingehende Untersuchung dieser Säure, ihrer Derivate und Umsetzungen wird fortgesetzt.

Freiburg i. B., den 23. Juli 1882.

368. A. Emmert und R. Friedrich: Ueber das γ -Diäthylbutyrolacton.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Die Reducirbarkeit des Phtalylchlorids zur Phtalaldehydsäure, des Succinylchlorids zum Butyrolacton gab uns Veranlassung, die Untersuchung des von Wischin¹⁾ aus Succinylchlorid und Zinkäthyl dargestellten Aethylendiäthylidketon wieder aufzunehmen.

Der im Wesentlichen nach Wischin's Vorschrift dargestellte Körper ist entgegen dessen Angaben eine völlig unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, deren Siedepunkt zwischen 230—235° liegt. Dieselbe reagirte stark sauer und gab bei der Analyse Zahlen, die auf ein Gemenge ungefähr gleicher Theile γ -Diäthylbutyrolacton und γ -Diäthyl-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 262.

oxybuttersäure deuteten. Es war unmöglich, die Ueberführung der Oxysäure in das Lacton durch oft wiederholte Destillation zu bewerkstelligen. Zum Ziele führte endlich längeres Zusammenstehen mit festem Kaliumcarbonat.

Die Analyse der so gereinigten und zwischen 228—233° aufgefundenen Flüssigkeit gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{14}O_2$
C	68.00	67.60 pCt.
H	9.95	9.86 „

Aus dem Gemenge des Lactons mit der Oxysäure wurde auf bekannte Weise mit Baryumhydroxyd das Barytsalz dargestellt. Dasselbe ist ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher, amorpher Körper.

	Gefunden	Ber. f. $(C_8H_{15}O_2)_2Ba$
Ba	30.91	31.35 pCt.

Das Calciumsalz, durch Kochen mit gebranntem Kalk und Wasser erhalten, krystallisirt aus Wasser in hübschen Nadeln, die jedenfalls Krystallwasser enthalten, welches über Schwefelsäure im Vacuum entweicht.

	Gefunden	Ber. f. $(C_8H_{15}O_2)_2Ca$
Ca	11.41	11.17 pCt.

Das Salz ist in Alkohol ausserordentlich leicht löslich; die alkoholische Lösung trocknet zu einer amorphen Masse ein.

Das in Wasser verhältnissmässig leicht lösliche und daraus krystallisirbare Silbersalz wurde noch nicht rein von Baryumnitrat erhalten.

Es sei noch erwähnt, dass wir die Ueberführung der Hydroxysäure in das Lacton mit Phosphorsäureanhydrid zu bewerkstelligen versuchten. Durch Stehenlassen mit geringen Mengen des Anhydrids tritt absolut keine Aenderung ein. Längeres Erhitzen mit grösseren Quantitäten am Rückflusskühler gab ein unerwartetes Resultat. Es destillirte dann bei 260—270° ein Körper über, der bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{11})_x$	Berechnet für $(C_8H_{12})_x$
C	89.26	89.72	88.89 pCt.
H	10.46	10.28	11.11 „

Die geringe Quantität des angewendeten Lactons und des daraus erhaltenen Kohlenwasserstoffs liess vorläufig eine weitere Untersuchung nicht zu.

Wir beabsichtigen aber, dieselbe fortzusetzen und auch auf andere Lactone auszudehnen. Gleichzeitig möchten wir uns das begonnene Stadium der Einwirkung von Ammoniak auf die Lactone und die Ester der ihnen entsprechenden Oxysäuren reserviren.

Würzburg, Chemisches Institut.

369. Oscar Jacobsen: Ueber Isodurool, Isodurylsäuren und das dritte Trimethylbenzol.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.)

(Eingegangen am 25. Juli.)

Einige Derivate des Isodurools sind vor nicht langer Zeit von Bielefeldt¹⁾ untersucht worden. Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure wurde eine bei 215° und eine nicht rein dargestellte, bei 120—130° schmelzende einbasische Säure erhalten.

Die Aussicht, in einer solchen Isodurylsäure das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des vielgesuchten dritten Trimethylbenzols zu finden, veranlasste mich zu einer Untersuchung des Isodurools in ähnlicher Richtung.

Das Isodurool stellte ich mittelst Chlormethyl und Aluminiumchlorid aus reinem Mesitylen dar, ein Weg, welcher sich, wie ich bereits angab²⁾, sehr gut zur praktischen Gewinnung des Kohlenwasserstoffs eignet. Durch fraktionirte Destillation konnte das so gewonnene Isodurool leicht auf den Siedepunkt 195—198° gebracht werden. Um es vollständig rein zu erhalten, führte ich dasselbe in seine Sulfosäure und deren Amid über und sprengte es aus dem umkrystallisirten Sulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wieder ab.

Das reine Isodurool siedete genau bei 195°³⁾ (Siedepunkt nach Jannasch 192—194°, nach Bielefeldt 195—197°).

Es wurde auch bei —20° nicht fest.

Dibromisodurool, $C_{10}H_{12}Br_2$, mittelst überschüssigem Brom aus dem mit Jod versetzten reinen Kohlenwasserstoff dargestellt, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, auch in siedendem ziemlich schwer löslich. Es krystallisirt daraus in langen, feinen Nadeln, die bei 209° schmelzen. (Schmelzpunkt nach Jannasch 199°.)

Dinitroisodurool, $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$, dargestellt durch Eintragen des reinen Isodurools in ein kalt gehaltenes Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, löst sich sehr leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten der alkoholischen Lösung in farblosen, durchsichtigen, feinen Prismen. Schmelzp. 156°.

Isoduroolsulfosäure⁴⁾, $C_{10}H_{13}.SO_3H + 2H_2O$, entsteht beim Lösen des Kohlenwasserstoffs in gewöhnlicher Schwefelsäure bei 100

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 380. Inaug.-Dissert., Göttingen 1880.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2629.

³⁾ Quecksilberfaden, wie bei allen nachfolgenden Temperaturbestimmungen, fast ganz eintauchend.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 380. Inaug.-Dissert., Göttingen 1880.

bis 120°. Durch Zusatz der geeigneten Menge Wasser erhält man sie in schönen Blättern oder Tafeln, die sich auf porösen Thonplatten leicht absaugen und trocknen lassen. Die Krystalle sind nur wenig hygroskopisch ¹⁾.

Isodurolsulfososaures Baryum, $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Ba$, scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung an der Oberfläche und am Boden in losen Krystallen ab, die aus sternförmig gruppirten, flachen Prismen bestehen. Es ist wasserfrei und lässt sich (im Widerspruch mit Bielefeldt's Angabe) selbst bei 150—155° ohne die geringste Zersetzung trocknen. 100 Theile Wasser lösen bei 15° nur 0.57 Theile des Salzes.

Isodurolsulfosaures Natrium, $C_{10}H_{13} \cdot SO_3Na$, ist in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich. Aus seiner erkaltenden Lösung scheidet es sich in weichen, aus sehr kleinen, flachen Prismen bestehenden Krusten ab. Es ist wasserfrei. (Bielefeldt fand $\frac{1}{2}H_2O$.)

Isodurolsulfamid, $C_{10}H_{13} \cdot SO_2 \cdot NH_2$, wurde aus dem Chlorid der Sulfosäure durch Ammoniak gewonnen. Es bildet, aus heissem, verdünntem Weingeist krystallisirt, eine voluminöse, aus ziemlich langen, spröden Nadeln bestehende Masse. Sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, woraus es beim Erkalten in sehr langen, haarfeinen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 118°, ebenfalls schon unter siedendem Wasser.

Isodurenol, $C_6H(CH_3)_4 \cdot OH$, wurde erhalten durch Schmelzen des isodurolsulfosauren Natriums mit Kaliumhydroxyd. Farblose, grosskrystallinische Masse, in der Kälte nur schwach phenolartig riechend, bei 108°, sowie schon unter siedendem Wasser schmelzend. Mit Eisenchlorid giebt das Phenol in wässriger Lösung keine Färbung, in alkoholischer Lösung wird es dadurch schwach gelbgrün gefärbt.

Bei längerer Einwirkung der Kalischmelze wird das Phenol leicht zu einer Oxyisodurylsäure oxydirt, welche mit Wasserdämpfen flüchtig ist und sich mit Eisenchlorid intensiv blau färbt.

¹⁾ Der Krystallwassergehalt der Säure wurde durch Titiren mit Normalnatron bestimmt, unter Anrechnung der Spur noch anhängender Schwefelsäure. Die obige Methode zur Darstellung und Reinigung der krystallisirten Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe erweist sich als ganz allgemein anwendbare. Nach meinen bisherigen Bestimmungen des in den so dargestellten Sulfosäuren enthaltenen Krystallwassers ist nur die Benzol- und die Durolsulfosäure wasserfrei. Die Sulfosäuren des Toluols (1, 4), des Metaxylols (1, 3, 4), des Paraxylols, des Orthoxylols (1, 2, 4), des Mesitylens, des Pseudocumols (1, 2, 4, 5), des Isodurols und des Cymols



krystallisiren sämmtlich mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Isodurylsäuren, $C_6H_5 \cdot (CH_3)_3 \cdot CO_2H$. Zur Gewinnung dieser Säuren wurden je 15 g Isodurool mit 120 ccm Salpetersäure (1.4) und 650 ccm Wasser 24 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die Säuren auf die gewöhnliche Weise von Nitroderivaten befreit und mit Wasserdämpfen destillirt.

Es zeigte sich, dass alle drei möglichen Isodurylsäuren entstanden waren. Von diesen liess sich die schon von Bielefeldt dargestellte α -Isodurylsäure sehr leicht isoliren, und zwar am zweckmässigsten mittelst ihres Baryumsalzes. Dieses Salz krystallisirt sehr gut und wird beim Erkalten der concentrirten Lösung ziemlich vollständig ausgeschieden, während die Mutterlauge, welche die Baryumsalze der beiden Isomeren enthält, nicht krystallisirbar ist.

α -Isodurylsäure. Die aus ihrem gereinigten Baryumsalz abgeschiedene Säure schmolz bei $215-216^\circ$ und stimmte überhaupt in ihren Eigenschaften mit der von Bielefeldt beschriebenen Säure durchaus überein.

Den Angaben des Letzteren entsprechend krystallisirt ihr Baryumsalz mit 4 Molekülen, ihr Calciumsalz mit 5 Molekülen Krystallwasser. Die ziemlich concentrirte Lösung des Baryumsalzes erstarrt beim Erkalten zu einer voluminösen, weichen Krystallmasse, die aus langen, feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln besteht.

Aus der von dem rohen Baryumsalz der α -Säure getrennten Mutterlauge wurde durch Salzsäure ein Gemenge der beiden andern Isodurylsäuren gefällt. Es gelang nicht, dasselbe durch fraktionirte Krystallisation der Calciumsalze aus Wasser oder der freien Säuren aus verdünntem Weingeist in seine Bestandtheile zu zerlegen. Die so erhaltenen Fraktionen der Säuren schmolzen nicht alle innerhalb der von Bielefeldt für seine sogenannte β -Isodurylsäure angegebenen Grenzen von $120-130^\circ$, sondern die Schmelzpunkte schwankten zwischen etwa 70 und 140° . Die Reindarstellung der beiden Säuren gelang schliesslich durch wiederholtes Krystallisiren derselben aus Petroleumäther. Die darin schwerer lösliche Säure mag als β -Isodurylsäure bezeichnet werden.

Die β -Isodurylsäure scheidet sich beim Verdunsten des Petroleumäthers in glänzenden, durchsichtigen, harten, derben Prismen von 2—3 mm Länge aus. Sie schmilzt constant bei 151° und erstarrt zu einer langstrahlig krystallisirten Masse. In höherer Temperatur ist sie unverändert destillirbar.

Ihr Calciumsalz ist in der Hitze kaum löslicher, als in der Kälte. Es scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung auffallend plötzlich als krümelig krystallinische Masse ab, die aus sehr kleinen Nadeln besteht. Das lufttrockene Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

Die von den Krystallen der vorigen Säure abgegossene Petroleumätherlösung hinterliess beim Verdunsten schliesslich nur undeutlich krystallinische Krusten, welche wesentlich aus der dritten Isodurylsäure bestanden. Die zu allerletzt ausgeschiedenen Antheile schmolzen unter allmählichem Erweichen schon bei etwa 70°.

Die unreinen, zwischen 70 und 100° schmelzenden Fraktionen der Säure zeigten in hohem Grade die Erscheinung der Ueberschmelzung; die geschmolzene Masse blieb bei gewöhnlicher Temperatur oft stundenlang flüssig oder halbflüssig. Nach wiederholtem Lösen in Petroleumäther und Beseitigung des sich beim Verdunsten zuerst ausscheidenden Restes der β -Säure wurde die niedrig schmelzende Säure in ihr Calciumsalz verwandelt, dieses durch wiederholtes Lösen in wenig kaltem Wasser noch von einem schwerer löslichen Rückstand des β -isodurylsauren Salzes befreit und schliesslich durch Verdampfen aus seiner Lösung ausgeschieden.

Die γ -Isodurylsäure wird aus der kalten Lösung ihres Calciumsalzes durch Salzsäure in krystallinischen Flocken gefällt, aber schon aus mässig heisser Lösung zunächst ölig ausgeschieden. Aus warmer, weingeistiger Lösung scheidet sie sich nach Zusatz einer geeigneten Menge Wasser beim Erkalten in deutlichen Nadeln ab. Die reine Säure schmilzt bei 84—85° und wird, langsam erkaltend, schon bei 78—80° wieder vollständig fest. Sie ist ohne Veränderung destillirbar, auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In siedendem Wasser ist sie ziemlich leicht, in kaltem fast garnicht löslich. Weingeist und Aether lösen sie äusserst leicht.

Ihr Calciumsalz scheidet sich während des Verdampfens seiner Lösung an der Oberfläche derselben in schneeweissen, dichten Krusten aus, welche aus fächerförmig vereinigten, feinen, mikroskopischen Nadeln bestehen. Es enthält, wie dasjenige der β -Isodurylsäure, 2 Moleküle Krystallwasser.

Das Baryumsalz der γ -Säure ist nicht krystallisirbar. Seine syrupdicke Lösung trocknet schliesslich zu einer gummiartigen Masse ein.

Das Kaliumsalz ist ebenfalls äusserst leicht löslich. Seine concentrirte Lösung erstarrt in der Kälte zu einer gallertartigen, durchaus amorphen Masse.

Unter den von mir bei der Oxydation des Isodurols eingehaltenen Bedingungen entstanden die drei Isodurylsäuren in angenähert gleichen Mengen.

Durch Oxydation des Isodurolsulfamids in alkalischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat bei 60—80° erhält man zwei Sulfaminisodurylsäuren. Das Gemenge derselben ist ein farbloses, dickflüssiges Oel, auch bei 0° nicht erstarrend, etwas schwerer als Wasser, darin fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Erhitzen

mit starker Salzsäure auf 170—180° wurde daraus ein Gemenge von ungefähr gleichen Mengen β - und γ -Isodurylsäure erhalten. Die der α -Isodurylsäure entsprechende Sulfaminsäure war nicht entstanden. Eine angenäherte Trennung der beiden Sulfaminisodurylsäuren lässt sich darauf gründen, dass das Kaliumsalz der β -Sulfaminsäure krystallisierbar ist. Es bildet beim Erkalten der concentrirten Lösung eine weiche, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Krystallmasse, während das Salz der γ -Sulfaminsäure in der nicht krystallisirbaren, dickflüssigen Mutterlauge bleibt.

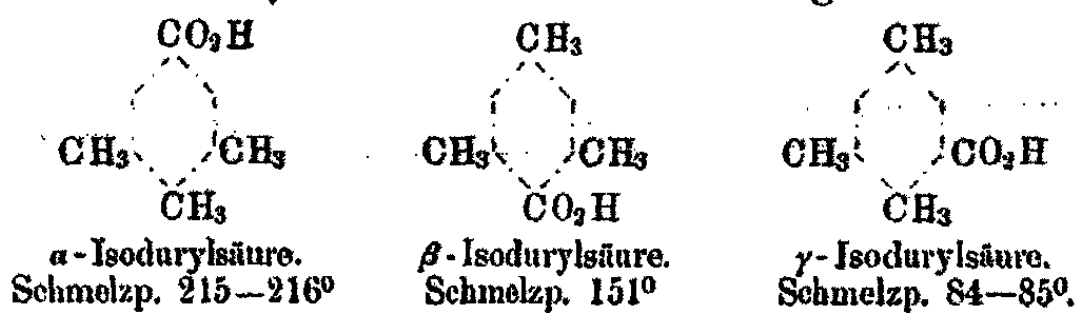
Zur Ermittlung der Constitution der drei Isodurylsäuren wurden ihre Calciumsalze mit Kalk destillirt und die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe untersucht.

Die α -Isodurylsäure lieferte dabei das dritte, bisher nicht bekannte Trimethylbenzol, für welches ich den Namen »Hemellithol« vorschlage.

Die β -Isodurylsäure gab reines Mesitylen, aus welchem das bei 232° schmelzende Trinitroderivat und das nahe über 140° schmelzende Sulfamid dargestellt wurden.

Aus der γ -Isodurylsäure wurde reines Pseudocumol erhalten und an der Krystallform seiner Sulfosäure, sowie an den Eigenschaften seines Sulfamids (Schmelzpunkt 175°) mit Sicherheit erkannt.

Die drei Isodurylsäuren besitzen darnach die folgende Constitution:



Durch weitere Oxydation eines wesentlich aus β - und γ -Isodurylsäure bestehenden Gemenges mittelst Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung erhielt ich eine bei 278—280° schmelzende, krystallinische, zweibasische Säure (Isocumidinsäure). Ihr Calciumsalz scheidet sich während des Verdampfens als schaumige, aus kleinen Schuppen bestehende Masse aus; das Baryumsalz ist leicht löslich, amorph, gummiartig. Die Säure sublimirt nahe über ihrem Schmelzpunkt ohne wesentliche Zersetzung in kleinen, durchsichtigen Krystallen. Mit überschüssigem Kalk erhitzt liefert sie Metaxylo. Man muss daraus auf die Constitution $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{CO}_2\text{H}} \cdot \overset{5}{\text{CO}_2\text{H}}$ schliessen, doch scheint dem zu widersprechen, dass beim Sublimiren nicht die Bildung eines Anhydrids beobachtet wurde.

Hemellithol, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3}$. Dieses dritte Trimethylbenzol wurde in reinem Zustande aus seinem gut krystallisirten Sulf-

amid durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° abgespalten. Es siedet, soweit ich an der geringen Menge beobachten konnte, erst bei 168 bis 170°. Bei — 15° wird es nicht fest.

Bei der Behandlung mit kalter Salpeterschwefelsäure liefert es wesentlich ein schon nahe über 100° schmelzendes Nitroderivat, welches aus Alkohol in zarten, flachen Nadeln krystallisirt.

Tribromhemellithol ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen Nadeln, die bei 245° schmelzen.

Beim Erhitzen des Hemellithols mit gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht nur eine einzige Sulfosäure.

Diese Hemellitholsulfosäure krystallisirt sehr gut in wasserhaltigen, sechseitigen Blättchen oder Tafeln, die von den Krystallen der Mesitylen- und der Pseudocumolsulfosäure auf den ersten Blick zu unterscheiden sind.

Das Hemellitholsulfamid krystallisirt aus heissem Alkohol ausgezeichnet schön in kurzen, derben, harten, durchsichtigen Prismen, die in kaltem Alkohol noch wesentlich schwerer löslich sind, als das Pseudocumolsulfamid. Aus grossen Mengen heissen Wassers krystallisirt das Sulfamid in kleinen, derben Krystallen, die zu spiessigen Nadeln an einander gereiht sind. Es schmilzt bei 196°. (Pseudocumolsulfamid schmilzt bei 175—176°, Mesitylensulfamid bei 141—142°.)

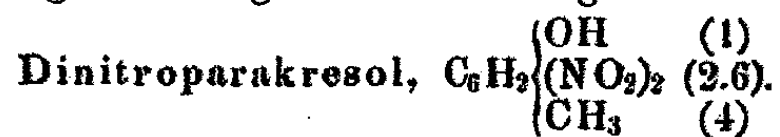
Bei meiner früheren Untersuchung des Steinkohlentheercumols¹⁾ hätten nach den nunmehr bekannten Eigenschaften des Hemellitholsulfamids selbst kleine Mengen desselben der Wahrnehmung nicht entgehen können, so dass sich das Nichtvorhandensein des dritten Trimethylbenzols im Theeröl. noch bestimmter als damals behaupten lässt.

370. E. Nölting und E. von Salis: Ueber Nitroderivate der Kresole.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Vor etwas länger als einem Jahre haben wir in diesen Berichten eine Mittheilung über die Nitroderivate der Kresole gemacht, die wir jetzt durch einige neue Angaben vervollständigen wollen.



Wir fanden den Schmelzpunkt des Aethyläthers bei 73°. (Städeler findet ihn bei 75°.) Die Analyse ergab folgende Zahlen:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 179.

	Gefunden		Berechnet
C	47.88	—	47.78 pCt.
H	4.58	—	4.42 „
N	12.76	12.51	12.39 „

Die beste Methode, diesen Körper darzustellen, besteht darin, das Silbersalz des Dinitrokresols in Alkohol suspendirt mit Jod oder Bromäthyl auf dem Wasserbade zu behandeln. Nach beendigter Einwirkung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung ein- oder zweimal mit verdünnter Soda ausgeschüttelt, um regenerirtes Dinitrokresol zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt der reine Kresoläthyläther zurück.

Der Diamidoparakresoläthyläther, von dem wir nur das salzsaure Salz dargestellt haben (gefunden Cl = 29.96 pCt., berechnet 29.70 pCt.) zeigt ausser der Chrysoidinreaktion auch noch andere für die Metadiamine charakteristische Farbenreaktionen. So ergiebt seine Lösung mit Natriumnitrit versetzt einen Niederschlag von braunen Flocken, die wie Bismarckbraun färben. Erhitzt man ihn in essigsaurer Lösung mit Nitrosodimethylanilin, so erhält man einen blauen Farbstoff, der bei weiterem Kochen in einen violettrothen übergeht und zu der von Witt entdeckten Klasse der Neutralfarben gehört. (Deutsches Reichs-Patent 15272.)

Wie Stadel¹⁾ schon hervorhebt, ist das Dinitroparakresol, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{CH}_3 & (4) \\ \text{NO}_2 & (2) \\ \text{NO}_2 & (6) \end{cases}$ auf verschiedene Weisen erhalten worden, zuerst von

Martius und Wichelhaus²⁾ aus der Diazoverbindung des Paratoluidins durch Kochen mit Salpetersäure; später wurde es von Wichelhaus³⁾ im Goldgelb und von Piccard⁴⁾ neben dem isomeren Dinitroorthokresol im Saffransurrogat aufgefunden, von P. Wagner⁵⁾ aus Dinitrotoluidin durch Behandeln mit Alkalien dargestellt. Armstrong und Thorpe⁶⁾ erhielten aus Parakresol durch direktes Nitriren, Armstrong und Field⁷⁾ aus der α -Sulfosäure des Steinkohlentheerkresols, von Pechmann⁸⁾ und später Nevile und Winther⁹⁾ endlich aus

¹⁾ Diese Berichte XIV, 906.

²⁾ Diese Berichte II, 206.

³⁾ Diese Berichte VII, 176.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 685.

⁵⁾ Diese Berichte VII, 535 und 1269.

⁶⁾ Diese Berichte IX, 452.

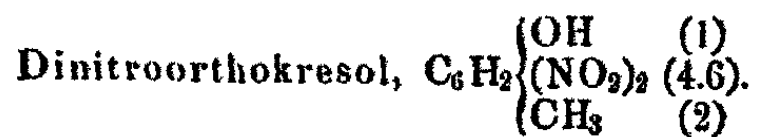
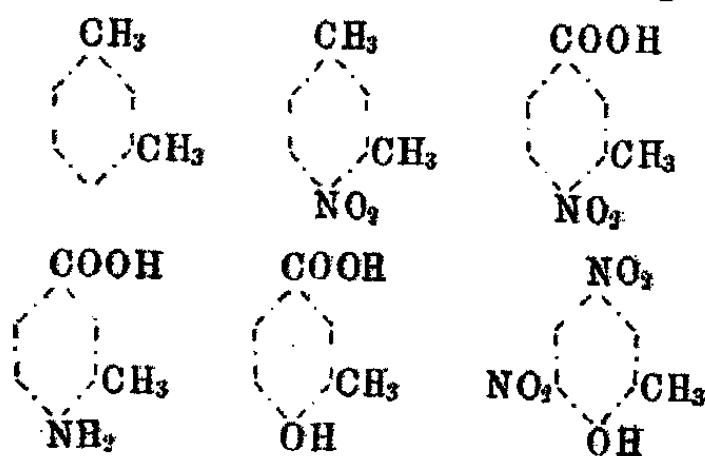
⁷⁾ Diese Berichte VII, 1023.

⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 205.

⁹⁾ Diese Berichte XIII, 1946.

der Sulfosäure des Paratoluidins durch Diazotiren und Kochen mit Salpetersäure, endlich noch von letzteren Herren aus der der Toluidinsulfosäure entsprechenden Kresolsulfosäure. Es scheint uns jedoch verschieden zu sein von dem Binitrokresol von Beilstein und Kreussler¹⁾, welches wir seiner Bildungsweise nach vielmehr mit dem Orthodinitrokresol für identisch halten. Dasselbe entsteht nämlich nicht, wie irrthümlich vielerorts angegeben, aus Xylol durch direktes Nitriren (Handwörterbuch von Fehling Band III, 1153; diese Berichte II, 206; XIV, 568), sondern wie aus der Originalabhandlung (Liebig's Annalen 144, 183) erhellt, auf folgendem viel complicirteren Wege. Xylol wurde mit Salpetersäure in Mononitroxylol übergeführt, und dieses durch Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Nitrotoluylsäure.

Die Nitrotoluylsäure wurde amidirt, diazotirt und durch Kochen mit Wasser in Oxytoluylsäure übergeführt. Zur Reinigung wurde letztere in das Ammoniumsalz verwandelt und hierauf mit Salpetersäure wieder ausgefällt. Die salpetersauren Mutterlaugen lieferten endlich beim Eindampfen Dinitrokresol. Da das Xylol hauptsächlich aus der Meta-Verbindung besteht, und andererseits die Nitrotoluylsäure sich in ihrem ganzen Verhalten der Paranitrobenzoesäure nähert, so kommen diesen Verbindungen aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Formeln zu:



Den Schmelzpunkt des Aethyläthers fanden wir auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 46° (Städcl 51°). Bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet
C	48.09	—	47.78 pCt.
H	4.77	—	4.42 »
N	12.85	12.68	12.39 »

Der Aether wurde in ganz analoger Weise wie derjenige der Paraverbindung dargestellt und gereinigt. Er ist in Wasser schwer,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 183.

in Alkohol und Aether leicht löslich, er scheidet sich beim Abdampfen seiner ätherischen Lösung ölig ab, erstarrt aber sofort beim Berühren mit einem Krystall oder mit einem harten Körper.

Die salzsaure Diamidoverbindung ist noch weniger luftbeständig als die isomere Paraverbindung und muss im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft werden. Sie bildet alsdann weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die sich bei Luftabschluss beliebig lange aufbewahren lassen. (Gefunden Cl = 29.24 und 29.31 pCt., berechnet 29.70 pCt.) Das Baryumsalz des Dinitroorthokresols lässt sich je nach der Concentration der Lösungen, aus denen man es auskrystallisiren lässt, mit drei Molekülen Krystallwasser oder wasserfrei erhalten. Es ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich. Die wasserhaltige Verbindung bildet lange, feine, gelbe, glänzende Nadeln.

	Gefunden		Berechnet
H ₂ O	9.53	9.47	9.23 pCt.
Ba	25.38	25.35	25.80 »

Das wasserfreie Salz bildet hellgelbe Würzchen, verliert bei 120° nichts an Gewicht. (Gefunden Ba = 25.37 und 25.33 pCt.)

Das Dinitroorthokresol stimmt in allen seinen Eigenschaften überein mit dem gelbsalzigen Dinitrokresol, das Piccard in kleiner Menge im Saffransurrogat aufgefunden hat. Hr. Professor Piccard hatte die Güte, uns ein Muster seines Produktes zum Vergleich zur Verfügung zu stellen; die beiden Körper waren in keiner Beziehung zu unterscheiden und auch die mikrokrytallographische Untersuchung, die Hr. Dr. O. Lehmann auszuführen die Güte hatte, bestätigte die Identität.

Ferner ist es identisch mit dem Dinitrokresol, das Armstrong und Field aus der β -Kresolsulfosäure aus Steinkohlentheer erhielten, mit dem Derivat aus Orthotoluidinsulfosäure von Nevile und Winther, mit dem von Städel aus Orthokresoläther erhaltenen, endlich aller Wahrscheinlichkeit nach mit demjenigen von Beilstein und Kreussler.

Trinitrokresol.

Das Trinitrokresol ist von verschiedenen Forschern beobachtet und auf mannigfaltige Weise erhalten worden. Alle so erhaltenen Körper sind nach Schmelzpunkt und Eigenschaften zu urtheilen mit einander identisch. Es wurde zuerst dargestellt aus Steinkohlentheerkresol von Williamson und Fairlie¹⁾, später von Armstrong und Field²⁾, Beilstein und Kellner³⁾; aus Holztheer-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 319.

²⁾ Ann. Chem. Pharm., loc. cit.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 128, 164.

kresol von Ductos ¹⁾, Liebermann und van Dorp ²⁾ erhielten es aus Nitrococcussäure, Emmerling und Oppenheim ³⁾ aus Oxyvitinsäureäthyläther, Wurster und Riedel ⁴⁾ aus Nitrosometakresol. Wir haben schon in unserer ersten Mittheilung angegeben, dass es aus dem reinen Metakresol entsteht.

Aus Steinkohlentheerkresol, das wir der Güte des Hrn. Dr. Krämer verdanken, erhielten wir ein mit dem aus Metakresol identisches Produkt.

Das Trinitrometakresol bildet feine, gelblichweisse Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich sind. Aus Alkohol, der es leicht löst, erhält man es in kurzen, dicken Nadelchen; Aether und Aceton nehmen es mit Leichtigkeit auf. Es schmilzt bei 106°; seine Salze sind gelb gefärbt. Bei der Analyse wurden

	Berechnet		Gefunden	
C	34.56	34.32	—	pCt.
H	2.06	2.33	—	»
N	17.29	17.33	17.82	17.72 »

Es gelang uns nicht, aus der Metakresolsulfonsäure ein Binitrometakresol darzustellen. Bei Anwendung von nur 2 Molekülen Salpetersäure auf ein Molekül der Sulfonsäure erhielten wir Trinitrokresol, dessen Identität durch die Analyse festgestellt wurde, und in den Mutterlaugen verblieb eine in Wasser leicht lösliche, in Aether aber unlösliche Nitrokresolsulfonsäure, die wir nicht näher untersucht haben.

Trinitrokresol verbindet sich wie Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen⁵⁾. Am besten löst man je ein Molekül der Substanzen in Aceton und lässt das Lösungsmittel an der Luft verdunsten. Die Naphtalinverbindung $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_3OH + C_{10}H_8$ erhält man so in feinen, citronengelben Nadeln, die bei 126—127° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	54.98	55.29 pCt.
H	3.50	4.02 »

Durch Wasser wird die Verbindung augenblicklich zersetzt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 109, 135.

²⁾ Diese Berichte IV, 655.

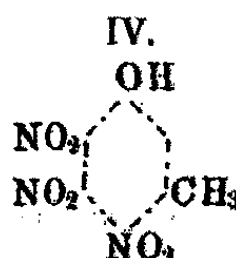
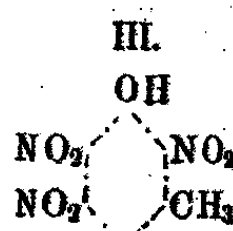
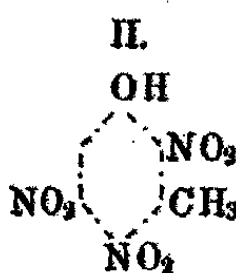
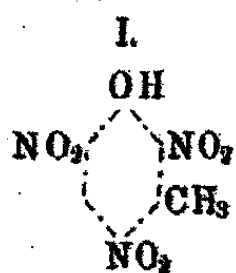
³⁾ Diese Berichte IX, 326 und 1094.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 1799.

⁵⁾ Auch Trinitrokresoläthyläther und Trinitrotoluidin verbinden sich mit Kohlenwasserstoffen, ebenso Trinitrobenzol u. s. w. Es scheinen also bloß die Nitrogruppen, nicht aber die anderen Wasserstoff substituierenden Gruppen Einfluss auf die Verbindungsfähigkeit zu haben. So giebt z. B. die 2 Hydroxyle enthaltende Styphninsäure auch nur mit einem Molekül Naphtalin eine Mole-

Constitution des Trinitrokresols.

Dem Trinitrometakresol kann nur eine der folgenden 4 Con-
stitutionsformeln zukommen:

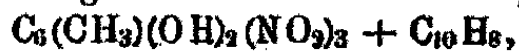


In I sind die Nitrogruppen symmetrisch und zu einander in der Metastellung. Ein solcher Körper in den Aether übergeführt und mit Ammoniak behandelt muss in Trinitrotoluidin übergehen ohne Abspaltung von Nitrogruppen. In II, III, IV stehen wenigstens 2 Nitrogruppen zu einander in der Orthostellung. Nun hat Laubenheimer¹⁾

kularverbindung, die in gelben, bei 159° schmelzenden Nadeln aus Aceton krystallisirt.

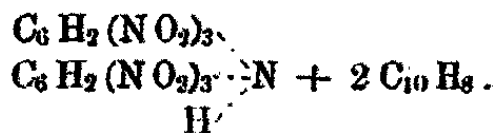
	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H(OH)_2(NO_2)_3 + C_{10}H_8$	
C	51.48	51.46 pCt.
H	2.94	3.11 »

Die analoge Verbindung des Trinitroorcins mit Naphtalin,

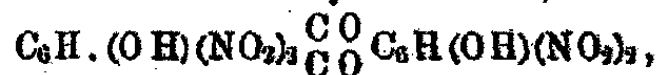


ist der vorigen sehr ähnlich und schmilzt bei 120°.

Nitrokörper, die zwei nitrierte Benzolkerne enthalten, scheinen sich mit zwei Molekülen Kohlenwasserstoff zu verbinden. So giebt z. B. nach Mertens (diese Berichte XI, 845) das Hexanitrodiphenylamin mit Naphtalin die Verbindung:



Wir haben versucht, wie sich Chrysamminsäure,



die ja auch zwei Benzolkerne enthält, in dieser Beziehung verhält. Dieselbe bildet mit Naphtalin eine in dunkelbraunen Nadeln krystallisierende Verbindung, die wir jedoch nicht vollkommen rein erhalten haben. Wir haben aber doch constatiren können, dass die Chrysamminsäure sich mit zwei Molekülen Kohlenwasserstoff vereinigt.

¹⁾ Diese Berichte IX, 766 und 1828.

zuerst nachgewiesen, dass Nitroverbindungen, bei denen zwei Nitrogruppen benachbart sind, beim Behandeln mit Ammoniak unter Abspaltung von Ammoniumnitrit in Nitramine und durch Alkalien in nitrierte Phenole übergehen. Seither ist diese Gesetzmässigkeit in einer ziemlich grossen Anzahl anderer Fälle bestätigt worden (Nietzki¹⁾, Hepp²⁾ u. s. w.). Käme dem Trinitrokresol eine der Formeln II, III, IV zu, so müsste aus dem Aether mit Ammoniak ein Dinitrotoluyldiamin, mit Kali ein Dinitroorcin, beidemale unter Abspaltung von Nitrit, entstehen.

Der Versuch hat gezeigt, dass Trinitrokresoläthyläther schon in der Kälte und mit der grössten Leichtigkeit durch Ammoniak in Trinitrotoluidin, durch Alkalien aber einfach in Trinitrokresol übergeführt wird.

In keinem Falle wird eine Nitrogruppe abgespalten.

Es kommt also dem Trinitrokresol sicher die Formel I zu.

Trinitrometakresoläthyläther, $C_6H(CH_3)(OC_2H_5)(NO_2)_3$.

Aus Trinitrokresolammonium wurde durch Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz dargestellt und dieses nach dem Abfiltriren und Trocknen in Alkohol suspendirt und mit Jod- oder Bromäthyl behandelt. Bei Jodäthyl tritt die Reaktion schon in der Kälte ein, bei Bromäthyl muss auf dem Wasserbade erwärmt werden. Die Reinigung des Aethers geschieht wie bei denjenigen der Binitrokresole. Er schmilzt bei 72°, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, aus welchen er in weissen, kurzen, dicken Nadeln krystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	39.85	39.70 pCt.
H	3.32	3.63 »
N	15.49	15.22 »

Behandelt man ihn in der Kälte mit Kalilauge oder in der Wärme mit Kaliumcarbonat, so geht er in Trinitrokresolkalium über, aus dem sich unverändertes Trinitrokresol abscheiden lässt. Die Lösung enthält kein Nitrit.

Trinitrometatoluidin, $C_6HCH_3(NH_2)(NO_2)_3$.

Trinitrokresoläthyläther, mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak übergossen, löst sich sofort zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Alkohols blieb ein dunkelgelber, krystallinischer Rückstand, mit dem die gleiche Operation noch ein

¹⁾ Diese Berichte XI, 1448.

²⁾ Inaugural-Dissertation, Strassburg 1881.

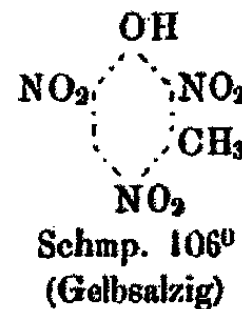
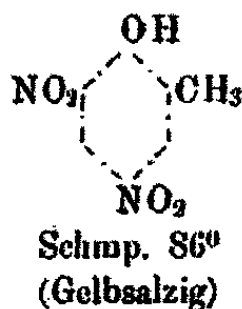
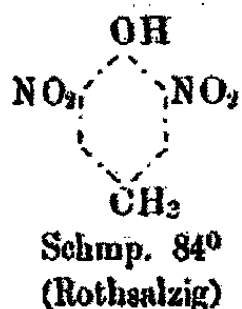
Mal wiederholt wurde. Die Krystalle enthielten keine Spur von Ammoniumnitrit. Sie wurden in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt zur Elimination der letzten Spuren von Ammoniak und verdunstet. Man erhielt auf diese Weise harte, kleine, würfelförmliche Krystalle, die sofort die für Trinitrometatoluidin verlangten Zahlen lieferten:

	Berechnet	Gefunden
C	34.71	35.12 pCt.
H	2.48	2.92 »
N	23.14	22.91 »

Trinitrometatoluidin schmilzt bei 136°, weiteres Umkrystallisiren erhöht den Schmelzpunkt nicht; es löst sich leicht in Alkohol und Aether und hat den Charakter einer schwachen Säure. Es löst sich nämlich in kalten, wässrigen Alkalien, sowie in Baryt, Kalkwasser oder Ammoniak mit dunkelrother Farbe. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung erhält man dunkelbraunrothe Krystalle des Ammoniumsalzes. Dieselben werden bald unter Abgabe von Ammoniak gelb, nach einiger Zeit ist alles Ammoniak verdunstet und der Rückstand besteht aus freiem Trinitrotoluidin.

Erwärmt man die alkalischen Lösungen des Trinitrotoluidins, so wird dasselbe in Trinitrokresol übergeführt.

Aus den vorliegenden Versuchen und Literaturzusammenstellungen erfolgt, dass es zwei Dinitrokresole giebt, die sich vom Para- und Orthokresol ableiten und ein Trinitrokresol, dem das Metakresol zu Grunde liegt.



Ueber Constitution und Abstammung des dritten, von Martius und Wichelhaus aus dem Victoria-Orange dargestellten Dinitrokresols vom Schmelzpunkt 110° lässt sich bis jetzt keine irgendwie begründete Hypothese aufstellen, und wäre eine erneute Untersuchung dieses Körpers jedenfalls von grossem Interesse.

Hr. Dr. Otto Lehmann hat die Güte gehabt, eine Anzahl der in Obigem erwähnten Verbindungen mikrokrytallographisch zu untersuchen. Seine Resultate sind in Groth's Zeitschrift für Krytallographie 1881, S. 49 und 63 und 1882, S. 580 veröffentlicht.

Mülhausen i./E. Ecole de Chimie.

371. O. von Dumreicher: Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Monohalogenderivate des Benzols.

(Eingegangen am 27. Juli.)

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Monobrombenzol entstehen, wie ich bereits kurz mitgeteilt habe¹⁾, ziemlich erhebliche Mengen von Dibrombenzol. Gleichzeitig wird Benzol gebildet. Diese Reaction wurde einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, und, um einen Anhaltspunkt über deren Mechanismus zu gewinnen, insbesondere auch das Verhalten der beiden anderen Monohalogenderivate des Benzols gegenüber Aluminiumchlorid studirt.

Die Versuche ergaben, dass Chlor-, Brom- und Jodbenzol keineswegs gleiche Reactionsfähigkeit gegenüber Aluminiumchlorid zeigen.

Chlorbenzol und Aluminiumchlorid.

Chlorbenzol reagirt auch nach mehrtägigem Erhitzen auf seine Siedetemperatur (133°) mit Aluminiumchlorid nicht.

Monobrombenzol und Aluminiumchlorid.

Wird dagegen Brombenzol mit Aluminiumchlorid über 100° erhitzt, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein. Der Beginn derselben kennzeichnet sich durch eine intensive Rothfärbung der Flüssigkeit, in der das Aluminiumchlorid, welches anfangs als kompakte Masse am Boden des Gefässes lag, allmählig suspendirt wird. Es entweichen Ströme von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff und die Reaction wird bald so heftig, dass sie durch Entfernung des Heizmittels gemässigt werden muss. Nach mehrstündigem Erhitzen ist das Gemenge von Brombenzol und Aluminiumchlorid zu einem schwarzen Brei geworden; die Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffentwicklung wird schon nach Verlauf einer halben Stunde schwach und hört nach mehrstündigem Erhitzen fast ganz auf. Versuche haben gelehrt, dass die Dauer der Einwirkung zweckmässig auf 8—12 Stunden auszudehnen ist, um eine möglichst gute Ausbeute an Benzol und Dibrombenzol zu erhalten, dass also die Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffbildung mit dieser Reaction nicht in direktem Zusammenhange steht. Als Erhitzungsmittel kam ein Oelbad in Anwendung, weil durch directes Erhitzen auf der Flamme eine stärkere Verkohlung der Masse, und demgemäss eine schlechtere Ausbeute an den erwähnten Reaktionsprodukten erzielt wurde.

¹⁾ Diese Berichte XV, 33.

Das Gewichtsverhältniss zwischen Brombenzol und Aluminiumchlorid wurde mannigfach variiert, ohne dass hierdurch qualitativ andere Resultate erhalten wurden. Doch betrug die Menge Aluminiumchlorid bei keinem Versuche über 50 pCt. des angewendeten Brombenzols.

Zur Gewinnung der Reaktionsprodukte wurde die Masse mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugefügt war, versetzt. Es fand hierbei keine Wärmeentwicklung statt, alles Aluminiumchlorid scheint gebunden worden zu sein. Das Gemenge wurde sodann der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Man erhielt ein schweres Oel, welches bei mehrmaligem Destilliren drei Hauptfraktionen gab:

I.	80—100°	siedend.
II.	140—160°	»
III.	200—220°	»

Aus der ersten Fraktion konnte durch wiederholtes Fraktioniren reines Benzol gewonnen werden. Nachgewiesen wurde dasselbe an seinem Siedepunkte, der zu 75.5° (uncorr.) gefunden wurde und durch eine Dampfdichtebestimmung nach dem Verfahren von Prof. Victor Meyer, das folgende Resultat ergab:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_6
Dichte	2.71	2.70

Die zweite Fraktion erwies sich als unverändertes Monobrombenzol. Dieselbe war kleiner oder grösser, je nachdem mehr oder weniger Aluminiumchlorid auf die gleiche Menge Brombenzol verwendet worden war.

Die dritte Fraktion endlich lieferte nach wiederholtem Fraktioniren ein bei 215—217° siedendes Oel, aus welchem sich bei längerem Stehen, häufig auch sogleich nach dem Erkalten, ein fester, krystallinischer Körper abschied. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte derselbe einen Schmelzpunkt von 88° (uncorr.), und eine Brombestimmung bewies, dass derselbe reines Paradibrombenzol darstellt.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4Br_2$
Br	67.75	67.52 pCt.

Das resultirende Oel zeigte einen Siedepunkt von 217° (uncorr.) und war flüssiges Dibrombenzol, wie die folgende Dampfdichtebestimmung beweist:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4Br_2$
Dichte	8.30	8.16

Durch Extraktion mit Benzol wurden aus dem Reaktionsprodukt, nachdem die mit Wasserdämpfen flüchtigen Substanzen entfernt waren, nur sehr geringe Mengen eines schwer flüchtigen, mit Schmierem verunreinigten Oeles gewonnen, dessen Reindarstellung trotz mehrfacher Versuche nicht gelang.

Die Mengen von Benzol und Dibrombenzolen, welche bei dieser Reaktion gebildet wurden, betrugen nie mehr als höchstens 10 pCt. des angewendeten Monobrombenzols. Der grössere Theil des überhaupt angegriffenen Brombenzols ist einer anderen Zersetzung unterworfen, als deren Produkte die namhafte Bromwasserstoffmenge und die erwähnten, harzigen Produkte aufzufassen sind. Die entstehenden Mengen von Benzol und Dibrombenzol scheinen dagegen einander in der Weise zu entsprechen, dass auf je 1 Molekül Benzol eines an Dibrombenzol gebildet wird. Es lässt sich die Reaktion also durch folgende Gleichung ausdrücken:



Als nur diese Versuche über Brombenzol vorlagen und Chlor- sowie Jodbenzol noch nicht in den Bereich der Untersuchung gezogen waren, erschien es mir nicht unmöglich, dass diese merkwürdige Reaktion auf dem durch die nachfolgenden Gleichungen veranschaulichten Prozesse beruhen könne:



d. h. dass 2 Moleküle Brombenzol (bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid) zunächst unter Bildung von Bromwasserstoff und Monobromdiphenyl auf einander wirken und dass letzteres durch die entstehende Bromwasserstoffsäure in Benzol und Dibrombenzol gespalten werde. Um diese Hypothese zu prüfen, musste versucht werden, ob Monobromdiphenyl wirklich durch Bromwasserstoff, sei es allein, sei es bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid, in Benzol und Dibrombenzol zerfalle. Reines Monobromdiphenyl wurde mit Aluminiumchlorid gemengt, auf ca. 200° erhitzt und ein lebhafter Strom vom Bromwasserstoffgas darüber hingeleitet. Es fand keine Einwirkung statt. Ebenso wenig reagierte geschmolzenes Monobromdiphenyl, als es für sich allein, ohne Zusatz von Aluminiumchlorid mit Bromwasserstoffgas erhitzt wurde. Die Hypothese findet sonach in den Thatsachen keine Stütze.

Jodbenzol und Aluminiumchlorid.

Jodbenzol reagirt mit Aluminiumchlorid schon im Wasserbade bei 80° C. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald schön violett in Folge reichlicher Ausscheidung von Jod, und Chlorwasserstoffgas entweicht in Strömen. Nach längerem Erhitzen erhält man einen halbfesten Brei, der dem äusseren Ansehen nach dem Reaktionsprodukt aus Brombenzol und Aluminiumchlorid gleicht. Jodwasserstoff tritt bei dieser Umsetzung nicht auf. Produkte der Einwirkung waren neben sehr reichlichen Mengen Jod: Benzol und Dijodbenzol. Unverändertes Jodbenzol war nur sehr wenig übrig geblieben. Die Abscheidung dieser Körper erfolgte auf gleichem Wege, wie bei Brombenzol, nur wurde zur vollständigen Gewinnung der Dijodbenzole nach

der Destillation mit Wasserdämpfen noch eine Extraktion des Rückstandes mit Benzol vorgenommen.

Benzol, das in reichlicher Menge völlig rein dargestellt wurde, ward an seinem Siedepunkte von 79° erkannt und zeigte auch in allen übrigen Eigenschaften vollkommene Identität. — Aus der höchst siedenden Fraktion (270° — 280°) des durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnenen Oeles erhielt man ein bei 274° siedendes Oel, das sofort im Kühler zu weissen Blättchen erstarrte. Dieselben besaßen schönen Fettglanz. Durch Behandeln mit Aether-Alkohol, dann mit reinem Alkohol ging ein grosser Theil der Substanz in Lösung. Die zurückbleibenden Kryställchen waren in Alkohol ziemlich schwer löslich und zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel einen Schmelzpunkt von 127° (uncorr.) Für Paradijodbenzol ist derselbe zu 129° (corr.) angegeben. Eine Jodbestimmung dieser Substanz ergab die für Dijodbenzol berechnete Zahl.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4J_2$
J	76.56	76.97 pCt.

Durch Extraktion mit Benzol gingen nur die Dijodbenzole in Lösung. Der Rückstand wurde nach Abdampfen des Benzols in gleicher Weise wie oben behandelt, um reines Paradijodbenzol zu erhalten.

Die Trennung der in Aether-Alkohol gelösten Dijodbenzole war wegen Mangels an Substanz nicht durchführbar, doch haben Schmelzpunktbestimmungen verschiedener Krystallisationen erwiesen, dass ein Gemenge von Paradijodbenzol mit einem oder beiden anderen Isomeren vorlag.

Die Umwandlung erfolgt nach der Gleichung:



Man erhält indess hier neben viel Benzol und freiem Jod relativ wenig Dijodbenzol. Dies ist leicht verständlich. Nimmt man nämlich an, dass bei dieser Reaktion, analog der Umsetzung des Brombenzols, Jodwasserstoff gebildet wurde, welcher ja auf vorhandenes Monojodbenzol unter Bildung von Benzol und Jod einwirkt, so versteht man die reichlichere Bildung von Benzol und Jod, sowie das Nichtauftreten von Jodwasserstoff.

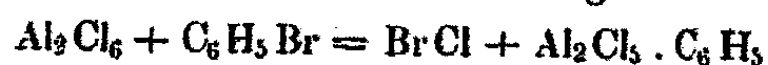
In nachfolgender Tabelle sind die Reaktionsprodukte der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chlor-, Brom- und Jodbenzol zusammengestellt:

I. Chlorbenzol	II. Brombenzol	III. Jodbenzol
Keine Einwirkung	ClH	ClH
	BrH	J_2
	C_6H_6	C_6H_6
	$C_6H_4Br_2$	$C_6H_4J_2$
	Beginn der Reaktion: über 100°	zwischen 70 — 80° .

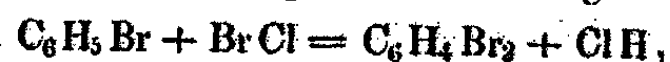
Die drei Monohalogenderivate des Benzols besitzen, wie aus diesem Schema ersichtlich, eine sehr verschiedene Reaktionsfähigkeit gegenüber Aluminiumchlorid. Das Chlorderivat reagirt nicht, das Bromderivat verhältnissmässig schwer im Vergleiche zu dem Jodderivate, das sehr leicht und fast vollständig zersetzt wird. Diese Gradation erscheint aber als keine regelmässige, wenn man einerseits das immerhin ähnliche Verhalten des Brom- und Jodbenzols, andererseits die absolute Indifferenz des Chlorbenzols in Betracht zieht.

Im Anschluss an das Gesagte sei noch erwähnt, dass Paradibrombenzol von Aluminiumchlorid nicht angegriffen wird.

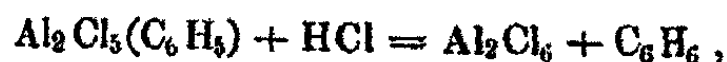
Für das auffallende Verhalten des Brom- und Jodbenzols gegen Aluminiumchlorid eine befriedigende Erklärung zu finden, dürfte schwierig sein. Die folgende Hypothese möge nur als ein Versuch zu einer solchen betrachtet werden: Nimmt man an, dass Aluminiumchlorid und Brombenzol in erster Linie nach der Gleichung:



auf einander wirken und dass das entstandene Chlorbrom auf ein weiteres Brombenzolmolekül folgendermassen reagire:



so wäre damit die Bildung des Dibrombenzols und der Salzsäure erklärt. Wirkt nun ein Theil der entstandenen Salzsäure auf das in der Reaction gebildete $\text{Al}_2\text{Cl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)$ nach dem Schema:



so ist auch das Auftreten des Benzols verständlich gemacht. Das Auftreten der Bromwasserstoffsäure und der harzigen, nicht flüchtigen Körper lässt sich, solange die Natur der letzteren unbekannt ist, natürlich nicht in einfacher Weise deuten.

Die mitgetheilten Beobachtungen erinnern an das von Fittig und Büchner (Liebig's Annalen 188, 23) studirte Verhalten des Parabromanilins, das bei der Destillation in Anilin, Di- und Tribromanilin zerfällt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Professor Victor Meyer für die freundliche Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank zu sagen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

372. M. Oeresole: Ueber die Acetessigsäuren.

(Eingegangen am 27. Juli.)

Obwohl wenige Verbindungen in gleich mannichfaltiger und eingehender Weise untersucht worden sind, als der Acetessigester und seine Homologen, so kannte man doch bisher merkwürdigerweise die denselben zu Grunde liegenden Säuren nicht. Zahlreiche Forscher, unter diesen am gründlichsten Wislicenus im Laufe seiner berühmten Untersuchungen, haben die Spaltungsprodukte dieser Ester unter dem Einflusse von Alkalien studirt, und als solche Ketone, Essigsäure und deren Homologen, Kohlensäure und Alkohol aufgefunden. Niemals aber begegneten sie derjenigen Säure, von welcher der untersuchte Ester sich direkt ableitet. Die grosse Zersetzbarkeit dieser Säuren, welche, wenn sie überhaupt existirten, offenbar mit äusserster Leichtigkeit in Kohlensäure und Acetone zerfallen mussten, liess die Auffindung und Isolirung derselben interessant erscheinen, und nachdem es mir kürzlich gelungen war¹⁾, durch Verseifung des Acetessigesters in der Kälte mit verdünnter Kalilauge, die Acetessigsäure, $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---COOH}$, zu erhalten, habe ich diese selbst, sowie einige ihrer Homologen näher untersucht.

Als beste Darstellungsmethode für die verschiedenen Acetessigsäuren hat sich folgende ergeben, nach welcher sowohl Acetessigsäure als auch Mono- und Dimethyl-, und Benzylacetessigsäure dargestellt wurden:

Der Aethylester der zu erhaltenden Säure wird mit etwas mehr als einem Molekül Kali in $2\frac{1}{3}$ procentiger wässriger Lösung versetzt und bis zur Lösung geschüttelt, was je nach der Natur des Esters kürzere oder längere Zeit in Anspruch nimmt. Acetessigester z. B. löst sich fast augenblicklich, beim Benzylacetessigester hingegen ist anhaltendes Schütteln erforderlich.

Ein zu langes Stehen des Esters mit der Kalilauge schadet übrigens nicht, da verdünnte Lösungen der acetessigsäuren Alkalien nur sehr langsam in Alkalicarbonat und Keton zerfallen, und somit, wenn einmal die Verseifung des Esters stattgefunden hat, in der Kälte nur wenig des gebildeten acetessigsäuren Alkalis sich zersetzt.

Hat nun die alkalische Lösung des Esters lange genug gestanden, (wenigstens 24 Stunden), so wird sie mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aether wird vorsichtig abgedunstet und die hinterbleibende Mischung der neuen Säure und des unveränderten Esters mit Wasser und Baryumcarbonat verrieben, wobei die Säure als Baryumsalz in Lösung geht, der Ester aber zurückbleibt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1326.

Die Baryumsalzlösung wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether von gelöstem Ester befreit. Aus der nun reinen Lösung des Baryumsalzes lässt sich letzteres durch möglichst rasches Eintrocknen über Schwefelsäure zuerst im Vacuum und zuletzt bei gewöhnlichem Drucke erhalten, wobei es sich allerdings schon theilweise in Baryumcarbonat und Keton spaltet.

Die freien Säuren wurden erhalten durch Zersetzung der Baryumsalze mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether, Abdunsten desselben und Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Drucke.

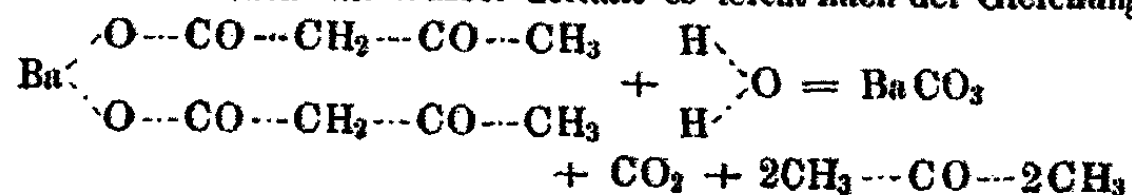
Versuche, den Acetessigester und seine Homologen durch concentrirte Kalilauge (2 Kali auf 3 Wasser) zu verseifen, ergaben eher ungünstigere Resultate.

Die auf die eben angegebene Weise dargestellten Verbindungen mögen nun hier beschrieben werden.

Acetessigsäure.

Betreffs der Acetessigsäure habe ich meiner ersten Mittheilung nur wenig beizufügen. Das Silber- und das Kupfersalz sind noch unbeständiger als das Baryumsalz. Letzteres ist sehr zerfliesslich, in verdünnter Lösung sehr haltbar. Beim Verdunsten seiner Lösung, sei es in vacuo, sei es unter gewöhnlichem Drucke, erleidet es eine partielle Zersetzung in Aceton, Baryumcarbonat und Kohlensäure. Das getrocknete Salz enthielt in Folge dessen auch Baryumcarbonat und konnte daher nicht direkt analysirt werden. Dennoch war es möglich, es auf 2 Arten als acetessigsaures Baryum zu charakterisiren, denn:

I. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es leicht nach der Gleichung:



d. h. auf 1 Molekül entweichender Kohlensäure sollte 1 Molekül Baryumcarbonat gebildet werden. Der Versuch gab in der That dieses Verhältniss. Es wurde nämlich gefunden:

Baryumcarbonat (als Sulfat gewogen) = 0.5156 g
[Gefundenes Sulfat: 0.6098]
Freie Kohlensäure = 0.1176 g

Demnach kam auf 1 Molekül Kohlensäure:

	Gefunden	Berechnet
Baryumcarbonat	0.98	1.00 Mol.

Der Versuch wurde in der Art vorgenommen, dass die Lösung des Baryumsalzes im kohlensäurefreien Luftstrome am Rückflusskühler 3 Stunden gekocht wurde. Die entweichende Kohlensäure passirte mit der Luft erst einen mit Schwefelsäure gefüllten (ungewogenen)

Kaliapparat, in welchem mitgerissene Wasser- und Acetondämpfe zurückgehalten wurden, und wurde dann in einem gewogenen Kaliapparat absorbiert.

Das ausgeschiedene Baryumcarbonat wurde im Kolben selbst direkt in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt.

II. Eine Baryumbestimmung der lufttrockenen, aber durch Baryumcarbonat verunreinigten Substanz wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Eine abgewogene Menge wurde in Wasser gelöst, das suspendierte Baryumcarbonat mittelst eines Ueberschusses von Halbnormalsalzsäure gelöst, und mit Halbnormalsoda zurücktitrirt, bis eben eine bleibende Trübung von wieder ausgeschiedenem Baryumcarbonat eintrat. So liess sich das beigemengte Baryumcarbonat annähernd bestimmen. Alsdann wurde mit Schwefelsäure gefällt, das Gesamtbaryum als Sulfat gewogen und das Carbonat in Abzug gebracht.

Der Baryumgehalt des acetessigsäuren Baryums wurde auf diesem Wege entsprechend der Formel $\text{Ba}(\text{CO}_2\text{---CH}_2\text{---CO---CH}_3) + \text{H}_2\text{O}$ gefunden:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ba	37.8	37.9	37.8 pCt.

Da es aber unmöglich ist, in dem vorliegenden Salze den Wassergehalt direkt zu bestimmen, so hat dieses Resultat an sich keine absolute Beweiskraft, gewinnt aber immerhin einigen Werth durch die weiter unten angeführte Baryumbestimmung im dimethylacetessigsäuren Baryum, welche nach derselben Methode ausgeführt einen Baryumgehalt ergibt, welcher auf das wasserfreie Salz stimmt.

Bei der

Trocknen Destillation

liefert acetessigsäures Baryum: Aceton, welches sowohl an dem Geruch als auch am Siedepunkte, der genau bei 56° lag, erkannt wurde. Daneben entsteht ohne Schwärzung Baryumcarbonat.

Wie schon mitgetheilt, ist die freie Acetessigsäure eine hygroskopische sehr saure Flüssigkeit, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt und beim Erwärmen schon unter 100° stürmisch in Kohlensäure und Aceton zerfällt. Die freie Säure sowie ihre Salze färben sich mit Eisenchloridlösung rothviolett.

Da bekanntlich Körper, welche mehrere Methylgruppen im Molekül enthalten, im allgemeinen grössere Krystallisationsfähigkeit besitzen als analoge Körper, die frei oder ärmer an Methylgruppen sind, so war zu erwarten, dass vielleicht Mono- und Dimethylacetessigsäure sowie deren Salze krystallisiren würden und in Folge dessen analysen-

rein zu erhalten wären. Dies hat sich, wenigstens für die Dimethylacetessigsäure, bestätigt.

Monomethylacetessigsäure.

Monomethylacetessigsäure, aus Monomethylacetessigester nach der anfangs angegebenen Methode bereitet, ist in ihren Eigenschaften der Acetessigsäure ganz ähnlich: dickflüssig, stark sauer, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Sie zersetzt sich beim Erwärmen in Kohlensäure und Aethylmethylketon.

Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich, giebt mit Silbernitrat keine Fällung, mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Färbung.

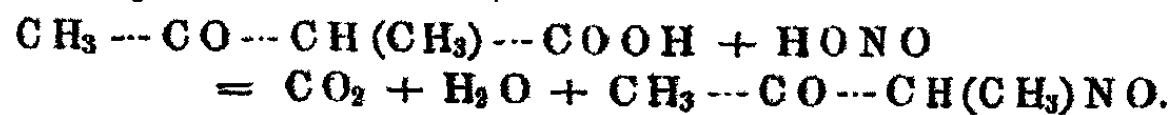
Eine Spaltung desselben durch Kochen mit Wasser wurde, genau wie mit dem acetessigsauren Baryum, ausgeführt und ergab auf 1 Molekül Kohlensäure:

	Gefunden	Berechnet
Baryumcarbonat	1.008	1.00 Mol.

Die trockene Destillation des Baryumsalzes lieferte, wie zu erwarten, Aethylmethylketon, das bei 79—82° (statt bei 81°) kochte.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylacetessigsäure.

Ich habe (l. c.) angegeben, dass acetessigsaures Baryum mit salpetriger Säure behandelt, glatt Nitrosoaceton liefert. Dementsprechend giebt methylacetessigsaures Baryum bei derselben Behandlung Nitrosomethylacetone, welches sofort rein und vom richtigen Schmelzpunkte 74° erhalten wird. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Dimethylacetessigsäure.

Wie erwartet wurde, krystallisirt die Dimethylacetessigsäure sowie auch deren Baryumsalz. Ueber Schwefelsäure getrocknet bildet sie farblose, wohlausgebildete Krystalle von erfrischeudem und zugleich saurem Geruche, die aber in fortwährender Zersetzung zu Kohlensäure und Isopropylmethylketon begriffen und dazu so eminent hygroskopisch sind, dass sie sich auf keine Weise von einem Gefäss in ein anderes bringen lassen, ohne schon vorher grossentheils zerflossen zu sein. Es musste daher auch hier von der direkten Analyse Abstand genommen werden, die dann aber beim Baryumsalz gelang.

In ihren sonstigen Eigenschaften stimmt die Dimethylacetessigsäure mit den beiden zuvor beschriebenen Säuren überein.

Das Baryumsalz krystallisiert beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure und ist etwas beständiger als acetessigsäures und monomethylacetessigsäures Baryum. Es ist ebenfalls in Wasser leicht löslich, mit Eisenchlorid giebt es in concentrirter Lösung einen braunen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Die verdünnte Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine braune Färbung ohne Trübung, mit mehr Reagens eine schmutzig violette und schliesslich eine dunkelbraungelbe Färbung. Mit Silbernitrat entsteht in der Kälte kein Niederschlag, beim Kochen wird Silber ausgeschieden. Mit salpetriger Säure entsteht kein Dimethylnitrosoacetone, sondern neben unveränderter Dimethylacetessigsäure erhält man in ganz geringer Menge eine stickstofffreie Säure, die näher untersucht werden soll.

Die

Trockne Destillation

des noch etwas feuchten Salzes lieferte Methylisopropylketon vom richtigen Siedepunkt 92°.

Auch von diesem Salze wurde eine Spaltung durch Kochen mit Wasser vorgenommen. Es sollte dabei, wie bei den schon beschriebenen Spaltungen, 1 Molekül Kohlensäure auf 1 Molekül Baryumcarbonat gebildet werden.

Der Versuch ergab auf 1 Molekül Kohlensäure:

	Gefunden	Berechnet
Baryumcarbonat	1.02	1.00 Mol.

Eine Baryumbestimmung wurde in dem mit Baryumcarbonat verunreinigten Salze auf dieselbe Weise wie beim acetessigsäuren Baryum ausgeführt und ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ba}(\text{CO}_2 \cdots \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_3)_2$
Ba	34.03	34.35 pCt.

Benzylacetessigsäure.

Schliesslich wurde noch Benzylacetessigester der Verseifung unterworfen. Die erhaltene Benzylacetessigsäure bildet ein stark saures, aromatisch riechendes Oel, das sich in Wasser nur schwer löst und beim Erwärmen unter Entweichen von Kohlensäure und Bildung von Benzylacetone zersetzt wird.

Das Baryumsalz ist in Wasser löslich, nicht hygroskopisch und zersetzt sich beim Eindunsten seiner Lösungen partiell unter Bildung von Baryumcarbonat. Beim Kochen mit Wasser war die Bildung von 1 Molekül Kohlensäure und 1 Molekül Baryumcarbonat zu erwarten. Der Versuch ergab auf 1 Molekül Kohlensäure:

	Gefunden	Berechnet
Baryumcarbonat	1.05	1.00 Mol.

Die Trockne Destillation des Baryumsalzes

lieferte, wie zu erwarten, ein bei 225—230° (uncorr.) siedendes Oel. Benzylacetone siedet bei 235°.

Concentrirte Lösungen des Baryumsalzes geben mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der bei längerem Stehen am Tageslicht sich dunkel färbt und in Wasser gerade so löslich ist, dass er beim Waschen völlig in Lösung ging. Die wässrigen Lösungen zersetzen sich beim Kochen und beim Eindampfen unter Silberabscheidung.

Mit Eisenchlorid giebt benzylacetessigsaures Baryum einen braunen, in Alkohol löslichen Niederschlag, während Benzylacetessigester mit alkoholischer Eisenchloridlösung eine intensiv blauviolette Färbung hervorbringt.

Mit salpetriger Säure liefert das Salz einen krystallisirten Körper vom Schmelzpunkt 80—81°. Dieser erwies sich als das bisher noch unbekannte Nitrosobenzylacetone, denn die Analyse ergab:

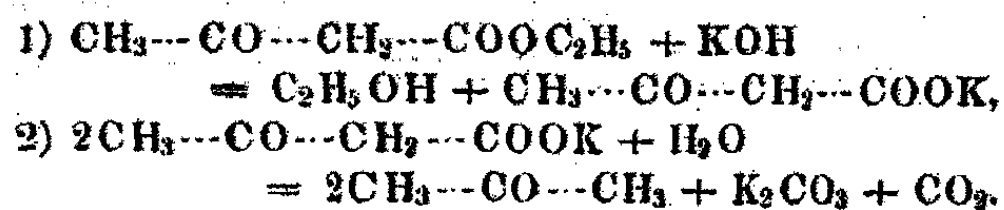
	Gefunden	Berechnet
C	67.57	67.80 pCt.
H	6.68	6.21 »

Der Körper krystallisirt in weissen Nadeln, die, unter theilweiser Zersetzung, sublimirbar sind.

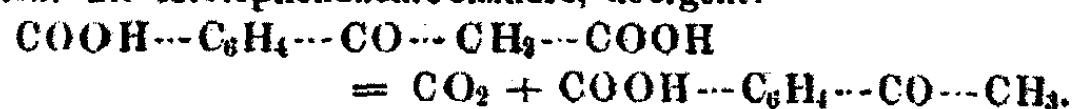
Aus den mitgetheilten Thatsachen ergibt sich also, dass wässrige Alkalien auf Acetessigester und dessen Homologen in der Kälte glatt verseifend einwirken. Ketonspaltung, wenn sie überhaupt schon in diesem Momente auftritt, findet jedenfalls nur in geringem Maasse statt, denn irgendwie erhebliche Mengen entstandenen Acetons würden sich am Geruche leicht erkennen lassen. Acetongeruch konnte aber nicht wahrgenommen werden. Säurespaltung findet neben der Verseifung gar nicht statt, da sonst die dargestellten Baryumsalze der Acetessigsäuren essigsaures Baryum und dessen Homologen hätten enthalten müssen; dies war indessen nicht der Fall, denn es wäre dann nicht das richtige Verhältniss zwischen Kohlensäure und Baryumcarbonat bei der Spaltung durch Kochen gefunden worden, die Baryumbestimmungen in den Salzen hätten einen zu hohen Baryumgehalt ergeben und schliesslich wäre in der freien Acetessigsäure sowie in deren Homologen die Beimengung freier Fettsäuren durch den Geruch unschwer zu erkennen gewesen.

Vorstehende Untersuchung erlaubt noch den weiteren Schluss zu ziehen, dass die Kohlensäureketonabspaltung des Acetessigesters in 2 Phasen verläuft, von denen die erste in der Bildung von Alkohol und acetessigsaurem Alkali besteht, die zweite in der so leicht statt-

findenden Spaltung der letzteren mit Hilfe eines Moleküls Wasser, in Kohlensäure, Alkalicarbonat und Aceton.



Die hervorragendste Eigenschaft der beschriebenen Acetessigsäuren in freiem Zustand und in Form ihrer Salze ist wohl deren grosse Unbeständigkeit. Hierin stimmen sie überein mit einer andern Keton-säure: der von Gabriel und Michael dargestellten Benzoylessig-orthocarbonsäure, $\text{COOH---C}_6\text{H}_4\text{---CO---CH}_2\text{---COOH}$ ¹⁾, welche mit Leichtigkeit unter Abgabe von Kohlensäure in das ihr entsprechende Aceton: die Acetophenoncarbonsäure, übergeht:



Aber nicht nur bezüglich ihrer Zersetzlichkeit stehen die Acetessigsäuren der Benzoylessigorthocarbonsäure nahe, sondern auch in ihrer Constitution haben sie mit derselben Eines gemein: dass nämlich in ihnen, sowie in dieser, Carboxyl und Carbonyl durch bloss ein Methylen oder ein alkylsubstituirtes Methylen getrennt sind.

Die Unbeständigkeit der Acetessigsäuren bestätigt daher eine Regel, welche von Gabriel und Michael²⁾ schon angedeutet worden ist, und welche ich folgendermassen präcisiren möchte: Ketonsäuren sind unbeständig, wenn in ihnen Carbonyl von Carboxyl durch ein Methylen oder durch ein alkylsubstituirtes Methylen getrennt ist (Acetessigsäuren, Benzoylessigorthocarbonsäure); beständig aber sind solche Ketonsäuren, in welchen Carbonyl und Carboxyl durch mehrere Methylengruppen (Lävulinsäure) durch einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest (Benzoylbenzoesäuren) oder aber auch gar nicht getrennt sind. (Brenztraubensäure, Benzoylameisensäure). Gemäss dieser Regel zeigen die beiden Isomeren, Lävulinsäure und Methylacetessigsäure, ein total verschiedenes Verhalten; erstere destillirt und bildet beständige Salze, die letztere, sowie ihre Salze, zerfällt schon unter 100° in Kohlensäure und Methylaceton.

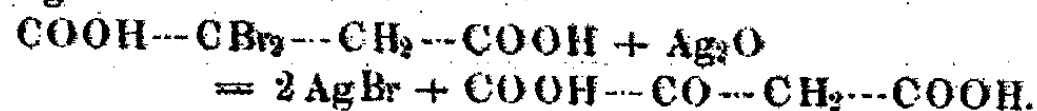
Ein weiterer eclatanter Beweis für die Richtigkeit dieser Regel ergibt sich aus dem von Beilstein und Wiegand neulich³⁾ ver-

¹⁾ Diese Berichte X, 1553.

²⁾ Diese Berichte XI, 1014.

³⁾ Diese Berichte XV, 1499.

geblich angestellten Versuch, durch Einwirkung von Silberoxyd auf Isodibrombernsteinsäure Oxalylessigsäure darzustellen, nach der Gleichung:



Offenbar bildet sich anfangs diese Säure, welche aber, mit dem Verhalten der Acetessigsäuren vollkommen harmonirend, sofort in Brenztraubensäure und Kohlensäure zerfällt:



Auch hier liegt eine Ketonsäure vor, in welcher ein Carboxyl von Carbonyl durch ein Methylen getrennt ist, und auch diese Säure ist unbeständig.

Die aus vorstehenden Versuchen sich ergebenden Resultate sind kurz zusammengefasst folgende:

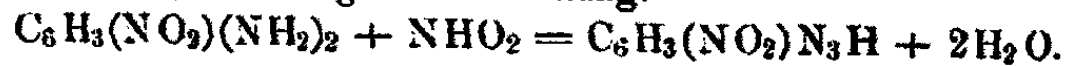
1. Acetessigester und dessen Homologen werden von Alkalien in der Kälte verseift.
2. Die so erhaltenen Salze und Säuren zerfallen sehr leicht in die entsprechende Acetone und Kohlensäure, respektive Carbonat.
3. Die Kohlensäureketonspaltung der Acetessigester durch Alkalien zerfällt in 2 Phasen.
4. Mit salpetriger Säure behandelt liefern die Acetessigsäuren und ihre einfach substituirten Homologen Kohlensäure und die entsprechenden Nitrosoacetone.
5. Die Zersetzlichkeit der Acetessigsäuren beweist die Regel, dass Ketonsäuren unbeständig sind, wenn bei ihnen Carbonyl und Carboxyl durch ein Methylen oder ein alkylsubstituirtes Methylen getrennt sind.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

373. Peter Griess: Ueber die Constitution der Azimidoverbindungen.

(Eingegangen am 28. Juli.)

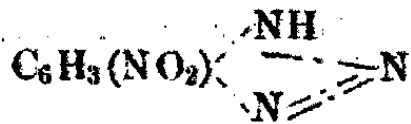
Mit dem Namen Azimidoverbindungen bezeichne ich diejenige Körpergruppe, deren einzelne Glieder bis jetzt nur durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Orthodiamidoverbindungen erhalten worden sind, und von denen das erste schon vor mehr als 20 Jahren von A. W. Hofmann ¹⁾ aus Orthodiamidonitrobenzol dargestellt wurde, nach folgender Gleichung:



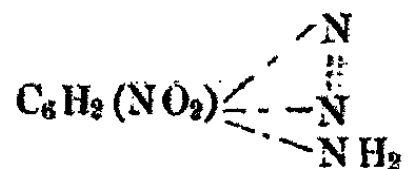
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 249.

Ausser der Hofmann'schen sind, meines Wissens wenigstens, nur noch 5 andere Verbindungen bekannt geworden, welche dieser Körpergruppe zuzurechnen sind, nämlich zwei von mir aufgefundenen¹⁾ und nach der Formel $C_7H_5N_3O_3$ zusammengesetzte isomere Säuren, von denen die eine aus β - und die andere aus γ -Diamidobenzoësäure entsteht, ferner zwei Basen: $C_6H_5N_3$ und $C_7H_7N_3$, welche Ladenburg²⁾ aus Orthodiamidobenzol beziehungsweise Orthodiamidotoluol dargestellt hat, und endlich eine von H. Rudolph³⁾ aus Orthoamidophenylurethan gewonnene indifferente Substanz, von der Zusammensetzung $C_9H_9N_3O_3$.

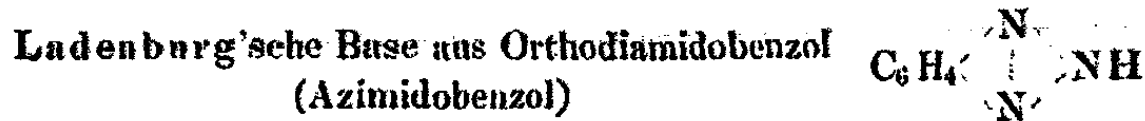
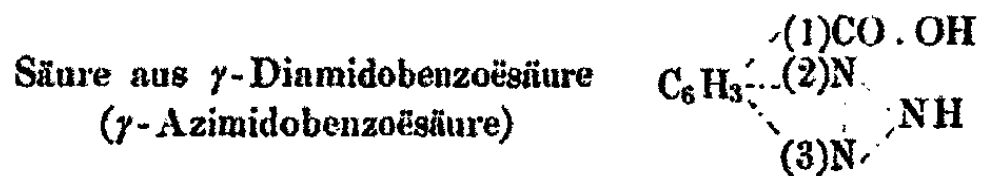
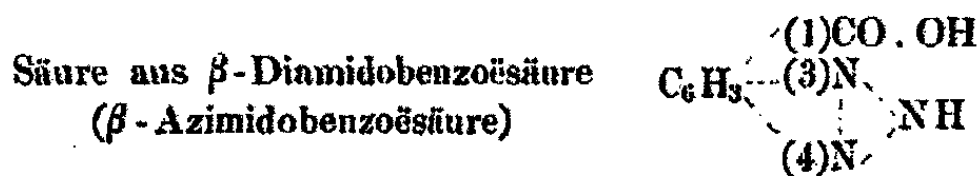
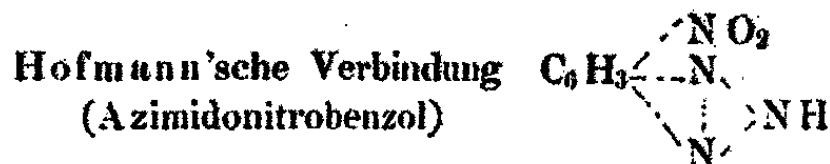
Ueber die Constitution dieser Körper haben sich besonders Kekulé und Ladenburg⁴⁾ ausgesprochen. Während der erstere beispielsweise die Hofmann'sche Verbindung nach der Formel



constituirt betrachtet, hat letzterer die rationelle Formel



dafür in Vorschlag gebracht. Ich glaube beweisen zu können, dass keine dieser beiden Ansichten richtig ist, sondern dass vielmehr die in Rede stehenden Körper in folgender Weise aufzufassen sind:

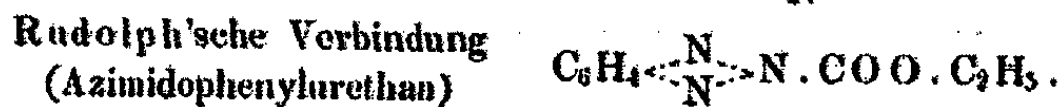
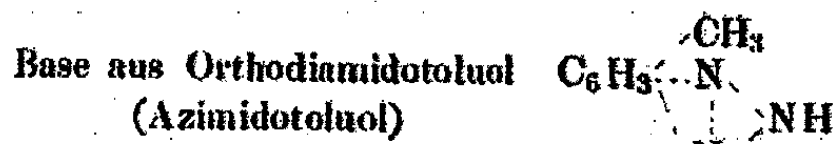


¹⁾ Diese Berichte V, 200.

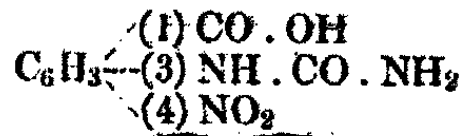
²⁾ Diese Berichte XI, 219.

³⁾ Diese Berichte XII, 1296.

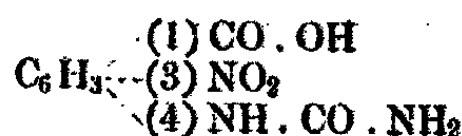
⁴⁾ Lehrbuch der organischen Chemie II, 739.



Mein Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassungsweise gründet sich auf Folgendes. Unter den 5 isomeren Nitrouramidobenzoë Säuren, welche ich kennen gelehrt habe, sind zwei, deren Constitution unzweifelhaft die nachstehende ist:

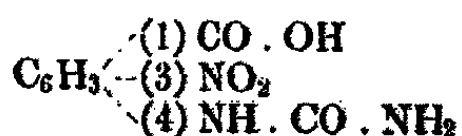
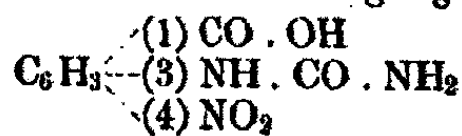


β -Nitrouramidobenzoë Säure

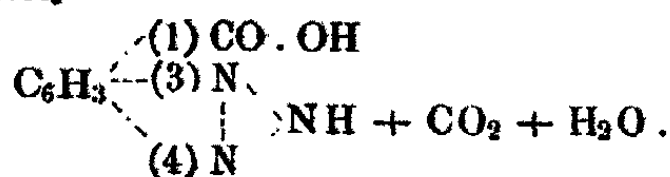


δ -Nitrouramidobenzoë Säure
(Nitrouramidodraeysäure)

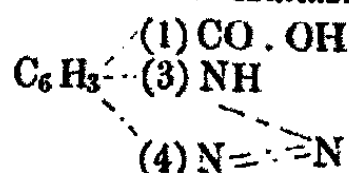
Ich habe nun gefunden, dass wenn man diese Säuren eine Zeit lang mit concentrirter Kalilauge zum Kochen erhitzt, sie beide, unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak, in β -Azimidobenzoë Säure übergeführt werden, welche Thatsache, wie sich aus dem Folgenden ergibt, nur dann erklären lässt, wenn dieser Säure die oben gegebene rationelle Constitution beigelegt wird:



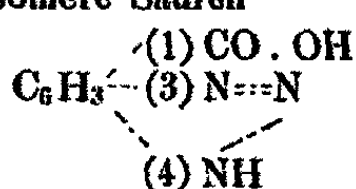
liefern beide:



»Es ist ohne Weiteres ersichtlich, dass bei dieser Reaktion nach der Kekulé'schen Auffassungsweise zwei isomere Säuren



und

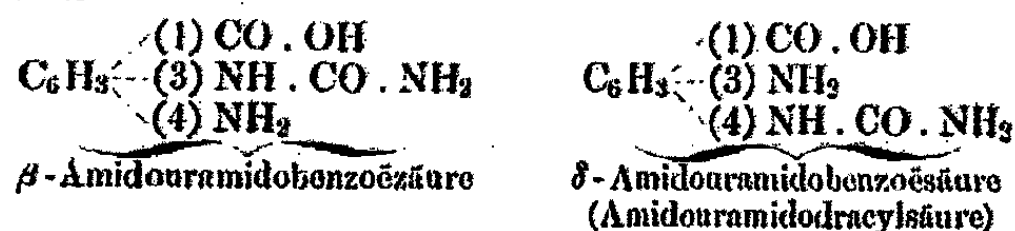


entstehen müssten, und ebenso bedarf es auch keiner weiteren Auseinandersetzung, dass nach derjenigen von Ladenburg das Auftreten einer Azimidobenzoë Säure überhaupt gar nicht möglich erscheint¹⁾.

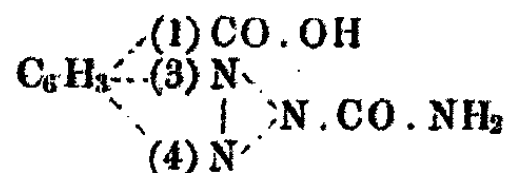
¹⁾ Auch der Umstand, dass, wie ich ermittelt habe, die Azimidverbindungen bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure keine Triamidverbindungen liefern, sondern zu Diamidverbindungen und Ammoniak reducirt werden, ist mit der Ladenburg'schen Ansicht nicht in Einklang zu bringen.

Ich kann noch eine weitere Thatsache anführen, durch welche die Richtigkeit meiner eigenen und die Unzulässigkeit der Ansichten von Kekulé und Ladenburg dargethan wird.

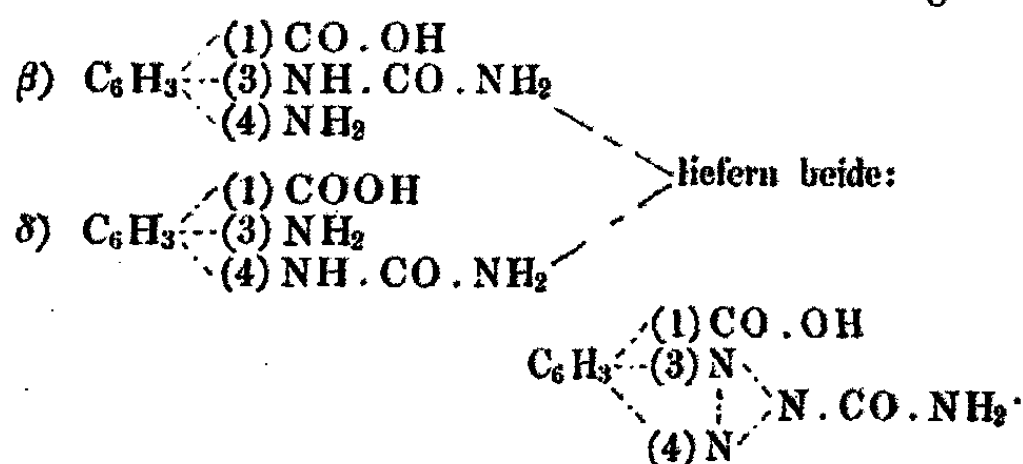
Durch Behandlung mit Zinn und verdünnter Salzsäure werden die zwei oben erwähnten isomeren Nitrouramidobenzoësäuren¹⁾ zu entsprechenden Diamidosäuren reducirt, deren Constitution natürlich die folgende ist:



Versetzt man diese beiden Amidouramidobenzoësäuren, in sehr verdünnter salzsaurer Auflösung, mit salpetrigsaurem Kalium, so werden sie beide, indem sie je 3 Atome Wasserstoff gegen 1 Atom Stickstoff austauschen, in ein und dieselbe Azimidouramidobenzoësäure übergeführt, deren Constitution, ihres zweifachen Ursprungs gemäss, nur durch die Formel:



ausdrückbar ist, wie sich aus dem Nachstehenden sofort ergibt:

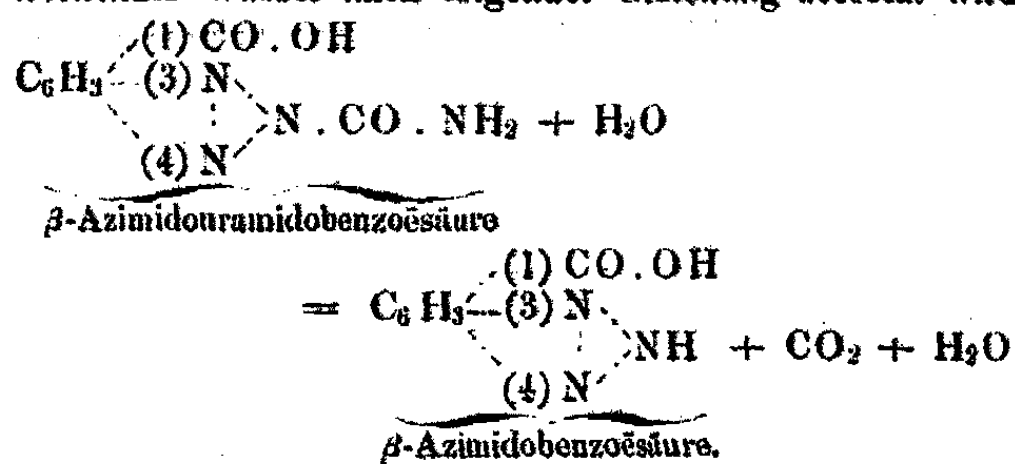


¹⁾ Die Nitrouramidobenzoësäuren entstehen bekanntlich aus den betreffenden Dinitrouramidobenzoësäuren beim Kochen mit verdünntem wässrigem Ammoniak. Ueber die Constitution der letzteren habe ich noch niemals eine bestimmte Ansicht geäussert, glaube jedoch nunmehr anführen zu sollen, dass ich geneigt

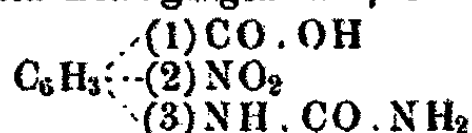
bin, diese durch die Formel $\text{C}_6\text{H}_3 \cdots \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{N} \cdot \text{NO}_2 \end{array} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ auszudrücken. Was

die neulich von Stüdel (diese Berichte XIV, 904) aufgestellte Theorie anbelangt, nach welcher die Dinitrouramidobenzoësäuren »als salpetersaure Salze eigenthümlich constituirter Mononitroderivate« aufzufassen sind, so ergibt sich deren Unhaltbarkeit einfach schon aus der Thatsache, dass sich dieselben mit Basen zu Salzen vereinigen, aus welchen sie, z. B. durch Schwefelsäure, unverändert wieder abgeschieden werden.

Ueber die so entstehende Azimidouramidobenzoësäure bemerke ich nur, dass man sie in weissen, mikroskopischen Nadelchen erhält, die in kaltem Wasser nahezu vollkommen unlöslich sind, und dass sie durch kochendes Wasser nach folgender Gleichung zersetzt wird:



Schliesslich möchte ich noch anführen, dass unter den in dieser Mittheilung angegebenen Bedingungen die γ -Nitrouramidobenzoësäure:



in γ -Azimidobenzoësäure und γ -Azimidouramidobenzoësäure übergeführt wird, wogegen die α - und ϵ -Nitrouramidobenzoësäure,



ganz anders constituirte Umsetzungsprodukte liefern, auf welche ich bei einer nächsten Gelegenheit zurückzukommen gedenke.

374. A. Fehrmann: Darstellung von Bleisuperoxyd.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Gewöhnlich stellt man im Laboratorium Bleisuperoxyd durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure oder durch Fällung einer Lösung von essigsaurem Blei mittelst reinen kohlensauren Natriums und Einleiten von Chlorgas dar.

Man erhält es jedoch am billigsten und reinsten durch Versetzen einer concentrirten Chlorbleilösung (50—60° C.) mit Chlorkalklösung.

Man versetzt so lange mit Chlorkalklösung bis eine filtrirte Probe keine braune Färbung (Ausscheidung von Bleisuperoxyd) mehr erzeugt.

Nun filtrirt man ab und wäscht unter Luftabschluss gut aus.

Das auf diese Art dargestellte Superoxyd ist völlig rein und bildet ein fast schwarzes Pulver, welches sich am besten im feuchten Zustande aufheben lässt.

Die Darstellung mit essigsaurem Blei ist einerseits theurer und andererseits erfährt das entstandene Superoxyd durch die fast immer vorkommenden Verunreinigungen des essigsauren Bleis theilweise eine Zersetzung.

Neviges bei Elberfeld.

375. G. Lunge und R. Schoch: Ueber unterjodigsauren Kalk.

(Eingegangen am 1. August.)

Die chemische Literatur weist ungemein wenig über unterjodige Säure und deren Salze aus. Die spärlichen Beobachtungen, welche in Gmelin-Kraut's Chemie (I, 2, 280; II, 196, 391), im Neuen Handwörterbuche der Chemie (III, 885) und in den Jahresberichten zusammengestellt sind, sprechen alle von einer überaus leichten oder selbst augenblicklichen Zersetzung dieser, überhaupt immer nur vermutheten, aber nicht sicher isolirten, Verbindungen. Am interessantesten sind die Angaben von Schönbein (Journ. für prakt. Chemie 1861, Bd. 84, S. 387 ff.) über die Einwirkung von Ammoniak und Kali auf Jodlösung und die Reaktionen der dadurch erhaltenen Flüssigkeiten. Wir werden freilich sehen, dass die von ihm beobachteten Reaktionen zum grössten Theile nicht beweisend für die Existenz von unterjodigsauren Salzen sind; doch bleibt immerhin eine beweisende Reaktion, die Bleichkraft, übrig und wird man wohl seine, freilich nur qualitativ angestellten, Versuche als einen Beleg dafür ansehen dürfen, dass wirklich bei der Einwirkung von Jod auf Ammoniak oder Kalilauge nicht nur, wie man früher geglaubt hatte, Jodmetall und jodsaures Salz, sondern auch unterjodigsaures Salz gebildet wird.

Von Versuchen mit Kalk spricht weder Schönbein noch sonst Jemand; im Handwörterbuch (III, 885) ist ausdrücklich erwähnt, dass bei Einwirkung von Jod auf Kalk, Baryt und Strontian keine unterjodige Säure zu entstehen scheine. Demnach wäre es die bis jetzt allgemeine Annahme, dass die beim Einfließen von Jodlösung in Kalkwasser eintretende Entfärbung, welche natürlich von sehr vielen Chemikern beobachtet worden sein muss, nur auf der augenblicklichen Bildung von Jodcalcium und jodsaurem Kalk beruhe. Man kann nun doch die Frage aufwerfen, ob sich wirklich das Jod in dieser Beziehung so radical vom Chlor und Brom unterscheide, und wir haben daher die unten beschriebenen Versuche zur Entscheidung dieser Frage angestellt.

Zunächst wollen wir die Reaktionen discutiren, welche man zur Identificirung von jodsauren Salzen angewendet hat oder anwenden

könnte. Man muss bedenken, dass ein Gemenge von Jodmetall mit jodsaurem Salz bei Zusatz von Säuren schon in der Kälte alles Jod abscheidet ($RJO_3 + 5RJ = 3R_2O + 6J$) und dass sich demnach keine Reaktion verwerthen lässt, wobei die Ausscheidung von Jod in sauren Lösungen in Frage kommen könnte; man ist also auf alkalische Lösungen beschränkt. Unterchlorigsaure Salze bläuen bekanntlich auch in alkalischer Lösung den jodkaliumhaltigen Stärkekleister; von seinen unterjodigsauren Salzen behauptet Schönbein, dass sie ebenfalls den Stärkekleister, und zwar schon für sich, besser aber bei Zusatz von Jodkalium, bläuen. Man versteht nicht recht wie dies kommen kann, wieso nämlich die Stärkelösung die Reaktion von freiem Jod in einer Flüssigkeit anzeigen kann, welche Jodkalium, unterjodigsaures Kali und einen Ueberschuss von freiem Alkali enthält. Aber es liegt hier augenscheinlich etwas anderes vor. Schönbein spricht von der gelben Farbe seiner Lösung, welche auch wir anfangs stets erhielten, aber freiem Jod zuschrieben, weil sie nach einigen Stunden verschwand; dass selbst bei grossem Ueberschuss an freiem Alkali noch freies Jod in Lösung bestehen kann, hat gerade Schönbein selbst gezeigt (a. a. O. S. 393) und über die Ursache dieser Erscheinung, wenn auch sehr zaghaft, schon eine Vermuthung geäussert, welche seither mehrfache Bestätigung gefunden hat, dass nämlich Jodkalium mit Jod eine chemische Verbindung eingehe; diese kann zwar noch den Stärkekleister bläuen, wirkt aber nicht mehr so leicht und schnell als das völlig freie Jod auf Kali ein. Wir haben also in seinen gelben Lösungen nicht die Reaktion von unterjodigsaurem Kali, sondern von Jod selbst auf Stärkekleister vor uns.

Schönbein bemerkt ferner, dass diese Lösungen nicht nach Jod riechen, sondern einen eigenthümlichen safranähnlichen Geruch haben. Diesen Geruch haben auch wir bemerkt, aber möchten ihn entschieden mit dem des Jodoforms vergleichen, wobei wir dahingestellt sein lassen wollen, ob derselbe sowohl den unterjodigsauren Salzen als dem Jodoform zukommt, oder aus den ersteren durch Spuren von organischen Substanzen Jodoform gebildet wird, oder nicht vielmehr das Jodoform nach unterjodiger Säure riecht, indem Spuren davon sich zersetzen, z. B. $CHJ_3 + 3H_2O = CH_4 + 3HOJ$, was wohl nicht sehr wahrscheinlich, aber doch nicht undenkbar ist. Entscheidenden Werth für die Beurtheilung der Frage, ob ein unterjodigsaures Salz vorliegt oder nicht, wird man dieser Geruchsreaktion kaum zumessen wollen.

Die Reaktion, auf welche in dieser Beziehung Schönbein den grössten Werth legte, ist die, dass seine Flüssigkeit mit Wasserstoff-superoxyd sofort eine stürmische Entwicklung von Sauerstoffgas ergab. Er glaubt dies als entscheidend dafür ansehen zu müssen, dass wirklich unterjodigsaures Salz vorlag, weil einerseits unterchlorigsaure Salze dieselbe Reaktion zeigen, andererseits aber Wasserstoff-

superoxyd gegen Lösungen von Chloraten, Bromaten und Jodaten sich indifferent verhält. Aber wenn man den letzteren Versuch dahin abändert, dass man zu jodsaurem Kali (chemisch rein und neutral) noch reines Jodkalium setzt, so verhält sich die gemischte Lösung ganz genau wie diejenige von Schönbein. Sie trübt sich, wird braun (indem die dem Wasserstoffsuperoxyd zu seiner Conservirung zugesetzte freie Säure wirkt) und es entwickelt sich Sauerstoffgas in Strömen. Eine Lösung von Jod in Jodkalium für sich hat keine Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd in angesäuerter Lösung; die geringe Menge des durch die Säure freiwerdenden Jods kann also die Reaktion nicht veranlassen. Schönbein erwähnt allerdings, dass Jodlösung mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd sofort unter Entfärbung Sauerstoff entwickelt, aber dieser Versuch kann nichts beweisen, da das freie Alkali mit dem Jod unterjodigsaures Salz resp. KJ neben KJO_3 giebt und nun die Wirkung der letzteren auf H_2O_2 eintritt. Keinesfalls kann, wie man sieht, die Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd zur Entscheidung darüber benutzt werden, ob man KOJ oder ein Gemenge von KJ mit KJO_3 vor sich habe.

In der That bleibt für diesen Zweck nur eine unzweifelhafte Reaktion übrig, nämlich das Bleichen von Farbstoffen; auf diese ist denn auch bei unserer Arbeit das Hauptgewicht gelegt worden und werden wir unten im Näheren darauf eingehen. Ein Gemisch der Lösungen von Jodkalium und jodsaurem Kali zeigt, wenn die Substanzen ganz rein und namentlich säurefrei sind, durchaus keine bleichende Wirkung, z. B. auf Indigtinctor.

Das Material für unsere Versuche wurde dargestellt durch Zusammenreiben von fast chemisch reinem Kalkhydrat mit Wasser und Jod. Durch anhaltendes Zusammenreiben, z. B. von 33 g Jod mit 16 g Kalkhydrat und ca. 100 cem Wasser, mehrstündiges Stehen und Filtriren durch Asbest bekam man eine völlig farblose Lösung. Die meisten Versuche wurden allerdings mit einer Lösung angestellt, welche mit grösserem Ueberschuss von Kalk dargestellt war, nämlich 30 g Jod mit 50 g Kalkhydrat, filtrirt und auf ein Liter gebracht. Diese Flüssigkeit, welche in einem vor Tageslicht geschützten Raume aufbewahrt wurde, zeigte folgende Reaktionen:

a) Zusatz einer Säure bewirkt sofortige Ausscheidung von Jod, welches in Lösung bleibt.

b) Stärkelösung wurde nur anfangs afficirt, als die Flüssigkeit noch gelblich war, also jedenfalls noch freies resp. halbgebundenes Jod enthielt (vergl. oben); übrigens wurde sie auch dann nur getrübt und schwach violett gefärbt, während ein Tropfen Säure das tiefste Blau hervorrief. Als nach einigen Stunden unsere Lösung ganz ausgebleicht war (in welchem Zustande sie zu allen anderen Versuchen

verwendet wurde), trat mit Stärkelösung überhaupt gar keine Reaktion ein.

c) Wasserstoffsuperoxyd in etwas angesäuerter Lösung verursachte Trübung, Bräunung und reichliche Entwicklung von Sauerstoffgas.

d) Kobaltoxydlnitrat gab nur einen grünlichen Niederschlag, kein schwarzes Superoxyd.

e) Eine Anzahl von Theerfarbstoffen, welche aus verschiedenen Klassen ausgewählt waren, wurde nicht afficirt. Dagegen wurden Cochenillelösung, Blauholzabkochung, Lackmuslösung (diese nur wenig) und neutrale Indigearminlösung gebleicht.

f) Der Geruch der Flüssigkeit war der oben erwähnte, an Jodoform erinnernde.

Zu quantitativen Versuchen fanden wir am besten geeignet eine neutrale Lösung von Indigearmin. Um möglichst wenig von fremden Farbstoffen belästigt zu sein, bereiteten wir uns eine solche aus synthetischem (Baeyer'schem) Indigo, welche übrigens für diesen Zweck doch keinen erheblichen Vorzug vor einer durch Neutralisiren von käuflichem Indigearmin mit Soda erhaltenen Lösung zeigte. Jedenfalls muss dieselbe so weit verdünnt werden, dass der nach dem Ausbleichen der blauen Farbe hervortretende gelbe Ton nicht zu stark ist, weil sonst der Uebergang unmerklich wird; aber auch so gelang es nicht, eine Indiglösung direkt zur Messung der Bleichkraft unserer Jodkalklösung zu verwenden, weil die Entfärbung gegen das Ende hin ausserordentlich langsam erfolgte. Daher wurde folgendes indirekte, aber in seinen Grundlagen doch durchaus sichere Verfahren gewählt. Eine hinlänglich verdünnte Indiglösung wurde an jedem Versuchstage auf eine Chlorkalklösung gestellt, durch welche sie leicht und schnell ausgebleicht wurde; der Titre der Chlorkalklösung wurde stets zu gleicher Zeit durch eine genau normale Lösung von arsenigsurem Natron nach Penot's Methode ermittelt. Eine abgemessene Menge der Jodkalklösung (bei unseren Versuchen stets 20 ccm) wurde nun mit einer überschüssigen, abgemessenen Menge der Indiglösung versetzt, eine Viertel-Stunde lang stehen gelassen um die Reaktion zu vollenden, dann Chlorkalklösung zugesetzt, bis das Blau in reines Gelb übergegangen war (bei grösserem Ueberschuss von Chlorkalk fielen die Resultate nicht gleichmässig aus, augenscheinlich durch Einwirkung von Chlorkalk auf die nicht blauen Farbstoffe) und sofort der kleine Ueberschuss an Chlorkalk durch Arsenlösung bestimmt. Die Resultate dieser Methode, welche vielleicht etwas complicirt erscheinen möchte, fielen fast immer recht gleichmässig aus.

Zur näheren Erläuterung sei hier die erste der Analysen unserer Jodkalklösung (am 29. Juni) ausführlich beschrieben. 20 ccm der

Lösung, versetzt mit 100 cem Indiglösung ($= 14.3$ cem Chlorkalklösung) brauchten 6.5 cem Chlorkalklösung und dann 0.55 cem Arsenlösung. Letztere war $= 0.84$ cem des Chlorkalks, also war wirklich nur $6.5 - 0.84 = 5.66$ cem Chlorkalk zurückgebraucht worden und $14.3 - 5.66 = 8.64$ cem Chlorkalk entspricht der Menge der durch den Jodkalk gebleichten Indiglösung. Diese ist aber $= 5.66$ cem der Zehntelnormal-Arsenlösung, $= 0.0718$ bleichendem Jod.

Bei einem zweiten Versuche brauchte man 6.9 cem Chlorkalk $- 0.8$ cem Arsen ($= 1.22$ cem Chlorkalk), daher für den Jodkalk $14.3 - (6.9 - 1.22) = 8.62$ cem Chlorkalk $= 0.0717$ g bleichendes Jod. Auch bei den folgenden Versuchen wurden stets zwei Analysen derselben Flüssigkeit gemacht.

Am nächsten Tage zeigten 20 cem Jodkalklösung, welche Einheit auch bei allen folgenden Versuchen anzunehmen ist, $= 0.0533$ g bleichendes Jod, d. i. 25.5 pCt. Abnahme gegen den ersten Tag. Eine mit Wasser verdünnte und eine Stunde lang gekochte Probe zeigte noch 0.0253 g, d. i. 52 pCt. der ungekochten Flüssigkeit.

Am 3. Juli fand sich nur eine Abnahme von 2 pCt., aber eine 2 Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzte Probe hatte 46 pCt. abgenommen. Für alle anderen Proben blieb die Lösung in dem vor Licht geschützten Raume aufbewahrt. Die Lösung hatte selbst am 9. Tage nur 35.7 pCt., am 23. Tage allerdings um 76 pCt. an bleichendem Jod gegenüber der frisch dargestellten abgenommen. Eine am 9. Tage vorgenommene Probe mit einer sieben Stunden lang heftig gekochten Lösung zeigte eine Abnahme von 53 pCt. gegenüber der ungekochten Lösung.

Der Gesamtgehalt der Lösung an Jod (ermittelt durch Reduktion vermittelt der Kupferzinkkette) betrug nach zwei Versuchen 0.4900 $- 0.4889$, im Mittel 0.4894 g in 20 cem. Hiervon war in der frisch bereiteten Lösung 0.0717 oder 14.6 pCt. als »bleichendes Jod« (CaOJ_2 oder $\text{CaO}_2\text{J}_2 + \text{CaJ}_2$) vorhanden: das übrige Jod war jedenfalls in dem Verhältnisse von 1 Molekül CaJ_2O_6 auf 5 Moleküle CaJ_2 vorhanden, wie es durch Zersetzung von 6CaOJ_2 entstehen muss, denn noch am letzten Tage zeigte die Titrierung der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit vermittelt arsenigsauren Natrons ganz bestimmt, dass alles Jod durch verdünnte Säuren ausgeschieden wurde, wie es nur für $\text{CaJ}_2\text{O}_6 + 5\text{CaJ}_2$ oder für $\text{CaO}_2\text{J}_2 + \text{CaJ}_2$ möglich ist.

Aus diesen Versuchen kann man folgende Schlüsse ziehen:

Jod mit Kalkhydrat und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, giebt, neben Jodcalcium und jodsaurem Kalk, eine

ganz beträchtliche Menge einer farblosen, schwach riechenden, bleichen Verbindung, welche jedenfalls ihrer völligen Analogie mit Chlorkalk und der nur darauf stimmenden Resultate der Analyse zufolge als »Jodkalk« angesehen werden muss und welcher die Formel CaOJ_2 oder $\text{Ca}(\text{OJ})_2 + \text{CaJ}_2$ zukommt. Dieselbe ist nicht entfernt so unbeständig, wie man es früher bei den bis dahin allein (immer nur qualitativ) untersuchten unterjodigsauren Alkalien angenommen hatte; sie verändert sich bei Lichtabschluss nur langsam, schneller allerdings im Sonnenlicht und beim Erhitzen, wird aber doch durch vielständiges Kochen nur zur Hälfte zerstört, während Schönbein für sein unterjodigsaures Kali und Ammoniak »fast augenblickliche« Zersetzung beim Kochen behauptet, freilich ohne quantitative Beweise dafür beizubringen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

376. G. Vortmann: Zur Kenntniss des Kobaltsulfats.

(Aus dem chem. Laboratorium der Wiener Handelsakademie.)

(Eingegangen am 2. August.)

Von den Hydraten des Kobaltsulfats war bisher eine Verbindung mit 1 Molekül Wasser nicht bekannt. Eine solche habe ich vor mehreren Jahren zufälligerweise erhalten und ist es mir gelungen, dieselbe wieder darzustellen. Diese Verbindung ist schon deshalb interessant, weil sie sich in Wasser verhältnissmässig schwer auflöst, bedeutend schwerer, als das wasserfreie Kobaltsulfat.

Versetzt man die wässrige Lösung eines Kobaltsalzes mit concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich zunächst das von Fröhde¹⁾ aufgefunden Salz mit 4 Molekülen Krystallwasser ab; erhitzt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag auf einem Sandbade bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, so entsteht die Verbindung mit 1 Molekül Wasser; die über dem Niederschlag befindliche concentrirte Schwefelsäure ist in der Wärme violett, in der Kälte blassroth gefärbt und enthält nur wenig Kobalt gelöst. Setzt man zur Kobaltlösung nicht so viel Schwefelsäure hinzu, dass sich das Hydrat mit 4 Molekülen Wasser abscheiden könnte und dampft dann ein, so erhält man die Verbindung mit 1 Molekül Wasser als deutlich krystallinisches Pulver. Sehr schön erhält man dieselbe auch, wenn man Purpurekobaltchlorid mit wenig Wasser und concentrirter Schwefelsäure versetzt, bis alles Salz gelöst ist und dann auf dem Sandbade einige Zeit auf 220° C.

¹⁾ J. B. 1866, 244.

erhitzt. Nach dem Erkalten wird die concentrirte Schwefelsäure möglichst entfernt, das Salz mit kaltem Wasser gewaschen, abfiltrirt und auf dem Filter mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und dann zwischen Filtrirpapier abgepresst. So bereitet stellt es ein krystallinisches, pfirsichblüthrothes Pulver dar, das in kaltem Wasser schwer löslich ist; nach 24stündigem Stehen mit Wasser war nur wenig in Lösung gegangen, während durch Glühen erhaltenes Kobaltsulfat schon nach wenigen Stunden grösstentheils in Lösung geht, zum Theil aber zu einem Krystallkuchen zusammenbackt. Mit Wasser gekocht, löst sich wasserfreies Kobaltsulfat leicht auf, während die Verbindung mit 1 Molekül Wasser nur langsam in Lösung geht, so dass auch nach längerem Kochen die Flüssigkeit nur schwach roth gefärbt ist. Kalilauge zersetzt ebenfalls nur wenig, selbst beim Kochen. Die Wasserbestimmung geschah aus dem Gewichtsverlust beim mässigen Glühen bis höchstens zur dunklen Rothgluth; Schwefelsäuredämpfe waren hierbei nicht bemerkbar.

	Gefunden			Berechnet für $\text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	I.	II.	III.	
Wasser	10.56	10.51	10.36	10.41 pCt.

Das zu den Analysen I. und II. verwendete Salz war nach dem Abgiessen der Schwefelsäure erst mit 50procentigem, dann mit absolutem Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen worden.

Die Analyse III. wurde mit demselben Salz ausgeführt, nur wurde es nach dem Auswaschen mit Alkohol, mit Wasser aufgekocht, absetzen gelassen und dann noch dreimal mit kaltem Wasser aufgerührt, schliesslich auf einem Filter mit Alkohol übergossen und zwischen Filtrirpapier abgepresst.

Das Hydrat, $\text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, verliert sein Wasser erst beim Glühen; bei 120°C . verlor das erstere Präparat (Analyse I. und II.) nur 0.11 pCt., bei 200°C . 0.32 pCt. an Gewicht.

Beim Liegen an feuchter Luft zieht es nur sehr langsam Wasser an; nach Verlauf von 48 Stunden enthält es z. B. erst 25.98 pCt. Wasser (was der Formel $\text{CoSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechen würde, welche 25.83 pCt. Wasser verlangt); wasserfreies Kobaltsulfat hingegen enthält schon nach 24stündigem Liegen an der Luft 40.31 pCt. Wasser (die Verbindung $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ verlangt 44.84 pCt. Wasser).

377. G. Vortmann: Zur Kenntniss der Kobaltammoniumverbindungen.

[Dritte Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie.)

(Eingegangen am 2. August.)

Vor einigen Jahren beschrieb ich in diesen Berichten¹⁾ einige neue Kobaltammoniumsalze und behielt mir vor, meine Untersuchungen in derselben Richtung fortzusetzen. Wenngleich ich dieselben noch nicht abgeschlossen habe, sind sie doch so weit fortgeschritten, dass ich mich veranlasst sehe, die bisher erzielten Resultate zu veröffentlichen. Die Analysen sind allerdings bei den meisten der in Folgendem angeführten Verbindungen nur so weit ausgeführt worden, als es zur Feststellung der Formel notwendig war. Vollständigere Analysen behalte ich mir vor, mit neuem Material vorzunehmen und gedenke dann die ausführliche Abhandlung a. a. O. zu veröffentlichen.

Meine Untersuchungen beschränkten sich in letzter Zeit hauptsächlich auf Octamin- und Hexaminsalze; ausserdem war ich bemüht, die Formel, welche ich für das von F. Rose zuerst beschriebene sogenannte »schwarze Salz« aufgestellt hatte, durch Darstellung anderer Derivate desselben zu bestätigen.

Der Umstand, dass die Hexaminsalze und das Melanochlorid, sowie dessen Verbindungen wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwer darzustellen sind, macht die Arbeit langwierig, trotzdem es mir gelungen ist, auch für Hexaminsalze eine absolut sichere Darstellungsmethode ausfindig zu machen, bei der es nicht dem blossen Zufall überlassen bleibt, ob man dieselben erhält oder nicht.

Octaminsalze.

Darstellung. In meiner ersten Mittheilung gab ich an, dass eine Lösung von Kobaltcarbonat in Ammoniak und Ammoncarbonat, welche längere Zeit dem oxydirenden Einfluss der Luft ausgesetzt gewesen und dann auf dem Wasserbade auf einen kleinen Rest eingedampft worden war, fast nur Octamincarbonat enthält und daher beim Füllen mit einer Säure das entsprechende Octaminsalz giebt. Die Lösung ist um so reicher an Octaminsalz und es verschwindet das ursprünglich in der frisch bereiteten noch verdünnten Auflösung enthaltene Decaminsalz um so mehr, je länger nach wiederholtem Zusatz von etwas Ammoncarbonat und verdünntem Ammoniak erhitzt oder das Eindampfen auf einen kleinen Rest wiederholt wird, so dass schliesslich die Flüssigkeit so gut wie gar kein Decaminsalz mehr ent-

¹⁾ Diese Berichte X, 154 und 1451.

hült. Dieses Verhalten brachte mich auf den Gedanken, die Octaminsalze auf einfacherem Wege darzustellen und mir die Bereitung von Kobaltcarbonat zu ersparen. Als Ausgangsmaterial dient mir nun das leicht in grösseren Mengen darstellbare Decaminpurpureochlorid. Wird dieses mit verdünntem Ammoniak unter Zusatz von festem Ammoncarbonat längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so löst es sich vollständig auf und beim Eindampfen nimmt die Lösung nach und nach die dunklere kirschrothe Farbe des Octaminicarbonats an. Wird die Flüssigkeit auf einen kleinen Rest eingedampft, und erkalten gelassen, so scheidet sich, wenn das Decaminpurpureochlorid rein war, nichts ab, enthielt es aber Lateokobaltchlorid, so bleibt dieses ungelöst und kann durch Filtration der Flüssigkeit entfernt werden. Es ergibt sich hieraus, dass es nicht einmal nothwendig ist, reines Decaminchlorid darzustellen, sondern dass es genügt, die an der Luft oxydirte ammoniakalische Lösung irgend eines Kobaltsalzes mit einer nicht zu geringen Menge Ammoncarbonat auf einen kleinen Rest einzudampfen und nach dem Erkalten zu filtriren. Lateokobaltchlorid wird nämlich beim Eindampfen mit Ammoniak und Ammoncarbonat nicht verändert. Das Filtrat kann zur Darstellung aller Octaminsalze, mit Ausnahme der Carbonate, dienen.

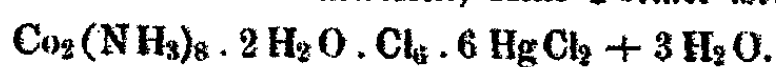
Octaminroseochlorid. Auf dieses Salz, dessen Darstellung und Eigenschaften ich schon früher beschrieben habe, muss ich noch einmal zurückkommen. Gewöhnlich scheidet es sich mit 2 Molekülen Krystallwasser ab; bei einer Darstellung erhielt ich es aber auch mit 4 Molekülen Krystallwasser. Es war aus Decaminpurpureochlorid durch Behandlung desselben auf die eben angegebene Weise und durch Fällung der Lösung mit concentrirter Salzsäure in der Kälte bereitet worden; das Salz wurde abfiltrirt, mit concentrirter Salzsäure, dann mit Alkohol gewaschen, einige Stunden an der Luft getrocknet, dann zwischen Filtrirpapier abgepresst. Die Bedingungen, unter welchen es sich mit Sicherheit darstellen lässt, gelang mir noch nicht zu ermitteln. Das Salz gleicht in Aussehen und sonstigen Eigenschaften ganz der Verbindung mit 2 Molekülen Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
Kobalt	— 20.86	20.52 pCt.
Ammoniak	24.15 —	23.65 „
Chlor	— 37.27	37.04 „
Wasser	12.03 13.27	12.52 „

Quecksilberdoppelsalze. Die Chloride der Octaminreihe vereinigen sich mit Quecksilberchlorid in verschiedenen Verhältnissen. Interessant ist es, dass sowohl das Roseo- wie auch das Purpureochlorid auch in diesen Doppelsalzen 2 Moleküle Wasser atomistisch gebunden enthalten, ferner lassen sich dieselben ebenfalls in Praseo-

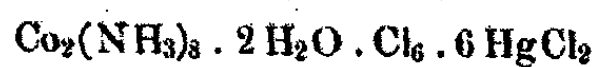
chloridverbindungen überführen, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen, wie die durch direkte Vereinigung eines Praseosalzes mit Quecksilberchlorid erhaltenen Doppelsalze.

Wird Octaminroseochlorid in wässriger Lösung mit Quecksilberchloridlösung versetzt, so entsteht sofort ein blassrother krystallinischer Niederschlag; derselbe enthält im lufttrockenen Zustande 3 Moleküle Krystallwasser, das bei 100° entweicht; seine Formel ist:



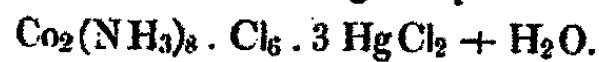
	Gefunden	Berechnet
Kobalt	5.29	5.45 pCt.
Quecksilber	54.26	54.97 »
Chlor	29.21	29.27 »
Wasser	2.14	2.47 »

Octaminpurpureochlorid giebt ebenfalls ein Salz mit 6 Molekülen HgCl_2 , doch ohne Krystallwasser; es besitzt eine violettrote Farbe, löst sich in kaltem Wasser schwer, ziemlich leicht in heissem auf und kann durch Abkühlen der heissen Lösung in glänzenden, kleinen Prismen erhalten werden. Seine Formel ist:



	Gefunden	Berechnet
Kobalt	5.80 5.73	5.54 pCt.
Quecksilber	55.05 —	56.36 »
Chlor	30.14 —	30.01 »
Stickstoff	5.82 —	5.26 »

Wird die Lösung des Octaminpurpureodoppelsalzes mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt und in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, so scheiden sich nach einiger Zeit bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit grau-violette Krystallblättchen ab; diese gehören ebenfalls einem Quecksilberdoppelsalz der Octaminreihe an und es vermittelt dasselbe den Uebergang des Purpureosalzes zu den Praseodoppelsalzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Gefunden	Berechnet
Kobalt	8.36	9.82 pCt.
Quecksilber	46.09	46.22 »
Chlor	32.43	32.82 »

Dampft man die Lösung noch weiter bis nahezu zur Trockne ein, so scheiden sich smaragdgrüne, glänzende Nadeln ab; diese wurden auf einem Filter gesammelt, mit verdünnter Salzsäure, dann mit etwas Alkohol gewaschen und auf Filtrirpapier an der Luft getrocknet. Die Analyse führte zur Formel: $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot \text{Cl}_6 \cdot \text{HgCl}_2$.

1898

	Gefunden	Berechnet
Kobalt	15.68	15.98 pCt.
Quecksilber	26.85	27.10 »
Chlor	38.59	38.48 »
Stickstoff	14.75	15.17 »

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser schwer mit blassgrüner Farbe löslich; beim Erwärmen findet leicht volltündige Lösung statt, doch nimmt dieselbe dabei die violette Farbe des Octaminpurpureochlorids an.

Dasselbe Doppelsalz mit 1 Molekül HgCl_2 erhielt ich auch, als ich die wässerige Lösung des weiter unten zu beschreibenden Praseochloridnitrats in eine mit Salzsäure angesäuerte Quecksilberchloridlösung filtrirte; in demselben fand ich

Kobalt	16.53
Quecksilber	25.89

Tropft man die wässerige Lösung des Praseochlorids in wässerige Quecksilberchloridlösung, so entsteht sofort ein feinkrystallinischer, grüner Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig, gar nicht in HgCl_2 -haltigem Wasser löslich ist. Derselbe ist eine Verbindung des Praseochlorids mit 2 Molekülen Quecksilberchlorid.

	Gefunden	Berechnet für $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot \text{Cl}_6 \cdot 2 \text{HgCl}_2$
Quecksilber	39.27	39.64 pCt.
Chlor	36.83	35.18 »

Nitrate. Die aus Kobaltcarbonat bereitete Octamincarbonatlösung giebt auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure einen hellrothen krystallinischen Niederschlag; dieser enthält nicht blos Octamin-, sondern möglicherweise auch Decamin- und Hexaminnitrat. Man reinigt denselben durch partielle Lösung in Wasser und nochmalige Fällung. Von diesen drei Nitraten ist nämlich das Hexaminsalz am leichtesten löslich, dann folgt das Octaminsalz, und am wenigsten ist das Decaminsalz in kaltem Wasser löslich. Die wässerige Lösung des Octaminnitrates scheidet beim langsamen Verdunsten grössere Krystalle ab, welche dem pyramidalen Krystallsystem angehören. Das kalt gefüllte Salz ist wasserhaltig und besitzt die Formel: $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot (\text{NO}_3)_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden	Berechnet
Kobalt	17.85 17.92	17.82 pCt.
Ammoniak	20.61 20.02	20.54 »
Stickstoff	— 11.63	12.65 »
Wasser	— 5.46	5.44 »

Unter noch nicht genau ermittelten Umständen scheidet sich das Octaminnitrat auch in Verbindung mit 1 Molekül und mit 6 Molekülen

Wasser ab; diese beiden Hydrate unterscheiden sich in Farbe und Löslichkeit nicht wesentlich von dem eben beschriebenen Salz.

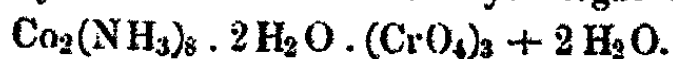
Erhitzt man die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Octaminnitrats zum Kochen und versetzt dann noch mit concentrirter Salpetersäure, so scheidet sich während des Erkaltes ein wasserfreies Nitrat in kleinen, glänzenden, dunkelrothen Krystallkörnern ab.

	Gefunden	Berechnet für $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot (\text{NO}_3)_4$
Kobalt	17.89 —	18.85 pCt.
Ammoniak	21.36 21.22	21.72 »

Die Wasserbestimmung bei den Nitraten geschah bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur, da dieselben um wenige Grade höher erhitzt bereits partielle Zersetzung erleiden.

Die Nitate lassen sich ferner in grösserer Menge sehr leicht aus Decaminpurpureochlorid darstellen. Nachdem man dieses mit Ammoniak und Ammoncarbonet auf dem Wasserbade auf einen kleinen Rest eingedampft und die Flüssigkeit abfiltrirt hat, lässt man erkalten und versetzt dann mit wenigstens dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure; es bildet sich sofort ein hochrother krystallinischer Niederschlag. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man ab, wäscht den Niederschlag einmal mit concentrirter Salpetersäure aus, entfernt ihn vom Trichter und schüttelt ihn mit wenig kaltem Wasser. Der Niederschlag ist nämlich ein Gemenge von Octaminnitrat und einem Praseosalz, von dem weiter unten die Rede sein soll; letzteres ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, während ersteres bei wiederholtem Auslaugen mit neuen Mengen Wasser vollständig in Lösung geht. Es wird abfiltrirt und das Filtrat mit concentrirter Salpetersäure gefällt; das so erhaltene Nitrat ist sehr rein.

Chromate. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie wie die Chloride und die Doppelsalze der letzteren 2 Moleküle chemisch gebundenes Wasser enthalten, welches bei 120° noch nicht entweicht. Versetzt man eine Octaminpurpureochloridlösung mit Kaliumbichromat, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher chlorhaltig ist, die Menge des Chlors ist aber viel zu gering, als dass man veranlasst wäre, hier ein Chloridchromat anzunehmen; durch Umkrystallisiren aus schwach essigsaurer Lösung erhält man das Salz leicht chlorfrei in Form kleiner broncebrauner Krystallblättchen. Die Analyse ergab die Formel:



Chromsäure (CrO_3)	43.92	44.51 pCt.
Ammoniak	19.19	20.17 »
Wasser	5.73	5.34 »

Dasselbe Salz erhält man, wenn man statt des Octaminchlorids das Sulfat oder Nitrat anwendet. Fällt man jedoch statt mit saurem

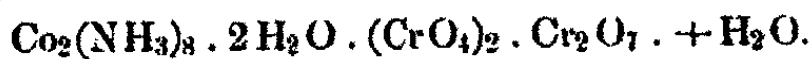
mit neutralem Kaliumchromat, so entsteht ein olivengrüner Niederschlag, der bei Anwendung von Octaminpurpureochlorid in der Kälte ebenfalls chlorhaltig herausfällt, aus warmer Lösung jedoch oder durch Auswaschen mit warmem Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt werden, chlorfrei erhalten werden kann. Eine concentrirte Lösung von Octaminnitrat wird in der Wärme durch neutrales chromisaures Kali nicht gefällt, der Niederschlag entsteht in geringer Menge erst beim Erkalten der Flüssigkeit. Bisweilen entsteht auch dann kein Niederschlag, sondern erst auf Zusatz von etwas Essigsäure; zu viel von letzterer ist zu vermeiden, da sonst die Farbe der Flüssigkeit und des Niederschlags in rothbraun übergeht. Die Zusammensetzung des olivengrünen lufttrockenen Niederschlags entspricht der Formel:



	Gefunden	Berechnet
Chromsäure	38.80	38.36 pCt.
Wasser	18.53	18.41 „

Es stellt lufttrocken ein braungrünes lockeres Pulver dar, das beim Trocknen bei 100—120° C. braun wird; in warmem Wasser ist es mit olivenbrauner Farbe löslich; wird die Lösung mit Essigsäure angesäuert, so wird sie rein braun und beim Erkalten scheidet sich das Chromat mit 2 Molekül Krystallwasser ab.

Werden stark essigsäure Lösungen dieser beiden Salze auf dem Wasserbade auf einen kleinen Rest eingedampft, so scheidet sich beim Erkalten ein orangeroth gefärbtes Salz in Form eines krystallinischen Pulvers ab, welches der Analyse zufolge ein saures Chromat ist von der Formel:



	Gefunden	Berechnet
Chromsäure	51.58 —	52.91 pCt.
Ammoniak	18.78 —	17.97 „
Wasser	2.25 2.31	2.38 „

In Wasser ist diese Verbindung ziemlich leicht mit orangerother Farbe löslich und wird durch verdünnte Salpetersäure aus seiner warmen Lösung allmählich als rothes Krystallpulver gefällt.

Platindoppelsalz. Octaminpurpureochlorid giebt in wässriger Lösung mit Platinchlorid einen braunen, krystallinischen Niederschlag, der in Wasser sehr wenig löslich ist; dieser dürfte ebenfalls 2 Moleküle atomistisch gebundenes Wasser enthalten, doch habe ich seine Formel noch nicht mit genügender Sicherheit ermittelt.

Saures Carbonat. In meiner zweiten Mittheilung habe ich auf Grund meiner Analysen für dieses Salz die Formel



aufgestellt, trotzdem ich den Kohlensäuregehalt etwas niedriger fand, als ihn diese Formel verlangt. Ich habe dasselbe zu wiederholten Malen in absolut reinem Zustande dargestellt, indem ich die oxydirte und concentrirte ammoniakalische Kobaltcarbonatlösung mit Kohlensäure sättigte und dann erst allmählich mit Alkohol füllte; ich erhielt es so in Form kleiner Prismen. Mit dem neu dargestellten Präparat führte ich mehrere directe Kohlensäurebestimmungen aus, jedoch ohne dass ich hierdurch einen erheblich höheren Kohlensäuregehalt gefunden hätte. Es musste demnach die aufgestellte Formel noch nicht ganz die richtige sein, und in der That stimmen die Resultate sehr gut, wenn man im Salz nicht 2 Moleküle Wasser, sondern deren 3 annimmt, von welchen jedoch bei 100° C. nur 2 entweichen. Die Formel ist somit folgende:

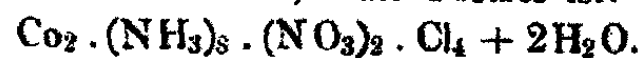


	Gefunden			Berechnet
Kobalt	22.30	22.33	22.28	22.18 pCt.
Ammoniak . . .	—	25.43	25.93	25.56 „
Kohlensäure . .	33.03	32.85	32.84	33.08 „
Wasser (bei 100°)	6.59	6.41	—	6.76 „

Das dritte Molekül Wasser, welches bei 100° noch nicht entweicht, lässt sich schwer nachweisen, da das Salz in höherer Temperatur bereits Zersetzung erleidet; auch eine Verbrennung würde nicht zum Ziele führen, da die Differenz im Wasserstoffgehalt kaum 0.2 pCt. beträgt, mithin noch immer innerhalb der möglichen Analysenfehler liegt, doch glaube ich, spricht die Uebereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Zahlen hinlänglich für die Formel mit 3 Molekülen Wasser.

Praseochloridnitrat. Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Octaminnitrates aus Decaminpurpureochlorid erhält man ein grünes Salz in ansehnlicher Menge. Die stark salpetersaure Lösung, welche vom Gemenge des Octaminnitrates und dieses Praseosalzes abfiltrirt worden war, setzt nach mehrtägigem Stehen grüne, krystallinische Krusten und grössere, nadelförmige Krystalle dieses Salzes ab. Es wurde mit Salpetersäure, dann, nach vollständigem Absaugen derselben, mit Alkohol gewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst; beim Auswaschen mit Wasser werden die Krystalle matt.

Es ist in Wasser weit weniger löslich, als Praseochlorid; versetzt man die tiefgrüne wässrige Lösung des letzteren mit verdünnter Salpetersäure oder mit einer Lösung von Kaliumnitrat, so bildet sich in der Flüssigkeit sofort ein glänzender, krystallinischer Niederschlag des Chloridnitrats. In seinem sonstigen Aussehen und Verhalten gleicht es ganz dem Praseokobaltchlorid; seine Formel ist:



	Gefunden	Berechnet
Kobalt . . .	21.73	21.22 pCt.
Chlor . . .	24.98	24.46 „
Wasser . . .	6.77	6.47 „

Praseochloridchromat. Eine Praseochloridlösung giebt auf Zusatz von dichromsaurem Kali sofort einen gelbgrünen, blättrig-krystallinen Niederschlag, der in kaltem Wasser kaum löslich ist, in warmem jedoch sich zu einer braunen Flüssigkeit löst. Derselbe Niederschlag entsteht, wenn man statt Praseochlorid das vorher erwähnte Chloridnitrat anwendet. Neutrales Kaliumchromat erzeugt in einer wässerigen Praseochloridlösung selbst nach längerem Stehen keinen Niederschlag, aber auf Zusatz von Essigsäure bildet sich sofort derselbe gelbgrüne Körper wie mit dichromsaurem Kali. Die Formel desselben ist:



	Gefunden	Berechnet
Chlor . . .	21.86	22.54 pCt.
Wasser . . .	2.64	2.85 „

Platindoppelsalz. Praseochlorid scheint mit Platinchlorid ebenfalls eine Verbindung einzugehen, dieselbe dürfte aber sehr leicht löslich und zersetzbar sein; wenigstens entsteht auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Praseochloridlösung kein Niederschlag; erst nach 24stündigem Stehen in der Kälte konnte ich wenige, lange, feine, grüne Nadeln bemerken. Wird eine mit Platinchlorid versetzte Praseochloridlösung mit Salzsäure angesäuert und mit etwas Alkohol versetzt, so bilden sich in der Flüssigkeit Flocken, die aus feinen, grünen Nadeln bestehen. Die Analyse derselben berechtigt jedoch noch nicht, dieselben als ein Platindoppelsalz anzusehen, da der Plattingehalt viel zu gering (4.12 pCt.) ist.

Hexaminsalze.

Darstellung. Die Hexaminsalze gehören bisher noch zu den am wenigsten bekannten Kobaltammoniumverbindungen. Die einzigen Repräsentanten dieser Reihe sind F. Rose's Dichrokobaltchlorid¹⁾, Erdmann's Hexaminnitrit²⁾ und Künzel's schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxid³⁾. Von diesen drei Verbindungen gehört nur Rose's Dichrokobaltchlorid bestimmt der Hexaminreihe an, von den anderen beiden ist dieses noch nicht ganz entschieden. Dichrokobaltchlorid

¹⁾ F. Rose, Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871, S. 41.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (1866) Bd. 97, 385.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (1857) Bd. 72, 209.

erhielt Rose, als er ammoniakalische Kobaltchlorürlösungen an der Luft so weit eindunsten liess, dass sich Kobaltoxydhydrat abschied und dann mit Salzsäure füllte. Die Menge des erhaltenen Salzes war stets eine sehr geringe.

Meine zur Darstellung der Octaminsalze aus Kobaltcarbonat angegebene Methode eignet sich auch vollkommen zur Darstellung der Hexaminsalze. Ich verfuhr folgendermassen: die oxydirte und auf einen kleinen Rest eingedampfte ammoniakalische Lösung des Kobaltcarbonats wurde über Schwefelsäure im Vacuum vollständig zur Trockne verdampft. Der Rückstand besteht fast nur aus Octamincarbonat. Dieses rohe Carbonat diente als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Hexaminsalze; es wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung nach Zusatz von etwas Ammoncarbonat auf dem Wasserbade völlig eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser übergossen, wieder mit einer kleinen Menge Ammoncarbonat versetzt und noch einmal eingedampft, wobei etwas Kobaltoxydhydrat sich abschied. Wiederholt man das Eindampfen mit Wasser noch ein drittes Mal, so enthält der Rückstand ausser Kobaltoxydhydrat fast nur Hexamincarbonat. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder durch Behandlung mit Salzsäure erhält man die betreffenden Hexaminsalze. Selbstverständlich ist es nicht nothwendig, vom festen Octamincarbonat auszugehen, es kann auch direkt die Lösung desselben angewandt werden.

Hexaminchlorid (Dichrokobaltchlorid). Man erhält es am besten, indem man den durch Eindampfen von Kobaltoctaminecarbonat auf angegebene Weise erhaltenen Rückstand mit Salzsäure, die man vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt hat, übergiesst, wobei das Kobaltoxydhydrat unter Chlorentwicklung sich löst, und die trübe Lösung in einem Kolben unter fortwährendem Umschwenken über freier Flamme bis nahe zum Kochen erhitzt, sodann rasch mit Wasser abkühlt. Während des Erhitzens bemerkt man, dass der in der Flüssigkeit suspendirte Niederschlag sich immer dunkler grün färbt; beim Erkalten scheidet sich das Hexaminchlorid als feinkrystallinischer Niederschlag, der mit Praseochlorid verglichen eine etwas dunklere, mehr schmutziggrüne Farbe zeigt. Mitunter enthält er etwas von letzterem Salz, von dem er jedoch leicht zu trennen ist durch Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser, Filtriren, Zusatz von mehr concentrirter Salzsäure zum Filtrat und Erhitzen desselben bis fast zum Kochen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Kobalt . . .	25.20	25.13	25.16 pCt.
Chlor . . .	44.79	—	45.42 „
Ammoniak .	—	22.75	21.78 „



Uebereinstimmend mit F. Rose fand auch ich, dass das Salz sein Krystallwasser auch bei längerem Erhitzen auf 120° nicht vollständig verliert und dass der Wassergehalt aus dem Gewichtsverlust nicht sicher bestimmt werden kann. Das Salz löst sich in kaltem Wasser ziemlich leicht mit blavioletter Farbe auf, bei gelindem Erwärmen geht diese in rothviolett über und concentrirte Salzsäure füllt dann ein dunkelrothes, in Wasser ziemlich leicht mit kirschrother Farbe lösliches Salz. Dieses ist ein Octaminsalz und zwar das Octaminpurpureochlorid. Ich erwartete, dass sich hierbei ein rothes Hexaminchlorid bilden würde, das sich zum Dichrokobaltchlorid so verhalten sollte, wie das Octaminpurpureochlorid zum Praseochlorid. Trotzdem ich wiederholt Versuche in dieser Richtung angestellt habe, erhielt ich immer nur Octaminsalz; es scheint somit das Hexaminchlorid auch in saurer Lösung noch leichter in Octaminsalz überzugehen, als dieses in Decaminsalz. Die Analyse des erhaltenen rothen Salzes ergab für die bei 110° C. getrocknete Substanz:

	Gefunden	Ber. f. $\text{Co}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_3$
Kobalt . . .	23.78	— 23.46 pCt.
Ammoniak .	26.52 26.41	27.04 »

Das Hexaminchlorid zeigt in wässriger Lösung folgende Reaktionen:

Kalilauge scheidet beinahe sofort Kobaltoxydhydrat aus; diese leichte Zersetzbarkeit der Hexaminsalze überhaupt durch Alkalien ist für dieselben sogar sehr charakteristisch, da Octaminsalze erst nach längerem Stehen, Decamin- und Luteosalze noch schwerer zersetzt werden. Dichromsaures Kali erzeugt bald einen Niederschlag, der aus gelbgrünen Blättchen besteht, die bedeutend grösser sind, als die unter gleichen Umständen in einer Praseochloridlösung sich bildenden, nahezu mikroskopisch kleinen Kryställchen.

Quecksilberchlorid erzeugt ebenfalls einen blättrig krystallinischen Niederschlag von dunkelgrüner Farbe.

Platinchlorid erzeugt keinen Niederschlag; erst nach längerem Stehen, besonders wenn man noch etwas Alkohol zusetzt, scheidet sich ein hellbrauner, flockiger Körper in geringer Menge ab.

Zu bemerken ist noch, dass die Hexaminsalze in Wasser bedeutend löslicher sind, als die entsprechenden Octaminverbindungen.

Hexaminsulfat. Behandelt man den durch Eindampfen des rohen Octamincarbonats mit Wasser erhaltenen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung von Hexaminsulfat; nach dem Abfiltriren versetzt man mit Alkohol, wobei nach einigem Stehen das Hexaminsulfat als tief kirschroth gefärbtes Oel sich abscheidet; die über letzterem stehende verdünnte alkoholische Lösung wird abgegossen und das Oel wiederholt mit neuen Mengen Alkohol

verrieben, bis die Waschflüssigkeiten keine saure Reaktion mehr zeigen. Bei längerem Verreiben der ölartigen Flüssigkeit mit absolutem Alkohol wird das Salz allmählich krystallinisch, so dass es sich schliesslich zu einem groben Pulver zerkleinern lässt; dieses kann, nachdem es an der Luft getrocknet wurde, noch weiter gepulvert werden. So dargestellt, ist es ein krystallinisches Pulver von rother Farbe, das sich in Wasser leicht zu einer violettroth gefärbten Flüssigkeit löst; die Analyse ergab die Formel:



	Gefunden		Berechnet
Kobalt . . .	19.21	19.26	19.15 pCt.
Ammoniak . .	17.57	16.09	16.56 »
Wasser . . .	—	17.81	17.52 »

Die wässrige Lösung des Hexaminsulfats wird durch concentrirte Salzsäure gefällt; der rothe Niederschlag enthält sowohl Schwefelsäure als Chlor; Kobalt und Ammoniak sind aber in demselben in dem Verhältniss 2:8 enthalten, er ist somit ein Octaminsalz.

Neutrales Kaliumchromat erzeugt einen schmutzig grünen, flockigen Niederschlag, der bald eine hellbraune Farbe annimmt.

Dichromsaures Kali giebt nur eine Trübung, erst nach längerem Stehen scheidet sich ein hellbrauner Niederschlag ab.

Hexaminnitrat. Dieses Salz fand ich, als ich die oxydirte Lösung des Kobaltcarbonats in Ammoniak und Ammoncarbonat auf einen kleinen Rest eindampfte und zur Darstellung des Octaminnitrats mit Salpetersäure fällte. Beim Reinigen des so erhaltenen Niederschlages befindet sich das Hexaminnitrat in dem am leichtesten in verdünnter Salpetersäure löslichen Antheil und kann daraus durch nochmalige Fällung mit concentrirter Salpetersäure, Auflösen des Niederschlages in wenig kaltem HNO_3 -haltigem Wasser und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure und Aetzkalk in reinem Zustande erhalten werden; es besitzt eine dunkelkirschrothe Farbe, ist an der Luft zerfliesslich und besitzt die Formel:



	Gefunden		Berechnet
Kobalt . . .	15.56	16.02	16.03 pCt.
Ammoniak . .	13.89	—	13.85 »

Hexamincarbonat. Es findet sich dieses bei der Darstellung der Octamincarbonate in den am leichtesten löslichen Particen. Auf Zusatz von Alkohol fällt es als violettroth gefärbtes Oel heraus. Durch wiederholtes Auflösen und partielles Füllen mit Alkohol kann es schliesslich ziemlich rein erhalten werden. Das Oel wurde, wie beim Sulfat angegeben, mit Alkohol verrieben, bis es krystallinisch erstarrte und gepulvert werden konnte. Nach dem Abpressen zwischen

Filterpapier wurde es der Analyse unterworfen; diese ergab, dass es ein basisches Carbonat der Hexaminreihe ist, von der Formel:



	Gefunden	Berechnet
Kobalt	26.38	27.57 pCt.
Ammoniak . . .	24.72	23.83 „
Wasser (bei 100°)	12.10	12.61 „

Bei einer anderen Darstellung wurde das ölarartige Carbonat, statt mit Alkohol verrieben zu werden, in wenig Wasser gelöst und die Lösung an der Luft verdunsten gelassen, bis das Salz in Form eines krystallinischen Kuchens zurückblieb. Die Analyse desselben ergab Zahlen, aus welchen hervorgeht, dass es ein neutrales Hexamincarbonat ist, von der Formel $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6 \cdot (\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, trotzdem ich um einige Procente Kohlensäure zu wenig gefunden habe und es daher für nothwendig halte, die Analysen mit reinerem Material zu wiederholen.

Heptaminsalze (Derivate des Melanochlorids).

Zur Darstellung des Melanochlorids benutze ich noch immer die schon früher angegebene Methode; sie gestattet zwar nicht grosse Mengen desselben auf einmal zu bereiten, giebt aber doch bei Anwendung von 30 g krystallisirtem Kobaltchlorür eine Ausbeute von 2—3 g des reinen Salzes.

Meine Untersuchungen bezogen sich beim »schwarzen Salz« hauptsächlich darauf, ob seine unregelmässige Zusammensetzung:



sich auch in anderen Derivaten desselben erhält; da dieses in der That der Fall ist, glaube ich hierin eine Bestätigung für diese von mir aufgestellte Formel zu finden.

Melanochloridchromat. Das Melanochlorid löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer mit nelkenbrauner Farbe auf; diese Lösung wird durch neutrales Kaliumchromat nicht gefällt; erst beim Ansäuern entsteht ein brauner Niederschlag. Saures Kaliumchromat erzeugt dagegen sofort einen dunkelbraunen, lockeren, chlorhaltigen Niederschlag. Wenngleich die Chlorbestimmung (wegen Mangel an Substanz durch direkte Fällung der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat) etwas zu niedrig ausgefallen ist, so ergibt sich doch aus der Analyse des lufttrockenen Salzes, dass demselben die Formel:

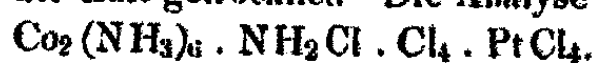


zukommen muss.

	Gefunden	Berechnet
Kobalt	20.06	20.47 pCt.
Stickstoff . . .	17.01	17.00 „
Chlor	15.71	18.47 „
Wasser	3.51	3.12 „

Das Chloridchromat löst sich in heissem Wasser auf und füllt beim Erkalten scheinbar unverändert wieder heraus, doch ist anzunehmen, dass auch hierbei, wie das beim Platin- und Quecksilberdoppelsalz geschieht, ein Austritt von Salzsäure stattfindet.

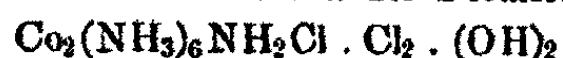
Ptatingdoppelsalze. Die wässrige, frisch bereitete Lösung des Melanochlorids giebt mit Platinchlorid sofort einen braunschwarzen Niederschlag; dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Analyse führte zur Formel:



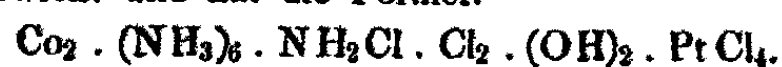
	Gefunden	Berechnet
Platin)	42.27	41.93 pCt.
Kobalt (. . . .		
Stickstoff . . .	13.41	13.00 „
Chlor	39.53	42.40 „

Das zur Analyse verwendete Salz wurde bei 120° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet; bei dieser Temperatur hatte es 1.43 pCt. an Gewicht verloren (die Rechnung verlangt für 1 Mol. $\text{H}_2\text{O} = 2.33$ pCt.; für $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{H}_2\text{O} = 1.18$ pCt.)

Erwärmt man die wässrige Lösung des Melanochlorids bis sie nicht mehr nelkenbraun ist, sondern eine rothe Farbe angenommen hat, so füllt auf Zusatz von Platinchlorid ein rothbrauner Niederschlag. Dieser ist ebenfalls ein Platindoppelsalz und unterscheidet sich von dem eben beschriebenen durch einen Mindergehalt von 2 Mol. Salzsäure. Es erleidet somit das Melanochlorid beim Erwärmen seiner wässrigen nelkenbraunen Lösung, bis dieselbe roth geworden ist, eine Veränderung dadurch, dass Salzsäure austritt. In der rothen Lösung muss daher ein basisches Chlorid von der Formel:

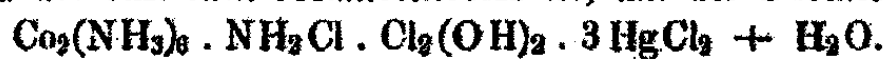


enthalten sein. Den Austritt von Salzsäure hat auch F. Rose bemerkt, denn er giebt an, dass die nelkenbraune Flüssigkeit neutral reagirt, dass sie sich jedoch bald roth färbt und dann saure Reaktion zeigt. Das rothbraune lufttrockene Platindoppelsalz verliert bei 110° C. nichts an Gewicht und hat die Formel:



	Gefunden	Berechnet
Kobalt)	43.55	44.10 pCt.
Platin (. . . .		
Chlor	33.69	34.68 „

Quecksilberdoppelsalz. Die nelkenbraune Lösung des Melanochlorids wird durch Quecksilberchloridlösung nicht gefällt; erst wenn dieselbe durch längeres Stehen oder gelindes Erwärmen die rothe Farbe angenommen hat, entsteht beim Erkalten ein voluminöser aus feinen, langen, blassrothen Nadeln bestehender Niederschlag; dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Analyse ergab, dass derselbe das Quecksilberdoppelsalz des basischen Melanochlorids ist, mit der Formel:



	Gefunden		Berechnet
Kobalt . . .	—	9.13	9.98 pCt.
Quecksilber .	50.17	50.57	50.35 »
Chlor . . .	26.40	27.37	26.81 »
Stickstoff .	7.44	—	7.05 »
Wasser . . .	—	1.82	1.51 »

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser ziemlich leicht löslich und fällt aus der heissen Lösung beim Erkalten in grösseren Krystallen von schwach bräunlichrother Farbe nieder; das umkrystallisirte Salz scheint sich in seiner Zusammensetzung nicht geändert zu haben (eine Chlorbestimmung ergab 26.20 pCt.).

Andere Verbindungen z. B. ein Sulfat oder Nitrat von der Base $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{NH}_2$ gelang mir nicht darzustellen; ich will hier nur noch erwähnen, dass das Melanochlorid auch mit Pikrinsäure einen braunen, chlorhaltigen Niederschlag giebt, der getrocknet beim Erhitzen heftig verpufft; die Analyse desselben habe ich indessen noch nicht ausgeführt.

378. Richard Meyer und Erwin Müller: Die Synthese der Cuminsäure.

(Eingegangen am 2. August.)

Vor kurzem haben wir mitgetheilt, dass es uns gelungen ist, die Synthese der Cuminsäure und die der isomeren *p*-Propylbenzoësäure durch Einwirkung von Natrium und feuchter Kohlensäure auf *p*-Bromcumol beziehungsweise *p*-Brompropylbenzol zu bewirken¹⁾. Während der Versuch bei der letzteren Säure ohne jede Schwierigkeit vor sich ging, bot die synthetische Cuminsäure die Abnormität dar, dass ihr Schmelzpunkt um einige Grade tiefer lag, als der der natürlichen Säure

¹⁾ Diese Berichte XV, 496, 698.

[110° statt 116°]. Alle Versuche, durch Reinigungsoperationen den normalen Schmelzpunkt zu erhalten, waren fruchtlos geblieben. Wir beschlossen deshalb, die Synthese in grösserem Masssstabe zu wiederholen, stellten aber aus ökonomischen Gründen das erforderliche Cumol diesmal nicht aus Cuminsäure, sondern synthetisch dar, und zwar nach der von Gustavson aufgefundenen Methode, durch Einwirkung von secundärem Propylbromid¹⁾ auf Benzol bei Gegenwart von Al_2Br_6 .

Wir haben das Isopropylbromid auf einem neuen und, wie wir gefunden haben, zweckmässigen Wege dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Brom auf Isopropyljodid. Letzteres war in der gewöhnlichen Weise aus Glycerin mittelst Jod und Phosphor bereitet und wurde im vollkommen chemisch reinen Zustande (Sdp. 88—89°) verwendet. Brom wirkt auf secundäres Propyljodid mit äusserster Heftigkeit unter massenhafter Ausscheidung von Jod. Das Hauptprodukt der Reaktion ist secundäres Propylbromid. Eine schwache Entwicklung von Bromwasserstoff (oder Jodwasserstoff?) zeigt an, dass neben der Vertretung des Jods auch in unbedeutendem Grade Substitution von Wasserstoff stattfindet. Diese wird möglichst beschränkt, wenn man das Brom nur sehr langsam und tropfenweise einfließen lässt und während der ganzen Operation mit kaltem Wasser kühlt. Es ist aber nothwendig, einen Ueberschuss an Brom anzuwenden (wir nahmen das $1\frac{1}{2}$ -fache der theoretischen Menge), da sonst nicht alles Jodid zersetzt wird. — Es hatte keine Schwierigkeiten, aus dem Reaktionsprodukte das Isopropylbromid in vollkommener Reinheit abzuscheiden. Die Ausbeute blieb, wie sich schon aus dem vorstehenden ergibt, hinter der Theorie zurück, kann aber als befriedigend bezeichnet werden. Jedenfalls ist diese Gewinnungsmethode durch grosse Einfachheit ausgezeichnet.

Mittelst des so erhaltenen Bromids führten wir die Synthese des Cumols aus, indem wir es, mit der passenden Menge Benzol gemischt, ganz allmählich auf frisch bereitetes Al_2Br_6 tropfen liessen. Die Reaktion ist stürmisch, es entweichen massenhafte Ströme von Bromwasserstoff, indess ohne erhebliche Wärmeentwicklung. Das Reaktionsgefäss war während der ganzen Operation mit einem Rückflusskühler und Absorptionsapparat für Bromwasserstoff verbunden. Es war eine erhebliche Menge Cumol entstanden; daneben etwas höher siedende Produkte, jedenfalls Dipropylbenzol und so fort. Die Abscheidung und Reinigung des Cumols bot keine Schwierigkeit. Eine Probe wurde in die Sulfosäure übergeführt, deren Baryumsalz in den für das cumol-

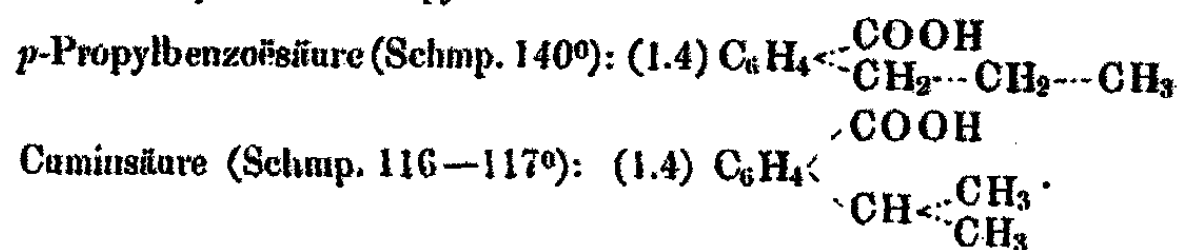
¹⁾ Die Anwendung des primären Bromids, welches unter denselben Umständen gleichfalls Cumol liefert, schien uns in Rücksicht auf den Zweck der Untersuchung anstatthaft.

aulfosaure Baryum charakteristischen Blättchen krystallisierte und bei der Analyse die Zusammensetzung $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + H_2O$ zeigte.

Das synthetische Cumol wurde nun in gewohnter Weise bromiert, diesmal aber die Bromverbindung durch mehrmalige Rektifikationen mit besonderer Sorgfalt gereinigt, sodass ein Produkt verwendet werden konnte, welches vollständig innerhalb zweier Grade übergang. Mit diesem wurde die Synthese der Cuminsäure wiederholt und genau in derselben Weise verfahren, wie bei dem ersten Versuche. Die Reaction verlief auch ganz wie früher, nur mit dem Unterschiede, dass diesmal eine Säure erhalten wurde, welche nach dem Destillieren mit Wasserdampf sofort ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt $116 - 117^\circ$ zeigte. Sie wurde durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in den für die Cuminsäure charakteristischen Nadeln erhalten, der Schmelzpunkt wurde dadurch nicht verändert. Die Zusammensetzung der freien Säure und des Silbersalzes bestätigten die Erwartung, dass wir Cuminsäure in Händen hatten.

Da noch eine grössere Menge synthetischen Cumols zur Verfügung stand, so wurde die Synthese noch einmal wiederholt und zwar mit ganz gleichem Erfolg. Wir erhielten sofort die bei $116 - 117^\circ$ schmelzende Cuminsäure, welche in nichts von der natürlichen zu unterscheiden war.

Es ist nun also die Synthese der beiden isomeren *p*-Propylbenzoesäuren durch die gleiche Reaction und unter absolut identischen Bedingungen durchgeführt, und wir glauben demzufolge, die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen nunmehr als gelöst betrachten zu dürfen. Es hat sich die, auch ohnedies wahrscheinlichere Ansicht bestätigt, nach welcher Cuminsäure Isopropylbenzoesäure ist, ihr Isomere aber primäres Propyl enthält:



Unaufgeklärt bleibt aber der bei der ersten Synthese beobachtete abnorme Schmelzpunkt. Wir dachten, derselbe könnte vielleicht in einer physikalischen Isomerie seinen Grund haben. Allein alle Versuche, diese Hypothese durch das Experiment zu bestätigen, fielen negativ aus.

Erwähnen wollen wir noch, dass wir auch versucht haben, die Propylbenzoesäure nach der Methode von Wurtz zu erhalten, also durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Mischung von *p*-Brompropylbenzol und Chlorkohlensäureäther. Es bildeten sich aber nur kleine Mengen einer Säure, welche, nach dem Schmelzpunkt zu urtheilen, allerdings Propylbenzoesäure sein dürfte; ihre Menge war

jedoch zur sicheren Identifizierung nicht hinreichend. Als Hauptprodukt der Reaktion hatte sich eine aromatische Quecksilberverbindung gebildet, welche das bisher unbekannte Homologe des Quecksilberdiphenyls in der Propylbenzolreihe, $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2Hg$, darstellt. Indessen entsteht auch dieser Körper nicht in bedeutender Menge. Wir haben ihn deshalb direkt dargestellt auf dem von Otto für diese Klasse von Verbindungen angegebenen Wege, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf *p*-Brompropylbenzol, und erhielten in der That denselben Körper; die Ausbeute war auch hier keine gute. — Das *p*-Quecksilberpropylbenzol besitzt eine bedeutende Krystallisationsfähigkeit. Es bildet schön glänzende Nadeln. Der Schmelzpunkt ist auffallend niedrig, er liegt bei 109° .

Schliesslich sei noch eine Beobachtung erwähnt, welche wir bei Gelegenheit dieser Versuche gemacht haben. Wie von Brom, so wird selbstverständlich das Isopropyljodid auch durch Chlor zersetzt; es bildet sich Isopropylchlorid unter Abscheidung von Jod. Merkwürdigerweise ist aber Chlor gegenüber dem Isopropylbromid — wenigstens unter denselben Umständen — ohne sichtbare Einwirkung. Es findet hiernach zwischen den drei Halogenen, hinsichtlich ihrer Affinität zum Kohlenstoff, ein wesentlich anderes Verhältniss statt, als gegenüber den Metallen, da ja Chlor sowohl die Jod- als die Brommetalle mit grosser Leichtigkeit zerlegt. Wir haben noch einige andere organische Halogenverbindungen, und zwar sowohl der fetten als der aromatischen Reihe, in analoger Weise geprüft, müssen aber nähere Mittheilungen darüber verschieben.

Die Details über die Synthese der Camin- und Propylbenzoesäure sollen später ausführlich mitgeteilt werden.

Chur, Chem. Laborat. der Cantonschule, Juli 1882.

379. H. B. Hill und C. R. Sanger: Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf die Mucobromsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. August.)

Durch die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf die Mucobromsäure entstehen einige stickstoffhaltige Körper, deren Studium uns in letzterer Zeit beschäftigt hat. Obwohl die bis jetzt gewonnenen Resultate keinen bestimmten Schluss über die Constitution derselben ermöglichen, möchten wir doch schon jetzt über dieselben kurz berichten, da der eine von uns durch Veränderung seines Wohnortes an weiterer Betheiligung an dieser Arbeit verhindert worden ist.

Giesst man eine alkoholische Lösung von Kaliumnitrit in eine ebenfalls alkoholische Lösung von Mucobromsäure, so färbt sich die Mischung sogleich intensiv gelb und es fängt bald unter Erwärmen die Entwicklung von Kohlensäure an. Lässt man die Temperatur nicht über 30° steigen, so füllt sich die Flüssigkeit in kurzer Zeit mit kleinen, flachen Nadeln eines röthlichgelben Kalisalzes, welche durch Füllen mit Alkohol aus ihrer wässrigen Lösung leicht von beigemischtem Bromkalium befreit werden können. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $K_2C_3HN_3O_7$ stimmten.

Ber. f. $K_2C_3HN_3O_7$		Gefunden			
C	13.38	13.46	13.68	—	— pCt.
H	0.37	0.69	0.68	—	— „
N	15.59	15.42	15.81	15.02	— „
K	29.05	28.94	28.61	28.80	28.80 „

Dieses Salz löst sich leicht in kaltem Wasser, schwer in verdünntem Alkohol. Durch Doppelzersetzung haben wir keine anderen zur Analyse geeigneten Salze erhalten können, da seine wässrige Lösung nur durch Bleiessig und Quecksilbersalze gefällt wurde, und in letzterem Falle Zersetzung bald eintrat. Auch haben wir versucht durch die Anwendung von verschiedenen metallischen Nitriten zu den entsprechenden Salzen zu gelangen, bis jetzt jedoch ohne Erfolg. In trockenem Zustande verpufft es leicht beim Erwärmen oder auch beim Schlag. Mit concentrirter Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure benetzt explodirt es mit Heftigkeit. Verdünnte Säuren bewirken eine rasche, noch nicht näher untersuchte Zersetzung. Beim Erwärmen mit Wasser tritt bei etwa 40° eine lebhafte Reaction ein, und es bildet sich ein neues, weiter unten beschriebenes Kalisalz. Aus verdünnter Kalilauge kann es dagegen ohne Veränderung umkrystallisirt werden. Wird es mit concentrirter Kalilauge erhitzt, so löst es sich leicht mit blutrother Farbe auf, und beim Erkalten scheiden sich braunrothe Tafeln einer neuen Verbindung aus, deren Analyse bedeutende Schwierigkeiten bietet. Sie zerfliesst ausserordentlich leicht, zersetzt sich rasch unter Gasentwicklung in feuchtem Zustande und verpufft weit unter 100° mit scharfem Knall. Einmal fand eine scheinbar freiwillige Explosion im Exsiccator statt. Unter diesen Umständen können wir unseren bis jetzt gewonnenen analytischen Daten kein grosses Zutrauen schenken. Ihre Zusammensetzung scheint jedoch von der des ursprünglichen Salzes nicht sehr verschieden zu sein.

Eine besser charakterisirte Verbindung lässt sich durch die Einwirkung von Brom erhalten. Wird das rothgelbe Salz in Schwefelkohlenstoff vertheilt und Brom unter Abkühlung langsam zugetröpfelt, so bildet sich neben Bromkalium eine in Schwefelkohlenstoff leicht

lösliche Bromverbindung, welche nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs sich ohne Schwierigkeit durch Umkrystallisiren aus warmem Chloroform reinigen lässt. Die über Paraffin und Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

	Ber. für $C_3HBr_3N_2O_5$		Gefunden
C	9.35	9.36	9.23 pCt.
H	0.26	0.44	0.49 »
Br	62.33	62.18	62.07 »
N	7.27	6.86	7.51 »

Eine Nitrogruppe des gelben Salzes ist demnach durch Brom ersetzt worden.

Dieser Körper bildet kleine, farblose, Salmiak ähnliche Krystalle, die sich leicht in Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Chloroform lösen. Alkohol nimmt sie mit gelber Farbe auf und hinterlässt beim Verdunsten ein gelbliches Oel. Aus heisser, rauchender Salpetersäure können sie scheinbar ohne Veränderung umkrystallisirt werden. Wird das gelbe Kalisalz mit Wasser auf 40–60° erwärmt, so fängt die Entwicklung von Kohlensäure, Blausäure und salpetriger Säure an; die intensiv gelbe Lösung wird bedeutend heller und nach beendeter Reaktion erhält man beim Abdampfen Krystalle eines fast farblosen, in langen Nadeln krystallisirenden Kalisalzes, welche sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ohne grosse Schwierigkeit reinigen lassen. Durch die Anwendung von wasserhaltigem Alkohol statt des reinen Wassers bei dieser Darstellung erhält man eine bedeutend bessere Ausbeute. Ueber Schwefelsäure verliert das lufttrockene Salz langsam an Gewicht. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab Zahlen, die ziemlich gut auf die Formel $KC_3H_2NO_4$ stimmten.

	Ber. für $KC_3H_2NO_4$	Gefunden
C	23.21	23.55 pCt.
H	1.29	0.89 »
K	25.22	25.12 »

Das lufttrockne Salz enthielt ein Molekül Wasser.

	Ber. für $KC_3H_2NO_4 \cdot H_2O$	Gefunden
H_2O	10.40	10.13 pCt.
N	8.09	8.69 »

Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und verpufft beim Erhitzen.

Durch die Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf die Mucobromsäure haben wir ein dem gelben Kalisalz entsprechendes Natronsalz nicht erhalten können. Wird jedoch die auf solche Weise erhaltene röthlichgelbe Lösung auf 40–60° erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten ein aus fein verfilzten, farblosen Nadeln bestehendes

Kaliumsalz aus, welches aus Alkohol umkrystallisirt und an der Luft getrocknet die Zusammensetzung $\text{NaC}_3\text{H}_7\text{NO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

Ber. für $\text{NaC}_3\text{H}_7\text{NO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Gefunden		
C	22.93	23.15	22.35	23.20 pCt.
H	2.55	2.70	2.75	2.78 »
N	8.92	8.82	9.25	— »
Na	14.65	14.52	14.38	14.65 »

Da das Salz über Schwefelsäure nichts an Gewicht verlor und sich beim Erhitzen unter Braunfärben zersetzte, war eine direkte Bestimmung des Krystallwassers unmöglich. In Alkohol ist das Salz ziemlich schwer löslich, dagegen leicht löslich in Wasser. Durch Doppelzersetzung haben wir verschiedene Salze dargestellt, deren Analysen die obige Formel bestätigen.

Das Calciumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus einer heissen wässrigen Lösung in kleinen, dicken, glänzenden Prismen, die über Schwefelsäure kein Wasser verlieren und sich beim Erhitzen zersetzen. Das lufttrockene Salz ergab:

Ber. für $\text{Ca} \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		Gefunden		
N	8.14	7.86	7.96	— pCt.
Ca	11.62	11.64	11.61	11.66 »

Das Baryumsalz krystallisirt in langen, zugespitzten Prismen, die über Schwefelsäure langsam verwittern.

	Berechnet	Gefunden
Ba	29.85	29.85 pCt.
H_2O	19.12	19.61 »

Das Bleisalz bildet kleine, rhombische Tafeln, die über Schwefelsäure unter Gelbfärben verwittern.

	Berechnet	Gefunden
C	14.09	14.17 pCt.
H	2.35	2.62 »
N	5.48	5.52 »
Pb	40.52	40.81 »
H_2O	14.09	13.76 »

Das Kupfersalz bildet kleine, concentrische Nadeln, die an der Luft langsam verwittern.

	Gefunden	Berechnet	
C	21.73	22.06	— pCt.
H	2.41	2.64	— »
N	8.45	8.11	— »
Cu	10.86	10.78	11.05 »

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer concentrirten Lösung des Kaliumsalzes in kleinen, glänzenden Nadeln nieder, die auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Erwärmen mit Wasser werden sie zersetzt und über Schwefelsäure färben sie sich dunkel. Die Analyse gab Zahlen, die nur annähernd auf die Formel $\text{AgC}_3\text{H}_2\text{NO}_4$ stimmten.

	Ber. f. $\text{AgC}_3\text{H}_2\text{NO}_4$		Gefunden			
C	16.07	15.86	16.02	15.92	—	pCt.
H	0.89	1.32	1.30	1.11	—	»
N	6.25	6.65	—	—	—	»
Ag	48.21	47.42	46.88	47.06	46.96	»

Unsere Versuche, die freie Säure darzustellen, sowie gut charakterisirte Reduktionsprodukte zu erhalten, haben bis jetzt keine bestimmten Resultate ergeben.

Zum Schluss möchten wir noch erwähnen, dass salpetrigsaures Kali auf den Aethyläther der Mucobromsäure in ganz anderer Weise einwirkt als auf die freie Säure. Es bilden sich kleine, farblose Prismen eines in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Kalisalzes, denen die Formel $\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_6$ zukommt.

	Berechnet		Gefunden			
C	31.77	31.45	31.44	—	—	pCt.
H	2.64	2.78	—	—	—	»
N	6.16	6.47	6.37	—	—	»
K	17.22	17.10	16.94	17.14	17.05	»

380. W. La Coste: Ueber Bromchinolinsulfonsäuren.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 3. August.)

Bromchinolin ist concentrirter Schwefelsäure gegenüber ungemein widerstandsfähig und wird von derselben noch bedeutend schwieriger angegriffen als Chinolin; trägt man schwefelsaures Bromchinolin in gewöhnliche rauchende Schwefelsäure ein, so wird auch nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade der grösste Theil der Base beim Uebersättigen mit Natronlauge unverändert wieder ausgefällt.

Zur Darstellung der Sulfonsäuren verfährt man am Besten in der Weise, dass man das Bromchinolin aus einem Tropftrichter mit Hahn langsam und unter häufigem Umschütteln zu der fünffachen Menge erwärmter Pyroschwefelsäure zutropfen lässt. Die bei der Einwirkung

frei werdende Wärme reicht meist aus, um die Reaktion ohne weitere Erwärmung von aussen völlig zu Ende zu führen; sollte das nicht der Fall sein, so genügt ein kurze Zeit andauerndes Erhitzen auf 130 bis 150°, um die letzten Antheile an Bromchinolin in Sulfonsäure überzuführen. Nach dem Erkalten giesst man das Reaktionsprodukt unter Umrühren in viel Wasser ein und erhält dann zuweilen sofort, gewöhnlich aber erst nach einiger Zeit, einen schweren, pulverigen, krystallinischen Niederschlag, dessen Menge sich im Verlauf von 24 Stunden noch bedeutend vermehrt. Der Niederschlag besteht bei Anwendung des aus Parabromanilin entstehenden Bromchinolins, dessen Darstellung ich jüngst beschrieben habe¹⁾, aus zwei isomeren Bromchinolinsulfonsäuren, die sich, obgleich sie in siedendem Wasser verschieden schwer löslich sind, doch durch Umkrystallisiren nicht von einander trennen lassen. Einen weiteren nicht unbeträchtlichen Antheil an Sulfonsäuren erhält man beim Verarbeiten der schwefelsäurehaltigen Lösung, die man vorthellhaft mit Calciumcarbonat absättigt; Baryumcarbonat lässt sich nicht verwenden, weil die schwer löslichen Baryumsalze der Sulfonsäuren vom Baryumsulfat fast vollständig mit niedergezogen werden. Aus der stark eingeeengten Lösung der Calciumsalze erhält man die Sulfonsäuren durch Ausfällen mit verdünnter Salzsäure; es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich in den so gewonnenen Antheilen noch eine dritte, aber nur in verhältnissmässig geringer Menge auftretende isomere Säure vorfindet; bis jetzt habe ich dieselbe aber noch nicht in reinem Zustand isoliren können.

Die Trennung der vorerwähnten zwei Sulfonsäuren lässt sich leicht mit Hilfe der gut krystallisirenden Kaliumsalze durchführen, die sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser sehr bedeutend von einander unterscheiden. Aus der neutralen, mit Thierkohle entfärbten Lösung der Kaliumsalze, die man sich durch Eintragen der Säuren in heisse Kaliumcarbonatlösung darstellt, krystallisirt beim Erkalten zunächst ein Salz in kurzen, derben Prismen aus; die Lösung wird dann eingeeengt, von den beim Abkühlen noch in geringer Menge sich auscheidenden Krystallen rasch abfiltrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen; bei hinreichender Concentration krystallisirt dann nach kurzer Zeit auch das Kaliumsalz der zweiten Sulfonsäure in ziemlich grossen, durchsichtigen Tafeln. Die aus dem schwer löslichen Kaliumsalz abgeschiedene Säure wird im Folgenden mit dem Buchstaben α , die aus dem leichter löslichen erhaltene mit β bezeichnet werden. Um das Salz der α -Säure völlig rein zu erhalten, genügt ein einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser; das Salz der β -Säure lässt sich von dem stets noch in geringer Menge anhängenden

¹⁾ Diese Berichte XV, 557.

schwerer löslichen Salze in der Weise vollständig befreien, dass man dasselbe mehrmals in möglichst wenig kaltem Wasser löst und dann zum Krystallisiren bringt.

α -Bromchinolinsulfonsäure, $\text{N C}_9\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH}$ (N:Br 1:6).

Die durch Zusatz von Salzsäure aus der Lösung des Kaliumsalzes abgeschiedene Sulfonsäure lässt sich aus viel siedendem Wasser umkrystallisiren und bildet dann kurze, dünne, glänzende Nadelchen, die kein Krystallwasser enthalten. Bei der Analyse der Verbindung wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Berechnet
Br	27.66	27.77 pCt.
S	10.85	11.11 »

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem dagegen verhältnissmässig leicht löslich; 1 Theil derselben braucht zur Lösung ungefähr 1255 Theile Wasser von 22° und 115 Theile siedendes Wasser; auch von Alkohol wird sie nur in geringer Menge aufgenommen. Die mit Ammoniak oder Kaliumcarbonat neutralisirte Lösung der Säure zeigt Metallsalzen gegenüber folgende Reaktionen:

Chlorbaryum erzeugt in der mässig concentrirten Lösung eine gallertartige Fällung, die anfangs durchsichtig ist, bald aber weiss und undurchsichtig wird; in verdünnter Lösung entsteht ein flockig krystallinischer Niederschlag, der auch in siedendem Wasser nur wenig löslich ist.

Chlorcalcium bringt weder in der Kälte noch beim Erwärmen einen Niederschlag hervor; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das Calciumsalz in feinen Nadeln aus.

Magnesiumsulfat bewirkt keinen Niederschlag, doch scheidet sich nach einiger Zeit das Salz in grossen, dünnen Blättern oder in durchsichtigen, gestreiften Prismen aus.

Zinksulfat erzeugt entweder sofort, oder nach kurzem Stehen, einen krystallinischen Niederschlag, der sich in heissem Wasser nur schwer löst; beim Erkalten krystallisirt das Salz in kurzen, durchsichtigen Nadelchen.

Manganchlorür bewirkt nach einiger Zeit die Ausscheidung kleiner, hellgelb gefärbter Nadeln.

Eisensulfat bringt nach kurzer Zeit einen krystallinischen, gelben Niederschlag und

Eisenchlorid einen ebensolchen, nur mehr gelbbraun gefärbten Niederschlag hervor.

Nickelsulfat und Kobaltnitrat rufen nach einigem Stehen eine grünliche, bezw. rüthliche, körnig krystallinische Ausscheidung hervor.

Bleiacetat bewirkt sofort einen flockigen Niederschlag, der in heissem Wasser schwer löslich ist, sich aus dieser Lösung jedoch erst nach geraumer Zeit in kleinen, warzenförmigen Krystallaggregaten abscheidet.

Quecksilberchlorid bringt keinen Niederschlag hervor; erst nach längerem Stehen scheidet sich ein Salz in krystallinischen Krusten aus.

Kupfersulfat erzeugt sofort einen grünweissen, pulverig krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser kaum löslich ist.

Silbernitrat bewirkt sofort einen ziemlich lichtbeständigen, weissen Niederschlag; derselbe löst sich nur schwer in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten als krystallinisches, aus kleinen Krystallfitterchen bestehendes Pulver, oder aus verdünnter Lösung in dünnen, kurzen Nadeln aus.

Zur besseren Charakteristik der Säure wurden einige auf diese Weise erhaltenen Salze, namentlich hinsichtlich ihres Gehaltes an Krystallwasser, untersucht.

α -Bromchinolinsäures Kalium, $\text{NC}_9\text{H}_5\text{SO}_2\text{OK}$.

Das Salz krystallisirt in kurzen, derben, gestreiften Prismen, die aus einzelnen Nadeln gebildet sind und leicht in diese zerfallen; 1 Theil desselben löst sich in etwa 73 Theilen Wasser von 17° und in 14.6 Theilen siedendem Wasser. Beim Erhitzen decrepitiert das Salz und hinterlässt beim gelinden Glühen Bromkalium und Kaliumsulfat.

Die Analyse ergab:

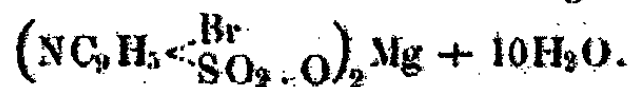
	Gefunden	Berechnet
K	11.86	11.99 pCt.

Auch das Ammoniumsalz dieser Säure krystallisirt aus einer heiss bereiteten Lösung leicht in feinen, verfilzten Nadeln, während sich das Salz der isomeren Säure nur schwer in krystallinischer Form erhalten lässt.

α -Bromchinolinsulfonsäures Baryum, $(\text{NC}_9\text{H}_5\text{SO}_2\text{O})_2\text{Ba}$.

Das als krystallinischer Niederschlag ausgefällte Salz ist wasserfrei; auch in heissem Wasser ist es kaum löslich. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Ba	19.29	19.24 pCt.

α -Bromchinolinsulfonsaures Magnesium,

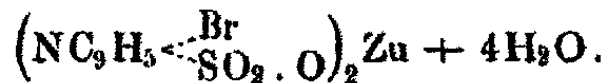
Das Salz lässt sich, wie schon angegeben, leicht in farblosen Krystallblättern erhalten, die an der Luft kaum verwittern; es giebt sein sämtliches Krystallwasser schon bei einer Temperatur von etwa 120° ab. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

Im lufttrockenen Salz:

	Gefunden	Berechnet
Mg	3.07	3.07 pCt.
H ₂ O	23.71	23.14 »

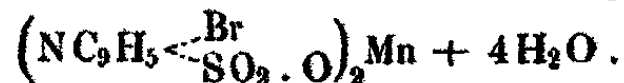
In dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz:

	Berechnet	Gefunden
Mg	4.00	3.99 pCt.

 α -Bromchinolinsulfonsaures Zink,

Das aus Wasser umkrystallisirte Salz bildet dünne, glänzende, farblose Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 120° vollständig verlieren; die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Berechnet
Im lufttrockenen Salz: Zn	9.08	9.12 pCt.
H ₂ O	10.22	10.12 »
Im getrockneten Salz: Zn	10.23	10.15 »

 α -Bromchinolinsulfosaures Mangan,

Das Salz krystallisirt aus Wasser in kurzen, hell grünlichgelb gefärbten Nadeln, die ihr Krystallwasser bei derselben Temperatur wie das Zinksalz leicht und vollständig abgeben. Die Analyse ergab:

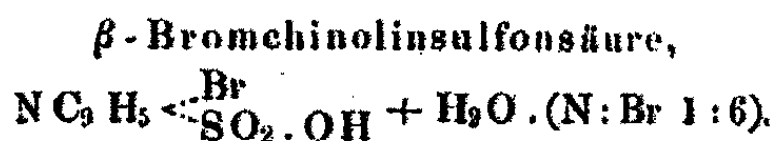
	Gefunden	Berechnet
Mn	7.97	7.81 pCt.
H ₂ O	10.48	10.27 »

 α -Bromchinolinsulfosaures Silber, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{Br}}{\text{SO}_2}\cdot\text{OAg}$.

Das aus viel siedendem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirende Salz enthält kein Krystallwasser; bei der Bestimmung des Silbergehaltes lieferte es jedoch stets zu niedrige Werthe, vielleicht in Folge einer geringen Zersetzung während des Erhitzens; das als

pulveriger Niederschlag ausgefüllte Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
Ag	27.19	27.34 pCt.



Die zweite isomere Sulfonsäure lässt sich aus der Lösung ihres Kaliumsalzes ebenfalls durch Zusatz von Salzsäure abscheiden; da sie jedoch in Wasser etwas leichter löslich ist, als die schon beschriebene, so dampft man, um Verluste zu ersparen, die Mutterlauge zur Trockne ein und entfernt aus dem Rückstand durch Behandlung mit geringen Mengen kalten Wassers das Chlorkalium. Aus siedendem Wasser krystallisirt die Säure in kurzen, derben Nadeln, die 1 Molekül Krystallwasser erhalten, das sie beim Erhitzen auf 150—160° abgeben.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	6.22 5.97	5.90 pCt.

Die Analyse der bis zum constanten Gewicht getrockneten Säure ergab:

	Gefunden	Berechnet
Br	27.54	27.77 pCt.
S	10.98	11.11 »

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem bedeutend leichter löslich; 1 Theil der entwässerten Säure braucht zur Lösung ungefähr 646 Theile Wasser von 22° und 36.3 Theile siedendes Wasser, ist also bedeutend leichter löslich als ihr Isomeres.

Von der krystallisirten, wasserhaltigen Säure löst sich 1 Theil in 608 Theilen kaltem und 34.16 Theilen siedendem Wasser. Auch die Salze der β -Bromchinolinsulfonsäure sind leichter löslich und krystallisiren besser als die der α -Säure. Eine neutrale Lösung der Säure zeigt Metallsalzen gegenüber folgende Reaktionen:

Chlorbaryum bewirkt in concentrirten Lösungen nach kurzer Zeit, in verdünnten erst nach längerem Stehen eine krystallinische Ausscheidung.

Chlorkalcium bewirkt keinen Niederschlag; das Calciumsalz ist sehr leicht löslich und konnte beim Verdunsten nicht in Krystallen erhalten werden.

Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Manganchlorür, Eisensulfat, Eisenchlorid, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Bleiacetat, Kupfersulfat erzeugen in mässig concentrirten Lösungen keinen Niederschlag; nach längerem Stehen scheiden sich in krystallinischer Form aus:

Magnesium-, Zink-, Mangansalz in farblosen Krystallen; Eisenoxydul- und Oxydsalz als durchsichtige, bräunlich gefärbte Tafelchen; Nickelsalz in kleinen, grünen Prismen; Cobaltsalz in kleinen, hellrothen Prismen; Kupfersalz in Krystallaggregaten, aus blauen, kurzen Nadeln bestehend.

Quecksilberchlorid bewirkt einen krystallinischen, weissen Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in kleinen Warzen wieder abscheidet.

Silbernitrat erzeugt einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist und beim Erkalten in kleinen Nadeln auskrystallisirt.

Auch von dieser Säure wurden einige Salze genauer untersucht.

β -Bromchinolinsulfonsaures Kalium,



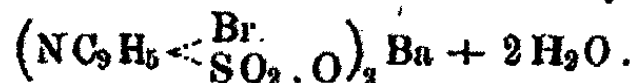
Das Salz krystallisirt aus Wasser in ziemlich grossen, farblosen, durchsichtigen Tafeln, die in heissem Wasser sehr leicht löslich sind; bei 22° braucht 1 Theil 5.8 Theile zur Lösung. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
H ₂ O	7.79	7.58	7.64 pCt.

In dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz:

	Gefunden	Berechnet
K	11.86	11.99 pCt.

β -Bromchinolinsulfosaures Baryum,



Das aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes ausgefüllte Salz wurde aus siedendem Wasser umkrystallisirt, in dem es ziemlich schwer löslich ist; man erhält es beim Erkalten in kleinen, zu halbkugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.78	4.82 pCt.

In dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz:

	Gefunden	Berechnet
Ba	19.29	19.24 pCt.

β -Bromchinolinsulfonsaures Magnesium,



Das Salz wurde dargestellt durch Erhitzen einer wässrigen Lösung der Säure mit Magnesiumcarbonat; es krystallisirt nach dem

Einengen der Lösung in kleinen, farblosen Nadeln. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	21.11	21.31 pCt.
Mg	3.17	3.14 »

In dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz:

	Gefunden	Berechnet
Mg	3.87	3.99 pCt.

β -Bromchinolinsulfonsaures Zink,



Das Salz krystallisiert aus der mit Zinkvitriol versetzten heissen Lösung des Kaliumsalzes beim Erkalten in grossen, durchsichtigen, zuweilen gestreiften, sechseckigen Tafeln, die sich in heissem Wasser leicht lösen. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	20.24	22.22 pCt.
Zn	8.02	8.10 »

In dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz:

	Berechnet	Gefunden
Zn	10.23	10.15 pCt.

β -Bromchinolinsulfonsaures Mangan,



Das Salz krystallisiert aus der mit Manganchlorür versetzten Lösung des Kaliumsalzes in farblosen, in heissem Wasser leicht löslichen Tafeln, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	21.01	20.48 pCt.
Mn	6.83	6.92 »

In dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz:

	Gefunden	Berechnet
Mn	8.62	8.71 pCt.

Alle diese Salze geben ihr Krystallisationswasser erst bei ziemlich hoher Temperatur (etwa 170—180°) vollständig ab.

β -Bromchinolinsulfonsaures Silber, $\text{NC}_6\text{H}_4 \leftarrow \text{Br} \text{SO}_2 \cdot \text{OAg}$.

Das Salz bildet, aus siedendem Wasser umkrystallisiert, farblose, glänzende Nadeln, die ziemlich lichtbeständig sind. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Ag	27.48 27.43	27.34 pCt.

Auch mit Anilin geben die beiden Bromchinolinsulfonsäuren gut krystallisirende Salze, von denen das der α -Säure erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmilzt, während das der isomeren β -Verbindung schon unter 200° erweicht, jedoch ohne vollständig zu schmelzen.

391. W. La Coste: Ueber Nitro- und Amidobromchinolin.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 3. August.)

Das Bromchinolin, aus *p*-Bromanilin dargestellt, kann gerade so bequem wie in Sulfonsäuren auch in die Mononitroverbindung übergeführt werden; man lässt zu dem Zweck die freie Base langsam zu einer Mischung von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Salpetersäure, die sich in einem dünnwandigen Kolben befindet, zutropfen.

Wird die Einwirkung zu heftig, was namentlich beim Verarbeiten grösserer Mengen Bromchinolin leicht vorkommt, so mässigt man dieselbe durch vorübergehendes Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten in viel Wasser eingegossen, wobei sich ein Theil des entstandenen Nitrobromchinolins in gelbbraunen Flocken, zuweilen auch als krystallinischer Niederschlag abscheidet, der gewöhnlich ziemlich stark durch ein gelbbraun gefärbtes, in verdünnter Natronlauge lösliches Harz verunreinigt ist und daher am besten für sich weiter verarbeitet wird. Aus der sauren Lösung wird der Rest des Nitrobromchinolins durch Neutralisation mit Soda ausgefällt und nach dem Trocknen zweimal aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. In derselben Weise lässt sich auch aus den zuerst ausgefallenen Antheilen, die man, um die harzartigen Verunreinigungen zu entfernen, zweckmässig zuvor mit verdünnter Natronlauge behandelt, die Verbindung in reinem Zustand isoliren.

Das so dargestellte Nitrobromchinolin, $\text{NC}_9\text{H}_5 \cdot \frac{\text{Br}}{\text{NO}_2}$ (N : Br 1:6), bildet in reinem Zustande gelblichweisse, lange, glänzende Nadeln, die bei 133° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig sind. Die Analyse der Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	42.61	42.68 pCt.
H	1.73	1.97 »
Br	31.82	31.62 »
N	10.65	11.06 »

Das Nitrobromchinolin ist in Aether, sowie in siedendem Alkohol leicht, in kaltem dagegen bedeutend schwerer löslich; auch in heissem Wasser ist es in geringer Menge löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in farblosen, langen, sehr dünnen Nadeln. Die Verbindung zeigt noch schwach basische Eigenschaften; ihre alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid versetzt einen hellgelben, pulverig krystallinischen Niederschlag von Nitrobromchinolinplatinchlorid, $(\text{NC}_5\text{H}_4\text{BrNO}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Eine Platinbestimmung in dem lufttrockenen Niederschlag ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	21.30	21.45 pCt.

Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt das Salz wieder in seine Componenten. In verdünnter Salzsäure löst sich Nitrobromchinolin beim Erhitzen reichlicher als in Wasser, und auch aus dieser Lösung erhält man nach Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten das Platindoppelsalz als gelbes, körnig krystallinisches Pulver, das, unter der Lupe betrachtet, aus durchsichtigen, gelben Prismen besteht; aus stark verdünnter Lösung erhält man das Salz nach längerem Stehen in kurzen, orangegelben, gekrenzten Prismen, die kein Krystallwasser enthalten. Eine Platinbestimmung in den längere Zeit auf 115–120° erhitzten Krystallen ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	21.40	21.45 pCt.

Aus dem durch Einwirkung von Brom auf Chinolin dargestellten Bromchinolin lässt sich in gleicher Weise eine Nitroverbindung erhalten, die aus heissem Alkohol in kurzen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten, schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisiert, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 133° liegt; in Alkohol gelöst giebt die Verbindung mit Platinchlorid einen gelben, körnig krystallinischen Niederschlag¹⁾.

Durch reducirende Mittel lässt sich das Nitrobromchinolin in die Amidoverbindung überführen, doch empfiehlt es sich, dazu kein Wasserstoff entwickelndes Reduktionsgemisch anzuwenden, weil sonst leicht eine weitergehende Einwirkung stattfindet. Am besten eignet sich eine

¹⁾ An dieser Stelle möchte ich auch eine frühere Angabe berichtigen (diese Berichte XIV, 917), betreffend das Platinsalz des durch Bromiren von Chinolin entstehenden Monobromchinolins; dasselbe krystallisiert ebenfalls mit 2 Molekülen Wasser, die es jedoch sehr leicht abgiebt. Gefunden wurden beim Trocknen bis zum constanten Gewicht 4.46 pCt. H_2O , während der Formel $(\text{C}_5\text{H}_4\text{BrNHCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 4.16 pCt. entsprechen. An der bezeichneten Stelle wurde irrthümlicherweise nur die Analyse des getrockneten Salzes angeführt.

frisch bereitete, salzsäurehaltige Lösung von Zinnchlorür, die man in geringem Ueberschuss einer erwärmten alkoholischen Lösung von Nitrobromchinolin zufügt; war letztere einigermaßen concentrirt, so entsteht nach kurzer Zeit ein gelber, krystallinischer Niederschlag, wahrscheinlich eine Zinndoppelverbindung des Nitrobromchinolins, der sich beim Erwärmen wieder löst. Bei fortgesetztem Erhitzen auf dem Wasserbade nimmt die Flüssigkeit eine dunkelrothe Färbung an und scheidet beim Erkalten ein Zinndoppelsalz des Amidobromchinolins in gelbrothen Krystallen ab; um daraus die freie Base zu erhalten, versetzt man die wässrige Lösung des Salzes so lange mit verdünnter Natronlauge, bis der Anfangs entstehende Zinnniederschlag in Lösung gegangen ist und krystallisirt die in gelbbraunen Flocken hinterbleibende Base aus siedendem Wasser um. In derselben Weise wird auch die vom Zinndoppelsalz der Base abgegossene Mutterlauge weiter verarbeitet; dieselbe liefert jedoch ein weniger reines Produkt. Auch aus den alkalischen Flüssigkeiten lässt sich durch Ausschütteln mit Aether noch eine geringe Menge der Verbindung gewinnen.

Das Amidobromchinolin, $\text{NC}_9\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser fast vollständig farblose, lange, sehr dünne, biegsame Nadeln, die bei Sommertemperatur ihr Krystallwasser zum Theil schon bei längerem Liegen an der Luft und vollständig beim Stehen über Schwefelsäure verlieren. Die wässrige Lösung der Base reagirt nicht alkalisch; in Alkohol ist dieselbe leicht löslich; in kaltem Aether löst sie sich bedeutend schwerer als in erwärmtem und krystallisirt daraus ebenfalls sehr gut. Die Analyse der Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	45.01	44.81 pCt.
H	3.78	3.73 »

Beim Trocknen über Schwefelsäure verlor die Substanz

H_2O	7.64	7.47 pCt.
----------------------	------	-----------

Die wasserfreie Base krystallisirt aus erwärmtem Aether in ziemlich grossen, schwach gelb gefärbten, anscheinend monoklinen Prismen, die bei 164° schmelzen und bei weiterem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung sich verflüchtigen. Die Verbindung ist durch Umkrystallisiren nur sehr schwer in vollständig reinem Zustande zu erhalten, da eine kohlenstoffreichere Verunreinigung sehr hartnäckig anhaftet; am leichtesten gelingt die Reindarstellung aus dem nachstehend angeführten salpetersauren Salz oder noch besser aus der Acetylverbindung. Ein aus letzterer dargestelltes Präparat lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. f. $\text{NC}_9\text{H}_5\text{--}\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$
C	48.22	48.48 pCt.
H	3.39	3.13 »

Das Amidobromchinolin ist eine schwache Base, die sich mit einem Molekül der einbasischen Säuren zu intensiv gelbroth gefärbten Salzen vereinigt. Am besten krystallisirt das salpetersaure Salz, das in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem verhältnissmässig schwer löslich ist.

Salpetersaures Amidobromchinolin, $\text{NC}_9\text{H}_5\text{--}\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \cdot \text{HNO}_3$.

Aus nicht zu concentrirter Lösung erhält man das Salz in glänzenden, goldgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen ohne zu schmelzen. Die Analyse der Verbindung, die vortheilhaft im luftverdünnten Raum durchgeführt wird, lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	37.55	37.76 pCt.
H	2.98	2.79 »

Das salzsaure Amidobromchinolin krystallisirt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in wasserhaltigen, durchsichtigen, rothen Prismen, die sehr leicht löslich sind. Platinchlorid fällt aus der verdünnten Lösung des Salzes einen orangegelben, aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlag, der sich zwar in heissem Wasser löst und beim Erkalten wieder auskrystallisirt, aber stets verunreinigt durch etwas reducirtes Platin.

	Gefunden	Ber. f. $(\text{NC}_9\text{H}_5\text{--}\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \cdot \text{HCl})_3 \cdot \text{PtCl}_4$
Pt	22.78	22.87
		22.95 pCt.

Acetamidobromchinolin, $\text{NC}_9\text{H}_5\text{--}\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{N--CO} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_3$. Wird Ami-

dobromchinolin mit einem geringen Ueberschuss an Essigsäureanhydrid im verschlossenen Rohre längere Zeit auf 140—150° erhitzt, so geht es grösstentheils in die genannte Acetylverbindung über. Man erwärmt das Reaktionsprodukt zur Entfernung des unveränderten Essigsäureanhydrids und Amidobromchinolins mit etwas Wasser, wäscht das hinterbleibende dicke, beim längeren Stehen krystallinisch erstarrende Oel nochmals mit kaltem Wasser ab und krystallisirt die Verbindung dann nach vorausgegangener Behandlung mit Thierkohle aus einer grösseren Menge siedenden Wassers um. Das Acetamidobromchinolin krystallisirt in farblosen, dünnen, glänzenden Blättchen, die bei 104

bis 105° und unter Wasser auch schon bei niedrigerer Temperatur schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	49.72	49.81 pCt.
H	3.76	3.39

Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure geht die Verbindung leicht in das rothe Salz des Amidobromchinolins über.

Aachen, im Juli 1882.

382. Arthur Michael: Ueber die Synthese des Salicins und des Anhydrosalicylglucosids.

(Eingegangen am 7. August.)

Aus Salicin dargestelltes Helicin hat N. Lisenko¹⁾ mittelst Natriumamalgam wieder zur erstgenannten Verbindung reducirt. Dieser Versuch wurde mit künstlichem Helicin, welches aus Acetoehlorhydrose und Kaliumsalicylat²⁾ dargestellt war, wiederholt, und das auf solche Weise erhaltene Salicin stimmte in seinen Eigenschaften mit denen des natürlichen Salicins überein.

Durch Oxydation des Salicins haben Tiemann und Reimer³⁾ das Glucosid der Salicylsäure gewinnen wollen. Der Versuch scheiterte indessen an der leichten Zersetzbarkeit des Glucosids. Man begegnete derselben Schwierigkeit in dem Versuch, diesen Körper synthetisch darzustellen. Es wurde dabei aber ein Körper erhalten, welcher einiges Interesse beansprucht. Lässt man eine alkoholische Lösung von 2 Molekülen Acetoehlorhydrose und einem Molekül Dinatriumsalicylat stehen, so scheiden sich nach mehreren Tagen neben Natriumehlorid kleine Nadeln ab. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats an der Luft wird eine weitere Menge der Substanz ausgeschieden. Die neue Verbindung besitzt die Formel $C_{23}H_{30}O_{15}$. Sie bildet schöne Nadeln, die bei 184—185° schmelzen. In Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, auch in heissem Alkohol nur mässig löslich. In Ammoniak sind sie in der Kälte nicht löslich, beim langen Erwärmen mit demselben gehen sie allmählich in Lösung. Kalte Natronlauge löst die Substanz allmählich auf; beim Kochen dieser Lösung zersetzt sie sich in Dextrose und Salicylsäure. Die nämliche Zersetzung erleiden sie beim Kochen mit Säuren.

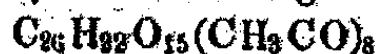
Durch Erhitzen der Substanz mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat entsteht das Acetylderivat derselben. Dieses bildet

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1864, 577.

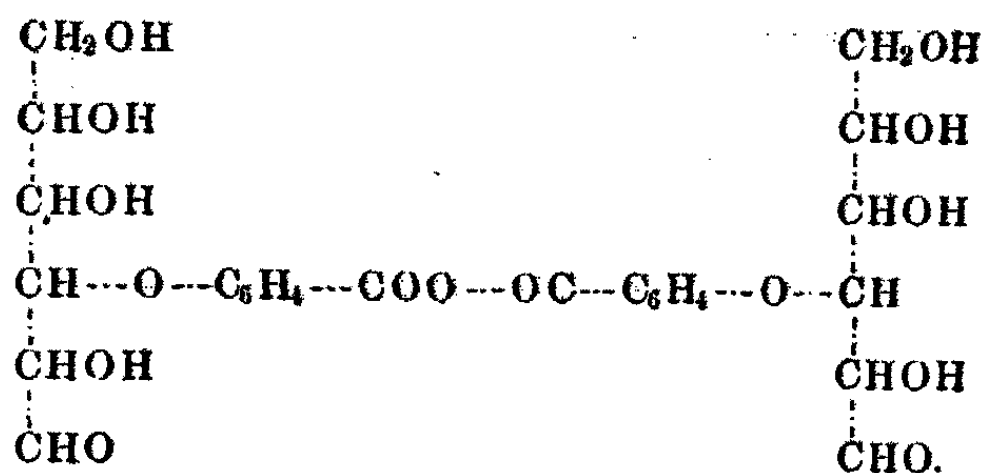
²⁾ Amer. Chem. Journ.

³⁾ Diese Berichte VIII, 518.

weisse, in Wasser unlösliche Nadeln, die bei 110—111° schmelzen. Die Resultate der Uranalysen stimmten gut mit der Formel:



überein. Es lässt sich diese Formel indessen nicht aus jenen Resultaten mit Sicherheit berechnen, da der Kohlenstoffgehalt der theoretisch möglichen Acetylderivate des Körpers sich nur wenig von einander unterscheiden. Zur Feststellung der Zahl der Acetylgruppen wurde die Substanz mit normaler Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 130° erhitzt und der Säuregehalt nach der Zersetzung mittelst ein Zehntel normaler Kaliumhydratlösung bestimmt. Die Resultate stimmten ziemlich gut mit obiger Formel überein. Danach sind acht Hydroxylgruppen in der Ursubstanz. Diese Resultate führen zur folgenden Constitutionsformel:



Die Entstehung eines Körpers von dieser Constitution ist nach der Darstellungsweise desselben schwierig zu verstehen, es sind indessen sämtliche Eigenschaften des Körpers in Uebereinstimmung mit jener Constitutionsformel. Wie oben angegeben, ist die Substanz in Ammoniak unlöslich, es ist demnach unwahrscheinlich, dass sie eine Carboxylgruppe enthält. Die in der Kälte erfolgte Lösung des Körpers in Kalilauge enthält wahrscheinlich das Salicylglucosid; dabei fand aber gleichzeitig eine weitere Zersetzung statt, und mehreren Versuchen zum Trotz gelang es nicht, ein salicylsäurefreies Produkt zu isoliren. Dieselbe Erfahrung machten Tiemann und Reimer bekanntlich bei der Oxydation des Salicins.

Die Erwiderung des Hrn. H. Schiff¹⁾ auf meine Bemerkungen²⁾ über die Constitution des Helicins veranlasst mich abermals, auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Ich habe die Reaktion, welche bei der Zersetzung eines Körpers von der Constitution

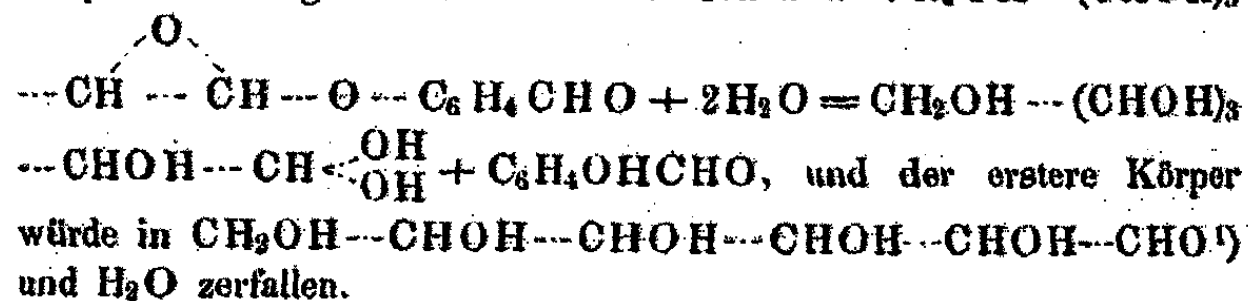


¹⁾ Diese Berichte XIV, 2559.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2100.

³⁾ In meiner Notiz ist diese Formel durch einen Druckfehler entstellt.

wahrscheinlich stattfinden würde, nicht besprochen, da sie mir selbstverständlich erschien. Wir wissen, dass sämtliche ätherartige Kohlenhydrate durch Kochen mit Säuren Wasser aufnehmen, um dabei in einen Zucker überzugehen; eine Eigenschaft, welcher man übrigens schon bei Glycid sowie Mannitan begegnet. Die Zersetzung eines Körpers von obiger Constitution wäre demnach: $\text{CH}_2\text{OH} \cdots (\text{CHOH})_3$



Das Uebrige der Erwiderung Schiff's beruht einfach auf einem Missverständniss seinerseits und die vermeintliche Erwiderung ist lediglich eine Erwiderung zu seinem Irrthum. Ich habe von der Stellung des Salicylaldehydradikals im Helicin gesprochen; damit war selbstverständlich mit Salicylaldehyd die sogenannte salicylige Säure gemeint. Schiff schliesst, dass damit die Formylgruppe des Salicylaldehyds gemeint wurde, und giebt nun eine Jedermann bekannte Beweisführung, dass die Formylgruppe des Salicylaldehyds noch im Helicin vorkommt. Diese Thatsache ist vor den Arbeiten Schiff's bewiesen worden, und dass ich es nicht im Geringsten bezweifelte, zeigen die in derselben Notiz stehenden Formeln des Helicins.

Hr. Schiff wird beim Nachlesen meiner Bemerkungen wohl begreifen, warum ich seine Constitutionsformel des Helicins verworfen habe. Ich habe schon angedeutet, dass es mir unverständlich ist, was man unter Hydroxylen von verschiedenen chemischen Funktionen verstehen soll. Es scheint mir, als ob Hydroxyl einfach $\cdots\text{OH}$ ist; eine der Bequemlichkeit wegen angenommene Gruppe. Nachdem Schiff dem Hydroxyl der Gruppe $\cdots\text{CH}_2\text{OH}$ »ohne Zweifel« eine verschiedene chemische Funktion zuschreibt, schliesst er: »Dieses Hydroxyl ist es auch, welches in den natürlichen Glucosiden andere Complexe mit der Glucose verkettet«. Wie kann Hydroxyl die Glucose mit anderen »Complexen« verketten? Schiff meint wohl, wie es in meiner ersten Notiz steht, »dass die Aetherbildung mittelst der primären Carbinolgruppe des Traubenzuckers geschieht«. Diese Vermuthung ist alles, worauf die Schiff'sche Formel sich stützt, und wenn irgend ein triftiger Grund dafür existirt, so bleibt Schiff noch die Bekanntmachung desselben schuldig. In derselben Abhandlung meint Schiff, es bestehe zwischen den Schmelzpunkten von Methyl-

¹⁾ Es ist mir ganz unbegreiflich, wie Schiff mir den Gedanken einer anderen Constitution für die Dextrose zuschreiben konnte, da ich in derselben Notiz gerade diese Constitutionsformel aufrecht gehalten habe.

arbutin und Methylhydrochinon ein Zusammenhang; Schiff schien es auffallend, dass Methylarbutin denselben Schmelzpunkt wie Arbutin besitzt, da Methylhydrochinon (58°) sehr viel niedriger schmilzt als Hydrochinon (170°). Phenol schmilzt bei 42° und sein Glucosid bei 169°; Salicylaldehyd ist eine Flüssigkeit und sein Glucosid schmilzt bei 170°; Phloretin bei 180° und sein Glucosid bei 110°. Diese Beispiele genügen schon zu zeigen, dass von oben erwähntem Zusammenhang nicht die Rede sein kann.

Puffs College, Mass., Vereinigte Staaten von Amerika.

383. Otto Freihr. v. d. Pfordten: Zur Reduktion der Molybdänverbindungen.

[Aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

In seinen Untersuchungen über das Uran hat sich Clemens Zimmermann¹⁾ gelegentlich der Besprechung der Reduktion der Uranylsalze die Anwendung der daselbst beschriebenen Methoden auf die Reduktion von Molybdän- und Wolframverbindungen vorbehalten. Derselbe hatte die Güte mir diese Arbeit zu übertragen, deren Resultate betreffs des Molybdäns ich hier kurz mittheilen werde, während sie an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden sollen.

Ueber die Reduktion der Molybdänverbindungen durch Zink auf nassem Wege und die nachfolgende Titration mit Kaliumpermanganat lagen bisher die widersprechendsten Angaben vor. Pisani²⁾ deutete dieselbe zuerst in einer kurzen Bemerkung ohne alle Zahlenbelege an. Rammelsberg³⁾ machte einen einzigen Versuch in salzsaurer Lösung, der ein annähernd auf Reduktion zu Molybdänsesquioxid stimmendes Resultat ergab. Gestützt auf diese beiden Notizen nahm Fresenius⁴⁾ die Methode in sein Lehrbuch der quantitativen Analyse auf. Jedoch schienen Werneke's⁵⁾ ausführliche Versuche in schwefelsaurer Lösung die Unbrauchbarkeit derselben zu beweisen. Im gleichen Jahr empfahl sie nochmals Macagno⁶⁾; jedoch Schiff⁷⁾ wies die Unge-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 314.

²⁾ Compt. rend. 59, 301 (1864).

³⁾ Poggend. Ann. 127, 281 (1866).

⁴⁾ 6. Auflage, S. 379 (1875).

⁵⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 14, 1 (1875).

⁶⁾ Gazzetta chimica italiana 4, 467 (1874).

⁷⁾ Diese Berichte VIII, 258.

Genauigkeit seiner Angaben nach. So war weder das Produkt der Reduktion der Molybdänsäure auf nassem Wege, noch die Anwendbarkeit einer darauf gegründeten Bestimmungsmethode sicher festgestellt. Die in salzsaurer Lösung angestellten Versuche konnten ohnehin keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, da bisher dem bekannten störenden Einfluss der Salzsäure auf die Titration mit Kaliumpermanganat mit Nichts gesteuert werden konnte. Diesem Uebelstand ist nunmehr durch den von Zimmermann¹⁾ angegebenen Zusatz von Manganosulfat bei der Titration gänzlich abgeholfen und es liessen sich daher von einer erneuten Prüfung der Reduktionsvorgänge genauere Resultate erwarten.

Gewichtsanalytische Methoden.

Behufs Feststellung der Zusammensetzung des zu den Versuchen anzuwendenden Molybdänsalzes wurden die wichtigsten gewichtsanalytischen Methoden, welche hierfür zu Gebote stehen, einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Das Präparat bestand aus dem käuflichen, mehrmals umkrystallisirten Ammoniummolybdat von der Formel $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Die besten Resultate lieferte mir die im Princip von Rammelsberg²⁾ angegebene Methode der Reduktion der Molybdänsäure zu Metall im Wasserstoffstrom. Dieselbe wurde dahin vereinfacht, dass die Reduktion in einem Rose'schen Tiegel, oder besser, einem Platintiegel mit durchbohrtem Deckel durch Glühen mit einem guten Gasgebläse bewerkstelligt wurde. Das Ammoniumsalz wird zuerst in einem Luftbad auf 170° erwärmt; später unter Anwendung verschiedener Vorsichtsmaassregeln reducirt. Für Mengen von 0.2 g Metall benöthigt man circa halbstündiges Glühen; die erhaltenen Zahlen sind absolut scharf.

Berechnet 54.36 pCt. Metall; gefunden 54.38 — 54.39 pCt.

Auch in Verbindung mit der Fällung der Molybdänsäure durch Mercuronitrat³⁾ ist diese Methode sehr empfehlenswerth; der gelbe krystallinische Niederschlag wird bei 100° getrocknet und wie das Ammoniumsalz reducirt.

Berechnet 81.55 pCt. MoO_3 ; gefunden 81.4 — 81.7 pCt.

Die von Liechti und Kempe⁴⁾ beschriebene Methode der Fällung mit Schwefelammonium und Reduktion des erhaltenen Trisulfids zu Disulfid liefert zwar gute Resultate, ist jedoch ziemlich zeitraubend und der richtige Endpunkt der Reduktion ist für MoS_2 nicht so scharf zu erkennen wie für das Metall.

Berechnet 81.55 pCt. MoO_3 ; gefunden 81.4 — 81.7 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 779.

²⁾ l. c.

³⁾ H. Rose, Handb. d. analyt. Chem. 6. Aufl. II, 356 (1871).

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 344.

Die mittelst dreier Methoden erhaltenen Zahlen stimmen demnach völlig überein und das Präparat dürfte als genau nach obiger Formel zusammengesetzt betrachtet werden.

Reduktion der Molybdänsäure.

Im Allgemeinen wird die Molybdänsäure durch Zink in salz- und schwefelsaurer Lösung gleich weit reducirt. Die Versuche wurden sämtlich in kleinen Kölbchen mit Kautschukventilen ausgeführt. In schwefelsaurer Lösung geht die Reduktion langsamer vor sich; daher sind hier die Farbenübergänge am besten zu erkennen; die anfangs farblose Lösung wird gelb, grün, roth, dunkelgrün und endlich nach circa 2 Stunden dunkel-rothbraun. Der letzte Farbenwechsel wird nur bei Anwendung sehr kleiner Mengen Substanz erreicht; bei grösseren entsteht lediglich die grüne Lösung, welche Werncke, der mit beträchtlichen Quantitäten arbeitete, für das Endprodukt der Reduktion hielt. Bei Anwendung verdünnter Salzsäure zeigen sich die gleichen Farbenscheinungen, nur rascher; und auch hier ist die Reduktion grösserer Mengen unvollständig. Dieselbe ist jedoch rasch und leicht durch Anwendung 27 procentiger Salzsäure zu erreichen, wobei sich noch 0.4 g Ammoniummolybdat in circa 15—20 Minuten reduciren lassen; die Lösung wird jedoch am Schlusse nicht braunroth, sondern gelb, oft mit einem Stich ins Rothe. Führt man nun die Titration mit Permanganat auf die übliche Weise aus, indem man die Flüssigkeit nach dem Ausgiessen aus dem Reduktionskölbchen titirt, so ergibt die gelbe wie die braunrothe Lösung übereinstimmende, einer Reduktion zu Sesquioxyd entsprechende Zahlen. Die grüne Lösung dagegen giebt den theoretischen sehr nahe stehende, dieselben jedoch nie erreichende Resultate, wie sie auch Werncke erhalten hat. Hierdurch war die Möglichkeit des Vorhandenseins eines niederen Oxyds in der reducirten Lösung nicht ausgeschlossen, da durch den Zutritt der Luft eine Oxydation hätte stattfinden können. Dieselbe ist gänzlich vermieden durch die von Zimmermann¹⁾ angewandte Methode, welcher die noch heisse, reducirte Lösung in überschüssiges Permanganat einträgt und mit einer empirischen Ferrosulfatlösung zurücktitirt. Es zeigte sich nun in der That, dass die rothbraunen und gelben Lösungen, welche, bei Luftzutritt titirt, auf das Sesquioxyd stimmende Zahlen ergeben, noch weiter reducirt sind.

Die übereinstimmenden Resultate ergeben für diese Reduktionsstufe der Molybdänsäure die Formel $\text{Mo}_5\text{O}_7 = 2\text{Mo}_2\text{O}_3 + 1\text{MoO}$. Das Endprodukt der Reduktion der Molybdänsäure auf nassem Wege ist daher nicht das Sesquioxyd Mo_2O_3 , sondern ein Suboxyd, welches

¹⁾ l. c. S. 304.

jedoch bei der Berührung mit Luft momentan in Sesquioxyd übergeht.

1 cem K Mn O_4 = 0.0003776 Sauerstoff

1 cem Salzlösung = 0.01005 Salz

1 cem „ = 0.0081959 Mo O_3 .

Schwefelsäure enthielt $7\frac{1}{2}$ pCt. H_2SO_4

Salzsäure „ 27 „ HCl .

Versuche	Salz- lösung	HCl	H_2SO_4	K Mn O_4	Procente Sauerstoff
1 — 3	5	40	—	19.3 — 19.4	17.78 — 17.87
4 — 6	5	—	60	19.3 — 19.4	17.78 — 17.87
7 — 8	10	40	—	38.6 — 38.7	17.78 — 17.82
9 — 10	20	60	—	77.2 — 77.3	17.78 — 17.80

Berechnet für

Mo_2O_3 16.66 pCt.

Mo_5O_7 17.77 „

Mo_3O_4 18.5 „

Massanalytische Methode.

Auf die im Vorhergehenden besprochene Reduktion der Molybdänsäure in salzsaurer Lösung lässt sich eine massanalytische Bestimmungsmethode derselben gründen. Man titirt zu diesem Zwecke bei Luftzutritt auf die übliche Weise, wodurch das gebildete Suboxyd in Sesquioxyd übergeht, welch' letztere Reduktionsstufe man den Berechnungen zu Grunde legt. Das in wenig Wasser gelöste Salz wird mit ungefähr 60 cem 27 procentiger Salzsäure versetzt, und hierzu fügt man 8 — 10 g Zink in Stangenform und möglichst grossen Stücken, dessen etwaiger Eisengehalt durch Titration festgestellt ist. Hat die Lösung die gelbe Farbe angenommen, wozu oft ein Erwärmen unnöthig ist, so kühlt man das Kölbchen ab, bevor alies Zink verbraucht ist, und spült seinen Inhalt in eine Porcellanschale, in welcher sich Wasser, verdünnte Schwefelsäure und Mangansulfatlösung in der von Zimmermann angegebenen Concentration befinden. Man lässt sofort aus einer Pipette eine grössere Anzahl Cubikcentimeter Permanganat zufließen und titirt dann, zuletzt unter starkem Umrühren, bis zum Eintritt einer rosa Färbung. Die erhaltenen Resultate sind genau.

1 cem K Mn O_4 = 0.000752185 Sauerstoff

1 „ „ = 0.00451311 Mo O_3 .

Concentration der Säuren wie oben.

No.	Salz	K Mn O ₄	Procente Mo O ₃
1	0.05025	9.1	81.73
2	0.1005	18.1	81.28
3	0.05025	9.1	81.73
4	0.1005	18.2	81.73
5	0.15075	27.2	81.43
6	0.2010	36.2	81.28
7	0.2205	39.8	81.46
8	0.1565	28.2	81.32
9	0.1142	20.6	81.40
10	0.3453	62.4	81.56
11	0.2713	48.9	81.35
12	0.3125	56.5	81.60
13	0.3289	59.6	81.78
14	0.2868	51.9	81.67

Berechnet 81.55 pCt. Mo O₃.

**384. Otto Freih. v. d. Pfordten: Methode zur Bestimmung
der Phosphorsäure.**

(Eingegangen am 7. August.)

Auf die in der vorigen Mittheilung besprochene Methode der massanalytischen Bestimmung der Molybdänsäure lässt sich ein Verfahren zur Phosphorsäurebestimmung gründen. Zu diesem Zweck empfahl schon Macagno ¹⁾ die Reduktion der Molybdänsäure; seine Versuche wurden jedoch als ungenau von Schiff ²⁾ zurückgewiesen. Ueber eine praktische Anwendung dieses Verfahrens ist nichts bekannt geworden. Nachdem nun jetzt die Bedingungen der Reduktion der Molybdänsäure genau festgestellt sind, lässt sich auch eine sichere Methode auf dieselbe gründen. Man verfährt so, dass man den auf bekannte Weise erhaltenen, von beigemengter Molybdänsäure freien Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium mit einer nahezu gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat auswäscht. Man löst denselben alsdann in Ammoniak, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen, und verwendet von dieser Lösung so viel Cubikcentimeter zur Re-

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

duktion, dass darin höchstens 0.3 Mo O₃ enthalten sind. Alsdann reducirt man mit Zink und Salzsäure auf die oben angegebene Weise. Aus der zur Oxydation verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter Permanganat berechnet sich zunächst die vorhandene Molybdänsäure und weiterhin die Phosphorsäure. Meine Resultate weisen auf eine solche Zusammensetzung des gelben Niederschlags hin, wie sie Finkener¹⁾ und Pemberton²⁾ angegeben haben und lassen ein constantes Verhältniss von 24 Mo O₃ auf 1 Phosphorsäureanhydrid darin annehmen, welches auch den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt wurde.

1 cem K Mn O₄ = 0.0007585 Sauerstoff

1 „ „ = 0.004551 Mo O₃

1 „ „ = 0.0001869 P₂ O₅.

Angew. Na ₂ HPO ₄	Gedr. cem K Mn O ₄	Gefunden P ₂ O ₅	Gefunden P ₂ O ₅ in pCt.	Berechnet P ₂ O ₅ in pCt.
0.5848	30.8	0.1152	19.71	19.83
—	31.1	0.1160	19.83	—
—	31.3	0.1167	19.95	—
—	31.0	0.1156	19.77	—
0.3902	20.5	0.0766	19.66	—
0.7804	41.6	0.1555	19.92	—
0.1951	20.6	0.0385	19.73	—

Die Lösung wurde stets auf 500 cem, nur im letzten Falle auf 250 cem verdünnt, und davon jedesmal 25 cem zu einer Reduktion angewendet. Die gewichtsanalytische Bestimmung ergab genau das theoretisch berechnete Resultat.

Ein Ferriphosphat enthielt nach gewichtsanalytischer Bestimmung 35.99 pCt. Phosphorsäureanhydrid; maassanalytisch 35.85—97 pCt.

Ein Guanoserphosphat enthielt gewichtsanalytisch 21.85 pCt. Phosphorsäureanhydrid; maassanalytisch 21.79—21.88 pCt.

Die Methode, welche in allen Fällen anwendbar ist, in denen die Abscheidung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammonium stattfinden kann, unterscheidet sich von der bei Gegenwart von Eisen, Aluminium u. s. w. üblichen Sonnenschein'schen nur in ihrem zweiten Theile. Sie besitzt vor derselben den Vorzug grosser Raschheit der Ausführung.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1638.

²⁾ Chemical News 46, 4.

385. W. W. J. Nicol: Ueber den Ausdehnungscoefficient
von Natriumsulfatlösungen.

(Eingegangen am 17. Juli; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist wohl bekannt, dass Natriumsulfat sein Maximum der Löslichkeit in Wasser bei 33—34° C. hat und dass eine bei dieser Temperatur bereitete gesättigte Lösung beim Erhitzen das wasserfreie Salz ausscheidet. Die gebräuchliche Erklärung dieses Vorganges geht dahin, dass sich das Salz bis zu 33—34° C. in wasserhaltigem Zustande auflöst, während oberhalb dieses Punktes Zersetzung in wasserfreies Salz und Wasser stattfindet, welches erstere in heissem Wasser weniger löslich ist als in kaltem und infolgedessen zur Abscheidung gelangt.

Es schien mir nun wahrscheinlich, dass, wenn diese Erklärung richtig ist, die Ausdehnung einer Natriumsulfatlösung bei resp. oberhalb 34° C. eine plötzliche Zu- resp. Abnahme erfahren würde. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, bestimmte ich das specifische Gewicht von Natriumsulfatlösungen verschiedener Concentration bei 20°, 25°, 30°, 32°, 34°, 36°, 40° und berechnete aus den gefundenen Werthen das diesen Temperaturen entsprechende Volum, wobei das bei der Temperatur von 20° C. gleich 100.000 angenommen wurde. Die Versuche wurden wiederholt und das Mittel aus je zwei Bestimmungen des specifischen Gewichts wurde der Berechnung zu Grunde gelegt:

Procentgehalt der Lösung	t°	Sp. G. bei 20°	Vol. bei t°	Zunahme der Ausdehnung für jeden Grad
14.5	20°	1.13666	100.000	
	25°	1.13466	100.176	000.352
	30°	1.13232	100.333	414
	32°	1.13134	100.470	435
	34°	1.13029	100.564	470
	36°	1.12942	100.641	385
	40°	1.1276	100.804	407
7.2	20°	1.06519	100.000	
	25°	1.06351	100.158	000.316
	30°	1.06162	100.336	357
	32°	1.0608	100.414	387
	34°	1.05995	100.495	402
	36°	1.05916	100.569	377
	40°	1.05759	100.765	490

Hieraus ist ersichtlich, dass bei 34—36° eine Änderung in der Anordnung der Moleküle mit dem Resultat Platz greift, dass der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit geringwerthiger wird, während er mit weiter steigender Temperatur auch wieder wächst. Es steht dies mit der gebräuchlichen Annahme völlig im Zusammenhang. Indessen war ich nicht im Stande mit Hilfe obiger Methode die genaue Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Molekularveränderung eintritt, hoffe aber bald im Stande zu sein die Resultate meiner mit Hilfe eines Dilatometers angestellten Versuche mittheilen zu können.

So viel ich weiss ist Gerlach der einzige Forscher, welcher sich mit diesem Gegenstand beschäftigt hat und zwar nur soweit er seine allgemeinen Experimente über die Ausdehnung von Salzlösungen betrafte. Betreffs der obigen Notiz enthalten seine Veröffentlichungen nichts.

386. A. Hölzer: Fehlerquelle beim Polarisiren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. August.)

Die abweichenden Angaben verschiedener Beobachter über das Drehungsvermögen einzelner, nur schwierig ganz rein zu erhaltender Körper weisen darauf hin, dass bis jetzt noch nicht festgestellte Fehlerquellen vorhanden sein müssen, denen diese Verschiedenheiten der Angaben zuzuschreiben sind, denn es ist nicht gut anzunehmen, dass die Verunreinigungen der Substanzen verschiedener Beobachter so stark sein können, dass so erhebliche Unterschiede in der Angabe des Drehungsvermögens dadurch bewirkt werden, wie dies zuweilen vorkommt.

Eine solche Fehlerquelle ist, wie in nachstehenden Tabellen gezeigt wird, die eventuelle Färbung der Lösung. Diese Fehlerquelle kann sich sehr leicht bemerkbar machen. Gerade die Zuckerarten und die alkaloïdartigen Verbindungen, die hauptsächlich Untersuchungsobjecte für Polarisation sind, lassen sich oft nur sehr schwierig in so völliger Reinheit herstellen, dass ihre Lösungen wasserklar erscheinen. In vielen Fällen sind die Substanzen noch mit Spuren von Verunreinigungen behaftet, die durch die Elementar-Analyse nicht mehr nachzuweisen sind, die jedoch der Lösung noch eine Färbung, zumeist eine gelbe, zu ertheilen vermögen.

Um den Einfluss solcher Verunreinigungen festzustellen, habe ich auf Vorschlag des Hrn. Prof. Tollens Untersuchungen in der Weise angestellt, dass ich die Drehung einer klaren Zuckerlösung von be-

kanntem Zuckergehalt feststellte, alsdann zu der Flüssigkeit ganz geringe Mengen von intensiv färbenden Substanzen brachte und alsdann die Drehung wieder bestimmte. Zum Färben wurden Pikrinsäure und Tropaeoline von bekannter Zusammensetzung angewandt.

Die Bestimmung der Drehung der Lösungen wurde in einem Wild'schen Apparat ausgeführt. Derselbe wurde durch Herausnehmen des Savart'schen Polarisikops in einen vervollkommenen Mitscherlich'schen Apparat verwandelt. Die Scala erlaubte das Ablesen auf 2 min. In diesem Apparat wurde mit einem 200 mm Rohr bei Tageslicht und Lampenlicht beobachtet. Ausserdem wurde mit demselben Rohr in einem Laurent'schen Apparat bei Na-Licht die Drehung bestimmt. Zur Controle wurde in den meisten Fällen dieselbe Flüssigkeit in einem Rohr von 198.4 mm noch im gewöhnlichen Mitscherlich'schen Apparat bei Tageslicht und Lampenlicht beobachtet.

Es war von vornherein wahrscheinlich, dass bei Bestimmungen mit Anwendung von homogenem Licht die färbenden Beimengungen keinen oder fast keinen Einfluss äussern würden, bei Bestimmungen mit Lampen-, Gas- oder Tageslicht dagegen eventuell einen recht grossen, weil bekanntlich (mit Ausnahme vielleicht vom Soleil, Ventzke, Scheibler'schen Apparat) je nach der Färbung des den Apparat passirenden Lichtes die Auslöschung der polarisirten Strahlen bei etwas verschiedener Stellung des analysirenden (Ocular-) Nicols erfolgt und weil das Licht in der gelbgefärbten Lösung eben auch gelbe Farbe annimmt resp. nur Licht von der speciellen gelben Färbung passirt.

Die Zuckerlösung wurde durch Lösen von gewogenen Mengen Candis hergestellt und war nach dem Filtriren wasserklar.

Beim Polarisiren bei Lampenlicht wurde der Apparat nicht auf die breite Fläche des Petroleumflachbrenners, wie dies von Schmitz¹⁾ für das Instrument von Schmidt und Haensch empfohlen wurde und jetzt allgemein üblich ist, gerichtet, sondern gegen die Schärfe der Flamme. Es erleichtert dieses Verfahren das Beobachten ausserordentlich. Richtet man das Instrument auf die Schärfe der Flamme, so zeigt sich in dem, im allgemeinen dunklen Gesichtsfeld, in der Mitte ein scharfbegrenzter heller Streifen, der beim Nullpunkt verschwindet; sich aber, wenn der Polarisator nur um einige Minuten nach rechts oder links gedreht wird, wieder zeigt und somit schärfere Beobachtung zulässt als die Beurtheilung der grösseren Dunkelheit der ganzen Fläche.

Die Resultate der Beobachtungen sind in folgenden Tabellen zusammengestellt, die einzelnen Zahlen sind Durchschnittswerthe von je

¹⁾ Zeitschrift des Vereins der Rübenzucker-Industrie d. d. R. Jahrg. 1880. Dezember-Heft. S. 1100.

10 Ablesungen, der Nullpunkt wurde immer zuvor durch eine Serie von 5 Beobachtungen festgestellt.

26 g Candis in 100 ccm Lösung zeigten Drehung:

Apparat von	Ungefärbt	Mit Pikrin- säure gefärbt	Mit Safran- surrogat gefärbt
Mitscherlich (Wild) Tageslicht .	38° 46'	39° 29'	34° 53'
Mitscherlich (Wild) Lampenlicht	35° 38'	36° 08'	32° 41'
Laurent Na-Licht	34° 34'	34° 38'	34° 25'

Die Farbe der durch Pikrinsäure gefärbten Zuckerlösung war hellgelb mit leichtem Schein ins Grüne; die mit Safransurrogat, einem Farbstoff, dessen Zusammensetzung mir unbekannt, gefärbte Lösung war hellgelb mit schwachem Schein ins Orangerothe. Es zeigte sich, dass durch Pikrinsäure die Drehung scheinbar vergrößert wird, während der andere Farbstoff scheinbar eine entschiedene Verkleinerung der Drehung sowohl im Tageslicht als im Lampenlicht bewirkt. Im Laurent'schen Apparat bei Nachtlicht zeigten sich keine Unterschiede von Bedeutung.

Eine Lösung, welche 17 g Candis in 100 ccm enthielt, lieferte folgende Zahlen:

17 g Candis in 100 ccm Lösung.

Apparat von	Ungefärbt	Mit Pikrin- säure gefärbt	Mit Safran- surrogat gefärbt
Mitscherlich (Wild) Tageslicht .	25° 25'	25° 54'	23° 21'
Mitscherlich (Wild) Lampenlicht	23° 13'	23° 18'	21° 14'
Laurent Na-Licht	22° 40'	22° 38'	22° 29'

Auch hier zeigt sich wie in der ersten Tabelle eine schwache Vergrößerung der Drehung bei der mit Pikrinsäure gefärbten Lösung, während bei der durch Safransurrogat gefärbten Lösung ebenfalls wie oben die Drehung abnimmt. Im Laurent'schen bei Na-Licht auch hier nur ganz unbedeutende Abweichungen.

Ähnliche Resultate lieferte die Beobachtung einer Zuckerlösung, die 6.5 g Candis in 100 ccm enthielt.

6.5 g Candis in 100 ccm Lösung.

Apparat von	Ungefärbt	Mit Pikrin- säure gefärbt	Mit Safran- surrogat gefärbt
Mitscherlich Tageslicht (Kleiner Apparat)	10° 14'	10° 00'	undeutlich
Mitscherlich Lampenlicht	8° 54'	8° 54'	8° 6'
Mitscherlich (Wild) Tageslicht .	10° 8'	undeutlich	7° 23' (undeutlich)
Mitscherlich (Wild) Lampenlicht	8° 50'	9° 15'	7° 57'
Laurent Na-Licht	8° 40'	8° 43'	8° 39'

Ähnliche Resultate lieferten die Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Farbstoffe, die als Tropäolinorange in den Handel kommen, fast sämtliche bewirkten eine scheinbare Verkleinerung der Drehung beim Polarisieren bei Tageslicht und Lampenlicht, einige mehr andere weniger. Im Laurent'schen Apparat zeigten sämtliche nur geringe Abweichungen. Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

13 g Candis in 100 ccm Lösung.

Apparat von	Ungefärbt	Mit Orange I ¹⁾ weingelb gefärbt	Mit Orange II ²⁾ weingelb gefärbt
Mitscherlich Tageslicht (kleiner Apparat)		17° 54'	17° 18'
Mitscherlich Lampenlicht		16° 18'	16° 00'
Mitscherlich (Wild) Tageslicht	20° 21'	17° 48'	17° 3'
Mitscherlich (Wild) Lampenlicht	17° 30'	16° 27'	16° 10'
Laurent Na-Licht	17° 3'	17° 7'	17° 14'

¹⁾ Orange I. Metadioxynzobenzolsulfosaures Natrium, $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

²⁾ Orange II. Phenylamidoazobenzolsulfosaures Kali, $\text{KSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NC}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

13 g Candis in 100 ccm Lösung.

Apparat von	Un- gefärbt	Mit ¹⁾ Orange III ge- färbt. Farbe gelb mit Schein ins Rothe	Mit ²⁾ Orange IV ge- färbt. Farbe gelb mit Schein ins Rothe	Mit ³⁾ Orange V gefärbt. Farbe rothgelb
Mitscherlich (kleiner Apparat) Tageslicht	—	undeutlich	16° 30'	14° 30'
Mitscherlich Lampen- licht	—	15° 06'	16° 00'	14° 00'
Mitscherlich (Wild) Tageslicht	20° 50'	17° 01' (undeutlich)	17° 18'	undeutlich
Mitscherlich (Wild) Lampenlicht	17° 54'	15° 20'	16° 43'	14° 42'
Laurent Na-Licht . . .	16° 58'	17° 09'	17° 14'	undeutlich

13 g Candis in 100 ccm Lösung.

Apparat von	Un- gefärbt	Mit ⁴⁾ Orange VI ge- färbt. Farbe hellgelb mit Schein ins Grüne	Mit ⁵⁾ Orange VII gefärbt. Farbe hellgelb
Mitscherlich (kleiner Apparat) Tageslicht	—	18° 18'	17° 13'
Mitscherlich Lampenlicht	—	16° 48'	16° 24'
Mitscherlich (Wild) Tageslicht . .	21° 37'	18° 49'	17° 24'
Mitscherlich (Wild) Lampenlicht .	17° 58'	17° 07'	17° 03'
Laurent Na-Licht	17° 18'	17° 17'	17° 06'

Zieht man ein Resultat aus vorstehenden Beobachtungen, so ist es erstens die Constanz der Ablesungen im Laurent'schen Apparat und zweitens die Verschiedenheit der Ablesungen im Mitscherlich'schen Apparat. Die ersten Zahlen bewegen sich in Grenzen, die trotz der Anwendung von gefärbten, die Beobachtung erschwereuden Lösungen ziemlich eng geblieben sind. Anders ist es bei den Beobachtungen im Mitscherlich'schen Apparat. Dieser zeigt grosse Differenzen, je nachdem die Lichtquelle eine andere und die Lösung eine andere ist.

¹⁾ Oxynaphtylazophenylsulfosaures Natron, $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ (α).

²⁾ Oxynaphtylazophenylsulfosaures Natron, $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ (β).

³⁾ Oxynaphtylazonaphtolsulfosaures Natron, $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{OHN} : \text{NC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$.

⁴⁾ Oxyazobenzolsulfosaures Natron, $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

⁵⁾ Sulfobenzolazodimethylanilin, $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Bei derselben Lösung kommen, je nachdem die Lösung farblos, mit Pikrinsäure, mit Safransurrogat, Tropaeolin u. s. w. gefärbt gewesen ist, Differenzen bis zu 4° , also von 20—24 pCt. der beobachteten Drehung, vor. Dies ist erklärlich, da die Nuance der gefärbten Lösung eine recht verschiedene, bald mehr ins rothe, bald mehr ins grünliche streifende ist, somit auch die Wellenlänge des resultirenden Lichtes je nachdem eine ganz andere ist und natürlich auch das Kennzeichen, worauf eingestellt wird, d. h. die Uebergangsfarbe, oder die aus roth und blau gemengte Erscheinung, welche der Auslöschung des hellsten Theiles entspricht, bei verschiedenen Winkeldrehungen des Ocularnicols entstehen muss.

Es geht aus den Tabellen hervor, dass Bestimmungen über das Drehungsvermögen von Substanzen, die mit gefärbten Lösungen bei Tageslicht oder Lampenlicht ausgeführt worden sind, keinen Anspruch auf Richtigkeit machen können. Es ist möglich, dass viele Farbstoffe weniger Einfluss haben als die untersuchten, da man jedoch die Natur der färbenden Verunreinigungen, auf die ich oben hingewiesen, in den meisten Fällen nicht kennt, so ist es nothwendig, bei allen gefärbten Lösungen einen Apparat mit Lichtquelle zu wählen, der auch bei gefärbten Lösungen die richtigen Zahlen liefert. Beim Apparat von Laurent ist dies der Fall, wie sich einige andere Apparate verhalten, will ich noch untersuchen.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass sich schon jetzt aus den Tabellen eine Erklärung über die Verschiedenheit der Angaben über das Verhältniss von $\alpha D : \alpha j$ geben lässt. Landolt¹⁾ giebt in seinem bekannten Werke zwei Zahlen von de Montgolfier und von Weiss für dieses Verhältniss an.

Nach de Montgolfier verhält sich $\alpha D : \alpha j = 1 : 1,129$, nach Weiss verhält sich $\alpha D : \alpha j = 1 : 1,034$. Nach meinen Beobachtungen ergibt sich $\alpha D : \alpha j$ bei Tageslicht $= 1 : 1,16010$ und $\alpha D : \alpha j$ bei Lampenlicht $= 1 : 1,03239$. Diese Zahlen sind Durchschnittswerthe von je 120 Beobachtungen. Es zeigt sich, dass de Montgolfier bei Tageslicht, Weiss bei Lampenlicht beobachtet hat. Weiss²⁾ giebt in der Originalarbeit dies auch an, er hat bei Gasbeleuchtung polarisirt, de Montgolfier³⁾ giebt die benutzte Lichtquelle nicht an.

Mit der von Weiss angegebenen Zahl stimmt meine Zahl gut überein.

Weiss: $1 : 1,03317$. Eigene Beobachtung $1 : 1,03239$.

Mit der de Montgolfier'schen Zahl dagegen weniger.

de Montgolfier $1 : 1,1286$. Eigene Beobachtung $1 : 1,1601$.

¹⁾ Landolt: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. S. 43.

²⁾ Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Jahrg. 1874, III. Abth., S. 157.

³⁾ Bull. soc. chim., 22, 489.

Ich glaube, dass es nicht möglich sein wird, ein festes Verhältniss zwischen α_D und α_j (bei Tageslicht beobachtet) aufzustellen, da es mir bei der Arbeit mehrfach aufgefallen ist, dass sich Differenzen einstellen, wenn die Beleuchtung sich leicht ändert. So scheint es nicht gleichgültig zu sein, ob der Apparat gegen den klaren Himmel oder gegen stark bewölkten Himmel oder gegen eine in einiger Entfernung befindliche Ziegelwand gerichtet ist. Die eintretenden Differenzen sind nur gering aber doch bemerkbar; auch hierauf will ich bei weiteren Arbeiten besondere Aufmerksamkeit verwenden.

Göttingen, Agric.-chem. Laboratorium.

387. W. Spring und E. Legros: Ueber Aetherunterschweifligsäuren und über einige organische Bisulfide.

(Eingegangen am 7. August.)

Wir haben heute unsere schon früher begonnenen Untersuchungen¹⁾ über Aetherunterschweifligsäuren vollendet und erlauben uns die Resultate, zu welchen wir gekommen sind, kurz hier mitzuthellen.

Bunte²⁾ und der eine von uns³⁾ stellten 1874 das Äthylunterschweifligsaure Natrium dar; im Laufe des vorgehenden Jahres erhielten wir das methylunterschweifligsaure Natrium als gut krystallisiertes Salz durch Digeriren gleicher Moleküle Jodmethyls und unterschweifligsauren Natriums am Rückflusskühler. Dies waren die beiden einzigen zusammengesetzten Aether der Unterschweifligsäure, die bis heute bekannt waren. Es ist uns jetzt gelungen, drei neue Glieder dieser homologen Reihe darzustellen, und zwar das orthopropyl-, das primäre isobutyl- und das amylunterschweifligsaure Natrium. Folgende Tabelle drückt die Resultate der Analysen dieser Körper aus:

	3C ₃ H ₇ S ₂ O ₃ Na, 5H ₂ O		C ₄ H ₉ S ₂ O ₃ Na, H ₂ O		C ₅ H ₁₁ S ₂ O ₃ Na, 2H ₂ O	
	Gefunden pCt.	Berechnet pCt.	Gefunden pCt.	Berechnet pCt.	Gefunden pCt.	Berechnet pCt.
C	17.53	17.30	22.68	22.85	24.50	24.78
H	5.06	4.97	5.20	5.23	6.23	6.20
S	30.70	30.76	30.79	30.47	—	26.44
Na	11.12	11.06	11.08	10.95	9.48	9.50
O	—	33.91	—	30.50	—	33.08
		100.00		100.00		100.00

¹⁾ Diese Berichte XV, 946.

²⁾ Diese Berichte VII, 646.

³⁾ Diese Berichte VII, 1162.

Diese drei Körper sind gleichfalls durch Digeriren der resp. Alkyljodide mit einer concentrirten Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erhalten worden. Alle drei krystallisiren prachtvoll, und zwar haben wir das amylnnterschwefligsaure Natrium in Blättern bis zu 12 cm Länge erhalten. Sie sind löslich in Wasser und in Alkohol; die Löslichkeit nimmt aber mit zunehmendem Molekulargewicht ab; dies stimmt auch mit den früher gemachten Beobachtungen betreffs des Methylsalzes, das letztgenannte löst sich am reichlichsten in Wasser. Alle drei zersetzen sich ferner, wie das Aethylsalz, und geben so organische Bisulfide, Natriumsulfat und schweflige Säure.

Alle Versuche, die wir mit anderen Alkylhaloïdderivaten als den soeben genannten gemacht haben, um zu ätherunterschwefligsauren Salzen zu kommen, sind ohne Erfolg geblieben. Unter den verschiedensten physikalischen Bedingungen haben wir folgende Körper auf Natriumhyposulfit einwirken lassen:

1. Chloroform; 2. Jodoform; 3. Kohlenstofftetrachlorid; 4. Aethy-lidenchlorid; 5. Orthopropylbromid; 6. Hexyljodid; 7. Isopropyljodid; 8. Allyljodid.

Die sechs erstgenannten reagiren nicht oder geben nur verwickelte Zersetzungsprodukte; die zwei letzten dagegen reagiren langsam und liefern schliesslich nur Allyl- und Isopropylbisulfid neben Natriumsulfat und schweflige Säure. Man darf wohl annehmen, dass diesen Bisulfiden die respektiven ätherunterschwefligsauren Salze vorausgegangen sind, aber dass diese sofort einer Zersetzung unterlegen sind.

Aus dem vorhergehenden darf man schliessen, dass die ätherunterschwefligsauren Salze nur dann existenzfähig sind, wenn die organische Gruppe eine primäre und eine gesättigte ist, sonst zerfallen die Salze sogleich in organische Bisulfide, schweflige Säure und Sulfate. Ist die organische Gruppe klein, so geht die Bildung der unterschwefligen sauren Salze leicht von Statten, es reagiren dann auch die Bromide; wenn aber die organischen Gruppen grösser sind, so tritt die Reaktion nur noch mit den Jodiden ein, bis sie schliesslich mit diesen auch nicht mehr auszuführen ist (vergl. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$). Andererseits scheint es, als ob zwei oder mehrere $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ -Gruppen nicht zugleich mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden bleiben können (vergl. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und CHCl_3). Die $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ -Gruppe verhält sich also augenscheinlich in dieser Beziehung wie die Hydroxylgruppe.

Im Laufe dieser kleinen Arbeit sind wir zu einigen organischen Bisulfiden gelangt, die, unseres Wissens, noch nicht bekannt sind, wir haben sie daher analysirt und sind zu folgenden Resultaten gekommen:

	$(C_3H_7)_2S_2$			$(C_4H_9)_2S_2$		$(C_6H_{11})_2S_2$	
	primär		secundär				
	Gefund. pCt.	Berechn. pCt.	Gefund. pCt.	Gefund. pCt.	Berechn. pCt.	Gefund. pCt.	Berechn. pCt.
C	48.05	48.00	47.81	53.97	53.92	58.30	58.25
H	9.40	9.44	9.34	10.10	10.12	10.72	10.68
S	42.87 (Diff.)	42.56	42.84 (Diff.)	35.93 (Diff.)	35.96	30.98 (Diff.)	31.07
Siede- punkt	100.00 192.5°	100.00	100.00 174.5°	100.00 220°	100.00	100.00 250°	100.00

Diese Körper sind flüssig und zeigen den widerlichen Geruch, der allen organischen Sulfiden mehr oder weniger zukommt; das Orthopropylbisulfid zeichnet sich gleichwohl durch seinen Geruch aus, in so fern dieser auffallend an den Geruch des Winterlauchs (*Allium parrum*) erinnert. Was die sonstigen Eigenschaften dieser Bisulfide anbelangt, ist nichts besonderes zu erwähnen, sie gleichen im Ganzen alle dem wohlbekannten Aethylbisulfid.

Lüttich, Universitätslaboratorium.

388. W. Spring: Ueber die Ausdehnung isomorpher Salze.

(Eingegangen am 7. August.)

Im Anschluss an die Bestimmungen der Alaunsausdehnungen ¹⁾, erlaube ich mir die Resultate, die ich heute mit anderen Salzen gewonnen habe, kurz mitzuthellen; das Nähere findet sich in der ausführlichen Arbeit in den Bulletins de l'Académie de Belgique, t. IV, No. 8, 1882.

Es wurden jetzt die Sulfate von Kalium, Ammonium und Rubidium, sowie das Kaliumchromat untersucht; die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

¹⁾ Diese Berichte XV, 1254.

Temperatur	Kaliumsulfat		Ammoniumsulfat		Rubidiumsulfat		Kaliumchromat	
	Ausdehnung	Dichtigkeit	Ausdehnung	Dichtigkeit	Ausdehnung	Dichtigkeit	Ausdehnung	Dichtigkeit
0	1.000000	2.6651	1.000000	1.7763	1.000000	3.6438	1.000000	2.7403
10	1.000878	2.6627	1.000846	1.7748	1.000976	3.6402	1.001064	2.7374
20	1.001904	2.6603	1.001667	1.7734	1.001932	3.6367	1.002114	2.7345
30	1.002768	2.6577	1.002463	1.7719	1.002872	3.6333	1.003140	2.7317
40	1.003767	2.6551	1.003391	1.7703	1.003830	3.6299	1.004228	2.7288
50	1.004681	2.6522	1.004413	1.7685	1.004761	3.6256	1.004816	2.7258
60	1.006022	2.6492	1.005431	1.7667	1.006012	3.6220	1.006439	2.7227
70	1.007376	2.6456	1.006910	1.7641	1.007004	3.6181	1.007729	2.7169
80	1.008768	2.6420	1.008289	1.7617	1.008194	3.6142	1.009023	2.7110
90	1.010521	2.6366	1.009692	1.7593	1.009644	3.6089	1.010263	2.7102
100	1.012645	2.6311	1.011191	1.7567	1.011148	3.6036	1.011344	2.7095

Wie leicht zu ersehen, ist die Ausdehnung der Ammonium- und Rubidiumsulfate von 0° bis 100° innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze eine gleiche; die vom Kaliumchromat weicht nur wenig von der letzten ab; die Ausdehnung des Kaliumsulfats ist aber ungefähr 10 pCt. grösser und fällt also ganz aus den Grenzen der Beobachtungsfehler. Das einfache Resultat, welches die Alaune geliefert hatten in Bezug auf ihre Ausdehnung, drückt sich also hier nicht mehr aus. Es stellt sich die Frage, ob die Ausdehnung des Kaliumsulfats wirklich eine verschiedene ist und mit der der anderen isomorphen Salze nichts gemein hat, oder ob sich doch eine Beziehung zwischen diesen Grössen auffinden lässt. Diese Frage ist leicht zu beantworten.

Dividirt man das spezifische Gewicht obiger Salze durch das resp. molekulare Gewicht, so findet man:

für K_2SO_4		0.015316	} (N).
» Am_2SO_4		0.013664	
» Rb_2SO_4		0.013657	
» K_2CrO_4		0.014120	

Diese Zahlen lehren, dass ein gleiches Volumen K_2SO_4 mehr Moleküle als die anderen Salze enthält. Bestimmt man aber, in welchem Verhältniss die Anzahl der K_2SO_4 Moleküle zu denen der Am_2SO_4 , oder — was sich gleich bleibt — der Rb_2SO_4 Moleküle sich befindet, so bekommt man:

$$\frac{0.015316}{0.013664} = 1.121;$$

nun ist aber das Verhältniss der Ausdehnungen derselben Salze:

$$\frac{0.012645}{0.011191} = 1.129,$$

also sehr annähernd dasselbe.

Dieses Ergebniss kann man auch auf eine anschaulichere Weise wiedergeben.

Das Molekularvolumen der in Betracht kommenden Salze wird durch den reciproken Werth der Zahlen (N) ausgedrückt; es ergibt sich:

für K_2SO_4		65.28
» Am_2SO_4		73.13
» Rb_2SO_4		73.22
» K_2CrO_4		70.86

Bestimmt man nun, wie sich die Volumina 65.28 und 73.13 von 0° bis 100° vergrössern, so findet man:

$$65.28 \times 1.012645 = 66.12,$$

$$73.13 \times 1.011191 = 73.95;$$

ferner, die Differenz zwischen dem Kaliumsulfatvolumen und dem Ammoniumsulfatvolumen ist: $73.13 - 65.28 = 7.85$, und bei 100° : $73.95 - 66.12 = 7.83$, d. h.: die Ausdehnung auf das Molekularvolumen bezogen, ist dieselbe für Kalium- und Ammoniumsulfat.

Es ergibt sich ferner auch, dass man im Stande ist, mittelst des Ausdehnungskoeffizienten von vornherein die relativen Volumina, die eine gleiche Anzahl K_2SO_4 - und Am_2SO_4 -Moleküle enthalten, zu bestimmen. Multipliziert man nämlich das spezifische Gewicht von Am_2SO_4 mit dem Verhältniss des Ausdehnungskoeffizienten des Kalium- und Ammoniumsulfats, so bekommt man:

$$1.7763 \times \frac{0.012645}{0.011191} = 2.0072,$$

und weiter, dividirt man letzte Zahl mit dem Molekulargewicht von Am_2SO_4 , so findet man:

$$\frac{2.0072 : 130}{\text{Molekulargewicht von } Am_2SO_4} = 0.01544,$$

was ganz genügend mit der oben gefundenen Zahl 0.01531 übereinstimmt.

Noch will ich hinzufügen, dass, von diesem Resultate ausgehend, die Ausdehnung der Alaune vielleicht nicht absolut eine gleiche ist: da die Differenzen, die sich ergeben haben, innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fallen, so kann man bis jetzt noch nicht zu einem strengen Schluss kommen. Auffallend ist aber, dass auch die Zahlen (N) — und also auch ihre reciproken Werthe — für die Alaune wenig verschieden sind, und zwar am höchsten um 4 pCt. differiren. Ich werde mich auf optischem Wege versichern, ob in einem Alaunkrystall, der auf einem Kern eines anderen Alauns gewachsen ist, Spannungen bei Wechsel der Temperatur wahrzunehmen sind: dies wird wohl die Frage entscheiden.

Endlich sei es mir noch gestattet, zu erwähnen, dass Fizeau die Ausdehnung einiger isomorphen Haloïdsalze bestimmt hat. Wenn er auch für KBr und KI ungefähr dieselbe Ausdehnung gefunden hat, und zwar 0.0000420 und 0.0000426, so steht doch bei den Haloïdsalzen die Ausdehnung nicht in einem einfachen Verhältniss zum Molekularvolumen; es ergibt sich vielmehr, dass diese Körper sich um so stärker ausdehnen, je loser die Verbindung und die Anziehung zwischen den Molekülen. Ist dieser Schluss begründet und lässt er sich verallgemeinern, so ist leicht zu ersehen, dass, wie ich schon früher angedeutet habe, der Ausdehnungskoeffizient und die Zusammenziehung, welche bei der Entstehung der Körper stattfindet, zusammenhängen müssen. Ich werde meine Versuche in dieser Richtung fortsetzen und meine Resultate, im Falle sie es werth sind, der chemischen Gesellschaft vorlegen.

— Anhang. — Vorstehende Zeilen waren bereits einige Tage geschrieben, als mir der Aufsatz, den Hr. O. Pettersson in dem soeben erschienenen 12. Hefte (S. 1739) dieser Berichte gegen meine Abhandlung über die Ausdehnung der Alaune veröffentlicht hat, zukam. Da Hr. Pettersson mich auf jeden Fall schlecht verstanden, wenn er meint, meine Resultate wären mit den seiner früher veröffentlichten Untersuchungen über die Molekularvolumina der Alaune im Widerspruch, sowie, wenn er glaubt, ich hätte ein »Gesetz« über die Beziehungen der Gase zu den isomeren Körpern ausgesprochen, so wird es mir wohl erlaubt sein, ihn hier auf folgende Punkte aufmerksam zu machen:

Das thatsächliche Resultat meiner Untersuchungen war allein, dass innerhalb der Beobachtungsfehlorgrenzen die Alaune sich gleich ausdehnen. Dies schwächt auf keinen Fall die Resultate des Hrn. Pettersson. Hätte Hr. Pettersson meine ausführliche Abhandlung in den »Bulletins de l'Académie de Belgique« gelesen, so hätte er sich überzeugt, dass ich selbst seine Resultate als Probirstein der meinigen benutzt habe, insofern ich die letzteren als um so exakter betrachtete, je mehr sie mit den Bestimmungen des Hrn. Pettersson zusammenfielen.

Ferner sehe ich nicht ein, wie Hr. Pettersson dazu gekommen ist, den hypothetischen Vergleich, den ich zwischen den Gasen und isomorphen Körpern gemacht habe, als ein von mir »ausgesprochenes Gesetz« zu betrachten. Ich habe ausführlich gesagt, als ich die vermuthliche Gleichheit der Zusammendrückbarkeitscoëfficienten der Alaune erwähnte: »Nimmt man jedoch diesen Schluss selbstverständlich nur als Hypothese an...«. Meint vielleicht Hr. Pettersson, dass ich einen Satz als begründet erachte, wenn er sich auf eine Hypothese stützt, wie er auch zu glauben scheint, dass ich die reciproken Werthe ungleicher Zahlen als gleich betrachte? Wenn ich ausgesprochen habe: Der Quotient aus dem Molekulargewicht der Alaune in das specifische Gewicht sei innerhalb gewisser Grenzen derselbe, so habe ich nur die Aufmerksamkeit auf eine Thatsache zu richten gewünscht, aus welcher »wohl eines Tages« ein Zusammenhang der Gase mit den festen Körpern zu finden sein wird.

Ein Jeder weiss ja auch, dass selbst für Gase die specifischen Gewichte nicht ganz streng mit den Molekulargewichten zusammenfallen, und doch haben Chemie und Physik grossen Nutzen aus dieser Annahme gezogen.

Lüttich, den 28. Juli 1882.

389. J. Plöchl: Zur Constitution der Halogenzimmtsauren.

(Eingegangen am 7. August.)

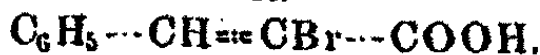
Glaser¹⁾ erhielt bei Behandlung der Phenylbrompropionsäure mit weingeistigem Kali neben etwas Harz hauptsächlich zwei Monobromzimmtsauren. Er bezeichnete die in Nadeln krystallisirende, bei 131° C. schmelzende Säure als α -Bromzimmtsäure, die in Blättchen anschliessende bei 120° schmelzende als β -Bromzimmtsäure, ohne sich darüber auszusprechen, welche der beiden theoretisch möglichen Formeln ihnen zukomme.

Später hat Barisch²⁾ auf Veranlassung des Hrn. Professor V. v. Richter dieselbe Reaktion einer eingehenden Untersuchung unterworfen und ausser den beiden Bromzimmtsauren noch Bromstyrol erhalten. Barisch hielt sich auch für berechtigt, auf Grund leider ganz unglücklich gewählter Analogiefälle die Constitution der beiden Bromzimmtsauren in der Weise zu modificiren, dass er der Glaser'schen α -Bromzimmtsäure die Formel I., der Glaser'schen β -Säure die Formel II. zuschrieb.

I.



II.



Dem entsprechend nannte er auch die Glaser'sche α -Säure β -Bromzimmtsäure und umgekehrt.

Jüngst hat nun Jutz³⁾ in diesem Laboratorium aus Phenylchlorpropionsäure mit alkoholischem Kali die beiden Chlorzimmtsauren dargestellt und mit Beibehaltung der ursprünglich von Glaser vorgeschlagenen Nomenklatur die bei 114° C. schmelzende, in Blättchen krystallisirende, der Glaser'schen β -Bromzimmtsäure analoge Chlorzimmtsäure als β -Säure und die zweite bei 142° C. schmelzende, in Nadeln krystallisirende, der α -Bromzimmtsäure von Glaser völlig entsprechende Säure als α -Chlorzimmtsäure bezeichnet.

Bekanntlich lagert sich die β -Bromzimmtsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure oder beim Destilliren in α -Säure um.

Nicht so verhält sich die Jutz'sche β -Chlorzimmtsäure. Diese erleidet selbst bei wiederholter Destillation nur zum geringsten Theil eine Umlagerung. — Um nun, abgesehen von Analogieschlüssen, auch eine experimentelle Stütze für die Beurtheilung der Constitution der Halogenzimmtsauren beizubringen, versuchte ich eine derselben auf anderem Wege synthetisch darzustellen.

Erhitzt man monochloressigsaures Natrium, Acetanhydrid und Benzaldehyd einige Stunden auf 100—110°, destillirt dann das Re-

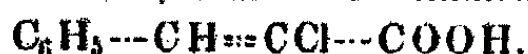
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 330.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem., N. F., 20, 173.

³⁾ Diese Berichte XV, 738.

aktionsprodukt mit den Wasserdämpfen, so resultirt eine in Nadeln krystallisirende Säure, welche nach Analyse und Eigenschaften mit der von Jutz aus Phenylchlorpropionsäure erhaltenen α -Chlorzimmtsäure identisch ist. Sie schmilzt, wie diese aus Petroleumäther gereinigt, bei 142° , löst sich sehr schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser und bildet schwer lösliches saures Kalium- und Ammoniaksalz.

Da nun nach der Perkin'schen Reaktion *a priori* nur α -Chlorzimmtsäure entstehen kann und ausserdem eine Umlagerung, wie oben angeführt, zumal bei dieser niederen Temperatur *ipse par se* ausgeschlossen bleibt, so scheint mir hiermit ein experimenteller Nachweis erbracht, dass die in Nadeln krystallisirende, bei 142° schmelzende Chlorzimmtsäure α -Säure ist, d. h. die Constitution besitzt:



Versuche, auf gleiche Weise α -Bromzimmtsäure darzustellen, misslingen, indem das $\text{CH}_2\text{Br---COONa}$ sich mit dem Benzaldehyd bei 100° nicht condensirt und bei höherer Temperatur in Glycolid und Bromnatrium zerfällt. Da übrigens die erwähnte Glaser'sche α -Bromzimmtsäure für sich wie in ihren Salzen das völlige Analogon meiner und der Jutz'schen α -Chlorzimmtsäure ist, so kann es auch für diese Säure nicht mehr zweifelhaft sein, dass sie die folgende Constitution besitzt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH=CBrom---COOH}$, d. h. wirklich α -Bromzimmtsäure ist. — Es erübrigt nur noch die Analogieschlüsse, welche Barisch zur angeführten Anschauung über die Constitution der beiden Säuren führten, näher zu beleuchten. Wenn wir überhaupt Analogiefälle beziehen wollen, so müssen wir doch wohl zunächst die Halogenacrylsäuren und nicht, wie Barisch gethan, die Chloracrylsäuren oder gar die gesättigten Halogenpropionsäuren in Parallele mit den ungesättigten Halogenzimmtsäuren stellen. Während die α -Halogenacryl- und Propionsäuren niedriger schmelzen als die β -Derivate, zeigen die α -Halogenacrylsäuren und Zimmtsäuren einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden β -Säuren.

Was ferner die von Barisch citirte grössere Reaktionsfähigkeit der α -Derivate gegenüber den β -Säuren anbelangt, so finden wir sie gleichfalls bei den Halogenzimmtsäuren bestätigt, denn die α -Bromzimmtsäure (Schmp. 131°) geht leichter in Propiolsäure über als die β -Bromzimmtsäure (Schmp. 120°). Barisch giebt zwar das Gegentheil an, doch scheint dies auf einem Versehen zu beruhen.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, den 1. August 1882.

390. C. Schotten: Zur Kenntniss des Coniins.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Juli vom Verfasser.

(Eingegangen am 12. August.)

Vom Coniin ist zur Zeit nur ein Oxydationsprodukt bekannt, die Battersäure. Dieselbe wurde zuerst von Blyth¹⁾ mittelst chromsauren Kalis und Schwefelsäure aus dem Coniin erhalten, von Grünzweig²⁾ wieder daraus dargestellt und als Normalbattersäure erkannt. Ausserdem theilt Wischnegradsky³⁾ mit, dass er bei der Oxydation des Coniins neben einer geringen Menge Fettsäure eine stickstoffhaltige Säure erhalten habe, die bei der Destillation mit Kalk Pyridin geliefert hätte. Diese Arbeit blieb jedoch unvollendet.

Ich habe mich in der letzten Zeit mit der Oxydation des Coniins beschäftigt und habe aus demselben eine Säure gewonnen, welche sich von ihm in der Zusammensetzung nur durch den Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Kohlenstoff und den Mehrgehalt von 2 Atomen Sauerstoff unterscheidet. Da die Erfahrung gelehrt hat, dass sich in vielen Fällen Körper mit ausgesprochen sauren oder basischen Eigenschaften nicht direkt zur Oxydation eignen, so habe ich mir zunächst aus dem Coniin ein vollkommen neutrales Derivat hergestellt, das Urethan des Coniins, welches sich denn auch als sehr geeignet zur Oxydation erwiesen hat.

Conylurethan, $C_8H_{16}N \cdot CO_2C_2H_5$.

Lässt man tropfenweise zu gut abgekühltem Coniin das halbe Äquivalent Chlorkohlensäureäther fliessen, schüttelt zuweilen um und erwärmt zum Schluss schwach, so scheidet sich nach Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt das Conylurethan als Oel auf der Oberfläche ab. Die wässrige Lösung enthält die Hälfte des angewendeten Coniins als salzsaures Coniin, so dass auf diese Weise immer nur die eine Hälfte zu Urethan umgesetzt wird. Die doppelte Menge Urethan erhält man, wenn man die Reaktion in Gegenwart von etwas wässriger Kalilauge vor sich gehen lässt. Man muss indess hier einen Ueberschuss des Chlorkohlensäureäthers anwenden und etwas länger digeriren, da man sonst Gefahr läuft, ein durch unverändertes Coniin verunreinigtes Produkt zu erhalten. Das Conylurethan ist ein wasserhelles Liquidum, welches bei 245° unzersetzt siedet. Es ist specifisch leichter als Wasser und darin nicht löslich. Auch in verdünnter wie

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 70, 73.²⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 217.³⁾ Diese Berichte XIII, 2316.

in concentrirter Salzsäure löst es sich nicht auf. Es besitzt einen angenehm ätherischen Geruch, der nicht, so wie ich es beim Piperylurethan¹⁾ beobachtet habe, durch Zersetzung an der Luft, vielleicht durch Isonitrilbildung, in einen so unangenehmen umschlägt. Will man das Urethan trocknen, so muss man sich des festen Kalihydrats bedienen. Chlorcalcium wird vom Conyl- wie vom Piperylurethan in der Wärme in beträchtlicher Menge gelöst und scheidet sich beim Erkalten als dünner Krystallbrei wieder aus. Das Conylurethan ist ein sehr beständiger Körper. Es lässt sich mit concentrirter Salzsäure, concentrirter Kalilauge, mit Piperidin, Coniin und Anilin ohne Veränderung kochen. Im geschlossenen Rohr mit wässrigem Ammoniak auf 200° erhitzt wird es nicht zersetzt.

Mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt zerfällt es in Coniin, Kohlensäure und Chloräthyl. Wird es mit Phosphorsäureanhydrid der Destillation unterworfen, so geht unter anderen Zersetzungsprodukten ein Kohlenwasserstoff über, den ich nicht mit voller Sicherheit als Conylen erkannt habe, welches Wertheim²⁾ bei der gleichen Operation aus Nitrosoconiin, Hofmann³⁾ durch Destillation von Trimethylconylammoniumoxyd erhalten hat.

Bei der Elementaranalyse des Conylurethans wurden die folgenden Werthe erhalten:

	Berechnet		Gefunden
	f. $C_8H_{10}N \cdot CO_2C_2H_5$		
C ₁₁	132	66.33	65.97 pCt.
H ₂₁	21	10.55	10.73 „
N	14	7.04	— „
O ₂	32	16.08	— „
	199	100.00	

Säure von der Formel $C_7H_{14}O_2N \cdot CO_2C_2H_5$.

Fügt man das Conylurethan tropfenweise zu gut abgekühlter rauchender Salpetersäure, so löst es sich unter schwacher Gasentwicklung darin auf. Schüttelt man zuweilen um, lässt, nachdem alles Urethan zugesetzt ist, vielleicht noch kurze Zeit stehen und giesst dann die salpetersaure Lösung in viel Wasser, so scheidet sich am Boden des Gefässes ein fast farbloses, specifisch schweres Oel ab, welches sich bei näherer Prüfung als eine wohlcharakterisirte Säure dokumentirt. Es löst sich leicht in Kalilauge und Ammoniak und wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt. Versetzt man die neutrale Lösung

¹⁾ Diese Berichte XV, 425.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 157 und CXXX, 269.

³⁾ Diese Berichte XIV, 710.

des Ammoniumsalzes mit Lösungen der schweren Metalle, so scheiden sich in Wasser unlösliche Niederschläge ab. Bei dem Versuch, diese Salze umzukristallisieren, zersetzen sie sich. Es ist mir auch nicht gelungen, von dem Silbersalz übereinstimmende analytische Werthe zu erhalten, da dasselbe sowohl im Vacuum über Schwefelsäure, als beim Trocknen bei 100° langsam aber stetig abnimmt. Das Salz enthielt je nach längerem oder kürzerem Trocknen 31.4—34.4 pCt. Silber; die oben angegebene Formel verlangt 33.33 pCt.

Immerhin belehrten mich diese Bestimmungen, einmal, dass ich eine einbasische Säure vor mir habe, dann aber, dass in der neuen Verbindung noch der Aethyläther der Kohlensäure oder, wenn man lieber will, der Ameisensäure enthalten sei. Die neue Säure bildet sich, wenn man die Reaktion in der angegebenen Weise, ohne zu erwärmen, zu Ende führt, in der von der Theorie geforderten Menge. Steigt die Temperatur zu hoch, so macht sich die Entstehung von Buttersäure durch den Geruch bemerklich.

Säure von der Formel $C_7H_{15}O_2N$.

Schliesst man die eben beschriebene Säure mit concentrirter Salzsäure in ein Rohr ein und erhitzt auf etwa 100°, so enthält die Röhre Chloräthyl, als Schicht über der salzsauren Lösung stehend und leicht als solches nachweisbar, Kohlensäure und in der salzsauren Lösung einen neuen Körper, der gleichzeitig basische und saure Eigenschaften besitzt, also eine Amid- oder Imidsäure. Beim Eindampfen der sauren Lösung scheidet sich das salzsaure Salz der neuen Säure in grossen Prismen aus, die durch Pressen zwischen Fliesspapier leicht vollkommen rein zu erhalten sind. Die Analyse derselben führte zu der oben angegebenen Formel:

	Berechnet für $C_7H_{15}O_2N \cdot HCl$			Gefunden				
C ₇	84	46.28	45.89	46.09	—	—	—	pCt.
H ₁₆	16	8.82	9.19	9.15	—	—	—	»
O ₂	32	17.63	—	—	—	—	—	»
N	14	7.71	—	—	7.76	—	—	»
Cl	35.5	19.56	—	—	—	19.34	19.33	»
	181.5	100.00						

Ich habe mich nicht sehr bemüht, aus dem Salz die freie Säure darzustellen. Beim Versetzen einer Lösung des Salzes mit der dem Chlor äquivalenten Menge Alkali und Ausschütteln mit Aether konnte ich in letzterem keine Säure nachweisen. Sie wird also einer wässrigen Lösung durch Aether nicht entzogen. Das salzsaure Salz ist nur wenig hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das Platindoppelsalz krystallisiert in langen Nadeln oder Prismen, ist aber ebenfalls sehr leicht löslich.

Die neue Säure ist optisch aktiv, wenn auch in geringem Maasse. Eine zehnpcentige Lösung des Chlorhydrats dreht im Soleil-Ventzke'schen Apparat etwa 1.2° nach links.

Die neue Säure besitzt keine giftigen Eigenschaften mehr. Es beweist dies, dass mit der Oxydation ein wesentlicher Eingriff in die Eigenthümlichkeit des Coniins geschehen ist, obwohl der grösste Theil des Coniinmoleküls wahrscheinlich unverändert in die neue Säure übergegangen ist.

Ich setzte 2 Frösche gleichzeitig, den einen in Wasser, dem 0.05 g Coniin in Salzsäure gelöst zugesetzt waren, den anderen in solches, dem ich 0.1 g der neuen Säure gleichfalls als salzsaures Salz zugefügt hatte. Der in der Coniinlösung sitzende Frosch zeigte sehr bald Vergiftungserscheinungen und war nach 1 Stunde todt. Der andere zeigte während der 2 Tage, welche ich ihn in der Lösung sitzen liess, durchaus keine Veränderung in seinem Wohlbefinden. Ein Frosch, dem ich 0.010 g salzsaures Coniin subcutan beibrachte, war nach 14 Minuten todt. Ein anderer, der subcutan 0.015 g von dem Chlorhydrat der neuen Säure erhielt, zeigte weder sofort, noch während der folgenden Tage eine Alteration seines Befindens. Mit demselben Erfolg vertrug ein kleiner Hund von 4 kg Gewicht 0.05 g derselben Substanz, eine Dosis, welche vom Coniin gegeben, schon deutliche Vergiftungserscheinungen, selbst bei grösseren Hunden, hervorruft.

Aus der oben geschilderten Oxydation des Coniins lassen sich bestimmte, wenn auch nicht sehr schwer wiegende Schlüsse für die Constitution dieser Base ziehen. Die Säure, welche nur ein Kohlenstoffatom und nur zwei Wasserstoffatome weniger enthält als das Coniin, kann nur durch Oxydation einer verhältnissmässig wasserstoffarmen Atomgruppe des Coniins entstanden sein. Denkt man sich das Coniin als ein hydrirtes und substituirtes Pyridin, so kann die Oxydation weder in einer Aethyl- noch in einer Propylgruppe vor sich gegangen sein und es folgt hieraus schon mit Bestimmtheit, dass das Coniin kein Propylhydropyridin ist.

Die Oxydation kann vielmehr bei der Annahme einer ringförmigen Anordnung der Atome des Coniins nur durch die Umwandlung einer Aethylidengruppe, --CH--CH_2 , in die Carboxylgruppe erfolgt sein, und zwar auch dieses nur unter gleichzeitiger Auseinanderreissung des Ringes, da in der neuen Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ keine doppelten Bindungen denkbar sind. Diese Trennung kann entweder so erfolgt sein, dass ein an der Trennungsstelle stehendes Methylen in Methyl, oder dass die Imidgruppe in die Amidgruppe überginge. Ueber die letztere Frage wird ein genaueres Studium der Säure Aufschluss geben.

Denkt man sich aber das Coniimolekül nicht ringförmig, sondern als eine mehr oder weniger verzweigte Kette angeordnet, so muss man eine Vinylgruppe, ---CH=CH_2 , darin annehmen. Von der letzteren Annahme ausgehend, habe ich versucht, dem Conylurethan Brom hinzu zu addiren. Dasselbe nimmt auch, mit Brom zusammen unter eine Glasglocke gestellt, leicht Brom auf und giebt dasselbe auch bei tagelangen Stehen im Vacuum nicht wieder ab. Aber während am Anfang der Reaktion keine Bromwasserstoffentwicklung zu bemerken ist, tritt dieselbe nach einiger Zeit doch auf, so dass ich den Versuch einer Addition von Brom zum Urethan als misslungen betrachte. Ich werde indess versuchen, das Urethan, wie das Coniin selbst, durch Wasserstoff *in statu nascendi* zu reduciren.

Begreiflicher Weise habe ich die neue Säure alsbald mit Kalk destillirt, um unter Abspaltung von Kohlensäure zu einer neuen Base zu gelangen. Von dieser Reaktion kann ich heute nur so viel sagen, dass nicht, wie es der denkbar einfachste Fall wäre, ein Hexylamin entsteht. Neben leicht flüchtigem und hochsiedendem Kohlenwasserstoff bildet sich eine gegen 270° siedende, in Wasser lösliche Base, welche dem Nicotin ähnlich riecht und demselben auch noch darin gleicht, dass ihr salzsaures Salz nicht und das Platindoppelsalz nur sehr schwierig krystallisirt. Ueber die Natur dieser Base hoffe ich demnächst weitere Mittheilungen machen zu können.

391. Georg Baumert: Verarbeitung der Lupininrückstände auf salzsaures Lupinin.

(Eingegangen am 7. August.)

Bei der Reindarstellung des Lupinins, die ein häufiges Umkrystallisiren dieses Alkaloids nöthig macht, hatte sich im Laufe der Zeit eine grössere Menge von Mutterlaugen angesammelt, die wegen des Vorwaltens dunkler, öligter Beimengungen, herstammend von den einer stetigen Oxydation unterliegenden, flüssigen Lupinibasen, keine Krystalle mehr absetzten, obwohl sie noch reichliche Mengen von Lupinin enthielten. Zwar ist es nach früheren Angaben möglich, die Abscheidung des Lupinins als Platinsalz zu bewirken, indessen eignet sich diese Methode nicht für Verarbeitung grösserer Mengen von Lupininrückständen. In solchen Fällen verfahre ich folgendermaassen:

Die vom Aether befreiten, dickflüssigen, fast schwarzen, grün fluorescirenden Mutterlaugen werden mit etwa dem gleichen Volumen kalten Wassers tüchtig durchgeschüttelt, welches vorwiegend Lupinin aufnimmt. Wird nun diese emulsionsartige Flüssigkeit einige Minuten

auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sie sich scharf in zwei Schichten: die untere ist eine zähe, rothe, ölige Masse; darüber steht das Wasser. So lange es warm ist, enthält es das Lupinin als röthliche Trübung suspendirt, die beim Erkalten verschwindet, indem sie sich auflöst (vergleiche die Eigenschaften des Lupinins). Die wässerige Lupininlösung wird abgehoben und der Rückstand noch einige Male in der gleichen Weise mit Wasser behandelt. Die vereinigten, nöthigenfalls filtrirten, wässerigen Auszüge werden mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Der Rückstand wird wiederholentlich durch Auflösen in absolutem Alkohol und Verdampfen von Wasser befreit, bis ein Krystallmehl resultirt, welches mit einem fast schwarzen Syrup imprägnirt ist. Derselbe ist durch Pressen zwischen Fliesspapier leicht zu entfernen. Der nun noch wenig gefärbte Pressrückstand wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei man das salzsaure Lupinin in den früher beschriebenen, prachtvollen Krystallen erhielt.

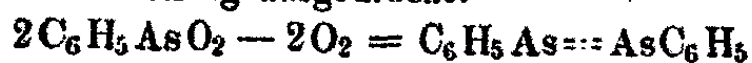
Chem. Universitätslaboratorium zu Halle a/S., im Juli 1882.

392. A. Michaelis und C. Schulte: Ueber Arsenobenzol, Arsenonaphtalin und Phenylkakodyl¹⁾.

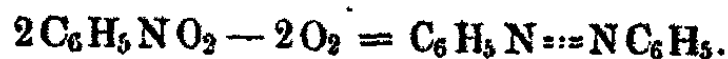
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 12. August.)

Bei weiterer Untersuchung des Arsenobenzols haben wir unserer früheren Mittheilung²⁾ über diesen Körper noch folgendes hinzuzufügen: Das Arsenobenzol bildet sich statt durch Reduktion von Monophenylarsenoxyd auch durch Reduktion von Monophenylarsinsäure, doch geht die Bildung desselben so viel langsamer vor sich. Es ist hier nöthig die Lösung der Säure mit phosphoriger Säure einige Stunden lang auf 180° zu erhitzen. Diese Bildung des Arsenobenzols entspricht völlig der des Azobenzols und wird, wenn wir von dem Anhydrid der Monophenylarsinsäure ausgehen (das sich so leicht aus dieser erhalten lässt), durch die Gleichung ausgedrückt:



entsprechend der des Azobenzols:



Die chemischen Eigenschaften des Arsenobenzols sind jedoch von denen des Azobenzols völlig verschieden. In vieler Beziehung verhält

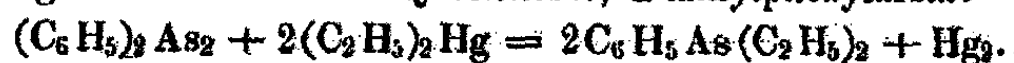
¹⁾ Diese und die folgende Abhandlung bilden einen Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Hrn. Schulte, Tübingen 1881.

²⁾ Diese Berichte XIV, 912.

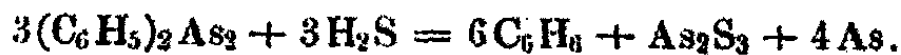
es sich analog dem metallischen Arsen. So verbindet es sich (wie schon früher angegeben) direkt mit den Halogenen und wird durch oxydierende Substanzen in Monophenylarsinsäure übergeführt. Mit Schwefel erhält man leicht Phenylarsensulfide: beim Erhitzen von 2 Atomen Schwefel mit 1 Molekül Arsenobenzol entsteht ein Monosulfid C_6H_5AsS , das in Benzol leicht löslich ist und aus dieser Lösung in weissen, verfilzten Nadeln krystallisiert (siehe die folgende Mittheilung). Beim Zusammenschmelzen des Arsenobenzols mit mehr Schwefel entsteht kein höheres Sulfid, sondern es wird unter Abspaltung des Phenyls Schwefelarsen gebildet:



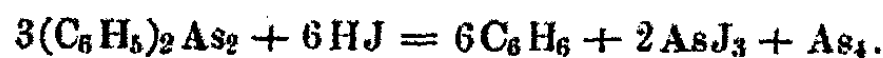
Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr 1 Molekül Arsenobenzol mit 2 Atomen Schwefel unter Zusatz einer frisch bereiteten Lösung von Schwefelammonium, so wird nur ein Theil des Arsenobenzols in Sulfid übergeführt und zwar entsteht ein Sesquisulfid $(C_6H_5)_2As_2S_3$, das in der folgenden Mittheilung näher beschrieben wird. Mit Quecksilberdiäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt entsteht, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, Diäthylphenylarsin:



Eine Reduktion des Arsenobenzols zu Phenylarsin $C_6H_5AsH_2$ ist uns bis jetzt in keiner Weise gelungen. Eine wässrige Lösung von Schwefelammonium ist auf Arsenobenzol auch beim Erhitzen auf 180° ohne Einwirkung, nur ein kleiner Theil der Verbindung wird durch die hohe Temperatur in Arsen und Triphenylarsin übergeführt. Eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium zersetzt das Arsenobenzol beim Erhitzen völlig unter Bildung von Benzol, Schwefelarsen und metallischem Arsen:



Auch durch Jodwasserstoff konnte kein Phenylarsin erhalten werden. In der Kälte wirkt die Säure nicht auf das Arsenobenzol ein, beim Erhitzen tritt völlige Zersetzung unter Bildung von Benzol, Arsenjodür und metallischem Arsen ein:



Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass Arsenobenzol mit Jodphosphor, der mit wenigen Tropfen Wasser befeuchtet war, in einem zugeschmolzenen Rohr vier Stunden auf 100° erhitzt wurde.

Das Jodarsenobenzol $(C_6H_5AsJ)_2$ ist, wie schon früher angegeben, eine sehr unbeständige Verbindung, die in schön gelbrothen Nadeln durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Phenylarsenjodür mit phosphoriger Säure erhalten wird. Beim Aufbewahren der Verbindung zersetzt sie sich, indem ein öliger Körper entsteht, der von einem festen, nadelförmigen durchsetzt ist. Die Untersuchung ergab, dass ersterer Phenylarsenjodür, letzterer Phenylarsinsäure war,

die durch wiederholtes Behandeln mit Aether von einander getrennt werden konnten. Die Zersetzung erfolgt also unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser:



Durch Salpetersäure wird das Jodarsenobenzol unter Abscheidung von Jod zu Phenylarsinsäure oxydirt. Beim Erhitzen zerfällt es in Arsenjodür und Triphenylarsin, welche überdestilliren, und in zurückbleibendes metallisches Arsen:



Ein Arsenonaphtalin, $(C_{10}H_7)_2As_2$, wird in ganz ähnlicher Weise aus Naphtylarsenoxyd erhalten wie das Arsenobenzol aus Monophenylarsenoxyd. Das Naphtylarsenchlorid, $C_{10}H_7AsCl_2$, ist zuerst von W. Kelbe dargestellt, aber nicht näher beschrieben worden. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das bei 63° schmilzt, in Alkohol, Benzol u. a. leicht löslich, in Wasser unlöslich ist und von diesem auch nicht beim Erhitzen zersetzt wird. Durch Einwirkung von Alkalien oder kohlensauren Alkalien wird daraus das Naphtylarsenoxyd $C_{10}H_7AsO$ erhalten, ein weisses, bei 245° schmelzendes Pulver, das in Wasser, Benzol und Aether unlöslich und auch in siedendem Alkohol schwer löslich ist. Bei der trockenen Destillation zersetzt sich dasselbe, indem nicht Trinaphtylarsin, sondern Naphtalin, freies Arsen und Kohle entstehen. Zur Darstellung des Arsenonaphtalins wird eine alkoholische Lösung des Oxyds mit fester phosphoriger Säure am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit und nimmt anfangs eine hellgelbe, später eine tiefgelbe Farbe an und beim Erkalten scheidet sich Arsenonaphtalin in gelben Nadeln aus. Nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure ergab die Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	59.41	59.11	59.33 pCt.
H	3.47	3.76	3.69 »

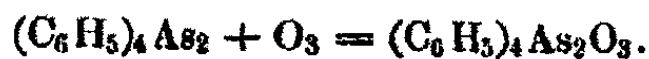
Das Arsenonaphtalin bildet ein aus feinen, gelben Nadeln bestehendes Pulver, schmilzt bei 221° und ist in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer, in Wasser und in Aether unlöslich. Mit Chlor verbindet es sich direkt zu Naphtylarsenchlorür, mit Schwefel zu Naphtylarsensulfid und durch Salpetersäure wird es zu Naphtylarsinsäure oxydirt. Bei der trockenen Destillation zersetzt es sich unter Bildung von Naphtalin, freiem Arsen und viel Kohle.

Durch Reduktion von Diphenylarsenoxyd, $(C_6H_5)_4As_2O$, haben wir eine Verbindung $(C_6H_5)_4As_2$, ein Phenylkakodyl, erhalten, zu welchem in der Phosphor- und auch in der Stickstoffreihe noch kein Analogon bekannt ist. Das Diphenylarsenoxyd, nach der von La Coste und

dem einen von uns¹⁾ angegebenen Methode dargestellt, wird in Alkohol gelöst, phosphorige Säure im Ueberschuss hinzugefügt und das Ganze am Rückflusskühler gekocht. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich das Phenylkakodyl als farbloses Oel aus, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. Mitunter wird es auch direkt im festen Zustand abgeschieden. Nach dem möglichst vollständigen Abgiessen des Alkohols wird das Phenylkakodyl wiederholt mit kleinen Mengen von Aether gewaschen und dann im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade getrocknet. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	62.84	62.82 pCt.
H	4.37	4.59 „

Das Phenylkakodyl bildet eine weisse, krystallinische Masse und ist in Alkohol etwas, weniger leicht in Aether löslich. Es schmilzt bei 135° und oxydirt sich an der Luft schnell zu dem Anhydrid der Diphenylarsinsäure:



Mit Chlor bildet es Diphenylarsenrichlorid $(C_6H_5)_2AsCl_3$, bei der trocknen Destillation zersetzt es sich, indem freies Arsen und Triphenylarsin entstehen:



Aachen, im August 1882.

393. C. Schulte: Ueber Phenylarsensulfide.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 12. August.)

Die Bildung der in der vorhergehenden Abhandlung erwähnten Phenylarsensulfide aus Arsenbenzol veranlasste mich zu näherem Studium derselben und im Anschluss daran zur Untersuchung des Verhaltens von Schwefelwasserstoff zu Monophenylarsenoxyd und Monophenylarsenchlorür einerseits, zu Monophenylarsinsäure andererseits. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung der beiden ersten Substanzen entsteht, wie zu erwarten war, Phenylarsenmonosulfid, C_6H_5AsS , entsprechend den Gleichungen:



Es verläuft also hier die Reaktion genau in der gleichen Weise wie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsentrioxyd oder

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 229.

Arsenchlorür: Der Sauerstoff oder das Chlor wird durch Schwefel ersetzt. Gegen Phenylarsinsäure verhält sich Schwefelwasserstoff dagegen anders als gegen Arsensäure. Bei dieser tritt bekanntlich zuerst Reduktion zu Arsenrioxyd ein, und dieses setzt sich dann mit Schwefelwasserstoff zu Arsentrisulfid und Wasser um.

Bei der Phenylarsinsäure findet freilich auch eine Reduktion statt, aber es entsteht nicht Arsenmonosulfid und Schwefel, sondern ein Phenylarsensesquisulfid, $C_6H_5AsS\frac{S}{2}$, d. h. $(C_6H_5)_2As_2S_3$, also nicht ein Derivat von Arsentrisulfid, As_2S_3 , sondern von einem hypothetischen (vielleicht nur noch nicht dargestellten) Arsentetrasulfid, As_2S_4 , welches dem bekanntlich sehr beständigen und sich leicht bildenden Phosphortetrasulfid, P_2S_4 , entspricht. Ein dem Arsenpentasulfid, As_2S_5 , entsprechendes Phenylarsendisulfid vermochte ich in keiner Weise zu erhalten.

Dies überraschende Resultat ist jedoch, wie ich weiter unten zeigen werde, unzweifelhaft richtig, da das grosse Krystallisationsvermögen des Phenylarsensesquisulfids die Annahme, dass ein Gemisch mehrerer Sulfide oder ein unreines Monosulfid vorliege, völlig ausschliesst.

Phenylarsenmonosulfid, C_6H_5AsS . Phenylarsenoxyd wurde in Alkohol gelöst und in die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Unter schwachem Erwärmen geht die Reaktion vor sich; Phenylarsensulfid fällt zum Theil als gelblich weisses Pulver, zum Theil als zähe Masse aus. Das Reaktionsprodukt muss zuerst mit Alkohol, dann mit warmem Ammoniak ausgewaschen werden. Es bildet sich nämlich neben Phenylarsensulfid stets etwas Schwefelarsen, das durch Ausziehen mit Ammoniak in Lösung geht. Die Menge desselben ist nur eine geringe, erschwert aber das spätere Ausziehen des Phenylarsensulfids mit Benzol bedeutend. Seine Bildung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:



Der Filtrerrückstand wird auf's Neue mit Alkohol gewaschen, dann bei niedriger Temperatur völlig ausgetrocknet und in einem Kölbchen wiederholt mit siedendem Benzol ausgezogen. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten sogleich das Phenylarsenmonosulfid in feinen, weissen Nadeln.

Auf eine alkoholische Lösung von Phenylarsenchlorür wirkt Schwefelwasserstoff ebenso leicht wie auf die des Oxyds. Es wird hier beinahe gar kein Schwefelarsen gebildet, es läuft aber, nachdem der Niederschlag mit Ammoniak ausgezogen, die Benzollösung leicht trüb durch's Filter und das Sulfid scheidet sich nicht sogleich aus, wahrscheinlich in Folge der Bildung einer geringen Menge eines nicht

näher untersuchten Nebenprodukts von sehr unangenehmem, intensivem Geruch. Durch Zusatz von Alkohol zu der Benzollösung oder auch bei längerem Stehen derselben scheidet sich das Sulfid aus und ist dann nach einmaligem Umkrystallisiren rein und schneeweiss.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	39.13	39.11 pCt.
H	2.72	3.13 »
S	17.39	17.29 »

Phenylarsensulfid bildet weisse, feine Nadeln und ist in kaltem Benzol, Alkohol und Aether schwer löslich, leicht löslich in heissem Benzol und kaltem Schwefelkohlenstoff. Von Salzsäure wird es nicht angegriffen, von Salpetersäure dagegen zu Phenylarsinsäure unter Abscheidung von Schwefel oxydirt. In Ammoniak ist es nur wenig löslich, löslich aber in heisser Natronlauge, aus welcher es beim Uebersättigen mit Salzsäure wieder ausfällt. In Einfach-Schwefelammonium oder Ammoniumsulfhydrat ist es ebenfalls nur schwer löslich, leicht dagegen in gelbem, ein Polysulfid enthaltendem Schwefelammonium. Säuren fällen daraus das (später zu beschreibende) Phenylarsensesquisulfid. Phenylarsenmonosulfid schmilzt bei 152° C. zu einer gelben Flüssigkeit. Im Kohlensäurenstrom der trockenen Destillation unterworfen, zersetzt es sich in Schwefelarsen und Triphenylarsin:



Es zerfällt also ganz entsprechend dem Phenylarsenoxyd.

Wie Monophenylarsenchlorür durch Einwirkung von Zinkäthyl in Diäthylphenylarsin übergeführt wird, so giebt Phenylarsensulfid mit Quecksilberdiäthyl erhitzt unter Abscheidung von Schwefelquecksilber ebenfalls Monophenyldiäthylarsin:



Die Einwirkung erfolgt in der Kälte allmählig, schnell beim Erhitzen auf 120°, wobei zweckmässig etwas Benzol zugesetzt wird.

Phenylarsensesquisulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}_2\text{S}_3$. Diese Verbindung entsteht, wie schon gesagt, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phenylarsinsäure, am leichtesten, indem man eine ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann mit Salzsäure fällt.

Die freie Phenylarsinsäure wird nur sehr langsam von Schwefelwasserstoff verändert. Auch nach stundenlangem Einleiten hat sich nur ein leichter Niederschlag von Schwefel abgeschieden; erst allmählig vermehrt sich derselbe und besteht dann aus einem Gemisch von Schwefel und Phenylarsensesquisulfid.

Die ammoniakalische Lösung der Phenylarsinsäure muss einen ziemlichen Ueberschuss von freiem Ammoniak enthalten, und auch

hier muss einige Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet werden. Bei Zusatz von Salzsäure zu der erhaltenen klaren Flüssigkeit findet heftige Reaktion und Zischen statt; das Sulfid scheidet sich erst allmählig als harzige, gelbe Masse auf dem Boden des Gefässes ab. Es wird mit Alkohol abgewaschen und in wenig warmem Benzol gelöst. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ergab die Analyse:

	Gefunden	Berechnet für (C ₆ H ₅) ₂ As ₂ S ₃	C ₆ H ₅ AsS ₂
C	35.72	36.0	33.33 pCt.
H	3.00	2.5	2.32 "
S	24.20	24.0	29.63 "

Wie diese Uebersicht ergibt, stimmten die so erhaltenen Zahlen gut für eine Verbindung (C₆H₅)₂As₂S₃, während sie von einem phenylirten Arsenpentasulfid bedeutend abweichen.

Da die Verbindung in klaren, gut ausgebildeten Kryställchen sich ausschied, so war nicht daran zu denken, dass sie ein Gemenge von Monosulfid und Schwefel sei, um so mehr nicht, als man mit aus der Mutterlauge anschliessende Schwefelkryställchen sehr leicht mechanisch von den Krystallen des Sesquisulfids trennen konnte, und das Sesquisulfid ausserordentlich viel leichter in Benzol löslich ist als das Monosulfid. Dass ein Gemisch der beiden Sulfide vorliege: C₆H₅AsS + C₆H₅AsS₂ = (C₆H₅)₂As₂S₃ war ebenfalls unwahrscheinlich, da das Produkt auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren die gleiche Zusammensetzung behielt. Es sind jedoch einige Fälle bekannt, dass zwei chemisch nicht mit einander verbundene Körper stets in gleichem Verhältniss zu einander auskrystallisiren; lässt man solche aber aus einem anderen Lösungsmittel krystallisiren, so ändert sich das Verhältniss stets. Aus diesem Grunde habe ich das vorliegende Sulfid noch einmal aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. In diesem ist es in der Kälte schwer löslich, leicht dagegen beim Erhitzen und krystallisirt beim langsamen Abkühlen der Lösung in langen, dünnen Blättchen aus. Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit Alkohol abgewaschen und bei 80° getrocknet.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	36.0	35.8 pCt.
H	2.5	3.0 "
As	37.5	36.8 "
S	24.0	24.0 "

Einen letzten, allerdings unwahrscheinlichen Einwand gegen die Annahme eines Sesquisulfids will ich nicht unbesprochen lassen.

Von dem verdoppelten Monosulfid (C₆H₅)₂As₂S₂ lässt sich ein Sulfhydrat ableiten, in dem ein Atom Schwefel durch zwei SH-Gruppen

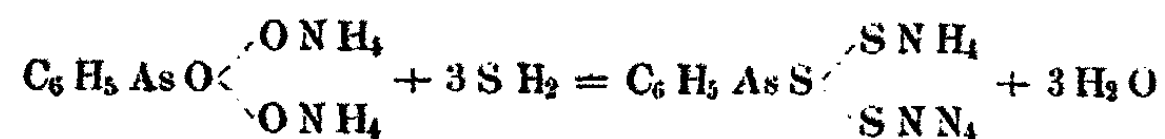
ersetzt ist: $(C_6H_5)_2As_2S(SH)_2$ oder $(C_6H_5)_2As_2S_3H_2$ und dies enthält nur zwei Atome Wasserstoff mehr als das Sesquisulfid:



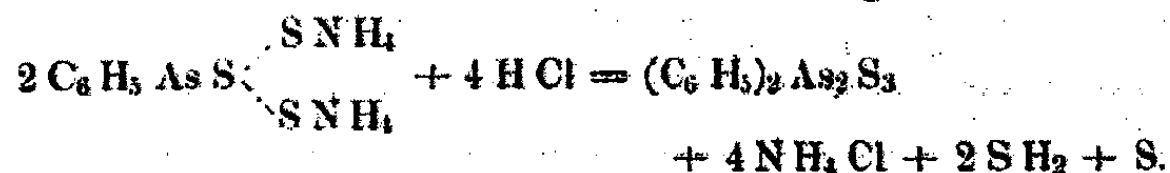
wird also fast die gleiche procentische Zusammensetzung haben. Dennoch ist die Bildung einer solchen Verbindung ausgeschlossen. Erstens müsste eine solche beim Erhitzen höchst wahrscheinlich Schwefelwasserstoff abgeben, was bei der vorliegenden Substanz auch beim Erhitzen bis zum Schmelzen nicht der Fall ist; zweitens müsste sie als Säure in Ammoniak löslich sein, was ebenfalls nicht der Fall, und drittens und hauptsächlich müsste das Monosulfid sich durch Auflösen in farblosem Schwefelammonium und Ausfällen mit Salzsäure in das vorliegende Sulfid überführen lassen. Dies findet aber, wie der direkte Versuch zeigte, nicht statt.

Darnach kann es als ausgemacht gelten, dass die vorliegende Verbindung wirklich ein Sesquisulfid ist, dem also die Molekularformel $(C_6H_5)_2As_2S_3$ zukommt, das Derivat des Arsentetrasulfids As_2S_4 . Das Phenylarsensesquisulfid bildet aus Benzol krystallisirt kleine, an beiden Seiten abgeschrägte, durchsichtige Säulen von schwach gelber Farbe. Aus Eisessig krystallisirt es in langen schmalen Blättchen, die in der Mutterlauge fast farblos erscheinen, trocken schwach gelb und undurchsichtig sind. Es ist in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in siedendem Eisessig etwas schwerer, schwer auch in heissem Alkohol und Aether löslich. Aus den beiden letzteren Lösungsmitteln krystallisirt es in feinen, weissen Nadeln. Es schmilzt bei 130° zu einer klaren Flüssigkeit, die zu einer durchsichtigen Masse erstarrt, und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Von Salpetersäure wird es unter Abscheidung von Schwefel zu Phenylarsinsäure oxydirt, von Salzsäure nicht angegriffen. Es löst sich fast nicht in Ammoniak, leichter in Natronlauge, sehr leicht in Mehrfach-Schwefelnatrium.

Es war noch zu untersuchen, ob in der Flüssigkeit, wie sie durch Behandeln der ammoniakalischen Lösung von Phenylarsinsäure mit Schwefelwasserstoff entsteht, ein Salz des Phenylarsensesquisulfids oder (was viel wahrscheinlicher) eines Phenylarsendisulfids enthalten war. Es hat sich herausgestellt, dass Letzteres der Fall, da durch Auflösen des Sesquisulfids in Mehrfach-Schwefelnatrium ein Salz von der Zusammensetzung $C_6H_5AsS(SNa)_2$ erhalten wurde. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine ammoniakalische Lösung von Phenylarsinsäure verläuft also nach der Gleichung:

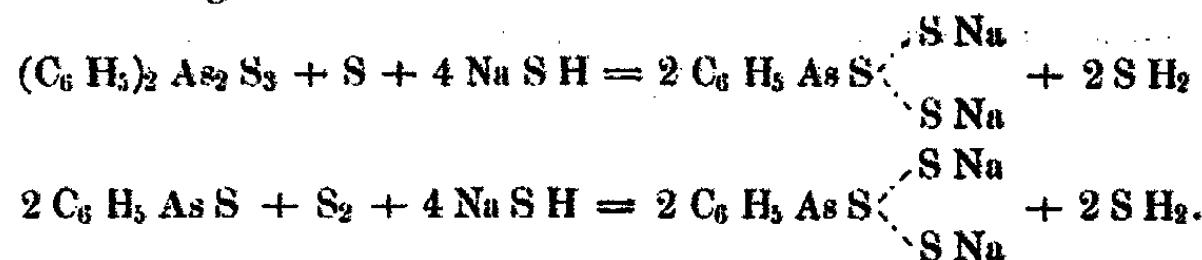


und bei Zusatz von Salzsäure findet die Umsetzung statt:



Ich hebe noch hervor, dass der freie Schwefel, der nach dieser Gleichung sich bilden muss, leicht nachgewiesen werden kann. Aus der Mutterlauge des rohen Phenylarsensesquisulfids wurde eine nicht unbedeutende Menge freien Schwefels in schön ausgebildeten Kryställchen erhalten.

Dinatriumphenylsulfarseniat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsS}(\text{SNa})_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, entsteht, wie schon gesagt, beim Auflösen von Phenylarsensesquisulfid in schwefelhaltigem Natriumsulphydrat. Auch aus dem Monosulfid kann es in gleicher Weise erhalten werden:



Die Lösung erfolgt wie es die Gleichung verlangt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und muss zuletzt durch Erwärmen unterstützt werden. Beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade erhält man eine dicke Flüssigkeit, keine oder doch nur sehr wenig zerfliessliche Kryställchen. Sehr leicht scheidet sich aber das Salz in schönen Nadeln rein ab, wenn man die dicke Flüssigkeit mit absolutem Alkohol versetzt. Es wurde mit Alkohol gewaschen und lufttrocken analysirt:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	26.8	26.7 pCt.
S	32.6	32.38 »

Das Dinatriumphenylsulfarseniat entspricht in seiner Zusammensetzung dem Schlippschen Salz, SbS_4Na_3 , enthält jedoch drei Moleküle Krystallwasser weniger als dieses. Es verliert letzteres schon zum Theil im Exsiccator, indem es verwittert. In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol etwas, aber nur schwer löslich.

Von Säuren wird es unter Abscheidung des Sesquisulfids zersetzt.

Aachen, im August 1882.

394. A. Michaelis und L. Gleichmann: Ueber aromatische Isophosphine¹⁾.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 12. August.)

Gelegentlich der näheren Untersuchung der gemischten, aromatischen Phosphine, versuchten wir die entsprechenden Phosphoniumjodide durch Erhitzen von Jodalkylen, Phosphenylchlorid und metallischem Zink darzustellen, um die Anwendung der Zinkalkyle zu vermeiden. In der That haben wir auf diese Weise gute Resultate erhalten: es bilden sich beim Erhitzen der genannten Substanzen auf 120° die Zinkdoppelsalze der Jodide, die durch Behandeln mit Natronlauge zersetzt werden, so dass beim Ausziehen der mit Kohlensäure behandelten und eingedampften Masse mit absolutem Alkohol fast reines, substituirtes Phosphoniumjodid in Lösung geht. Bei dem Versuch, hierbei das Jodalkyl durch Benzylchlorid zu ersetzen, um so ein entsprechendes Benzylphosphoniumjodid zu erhalten, stiessen wir auf ein ganz unerwartetes Resultat und gelangten zu einer neuen Klasse von Verbindungen, deren Constitution noch nicht völlig aufgeklärt ist und die wir vorläufig als Isophosphine bezeichnen wollen.

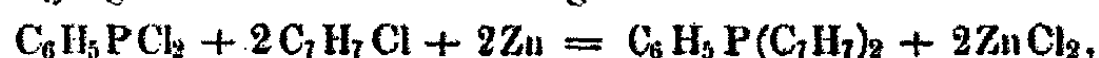
Isobenzylphenylphosphin. Erwärmt man ein Gemisch von Benzylchlorid (2 Theile) und Phosphenylchlorid (1 Theil) mit granulirtem Zink am Rückflusskühler, so tritt nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion ein, die auch ohne weitere Wärmezufuhr von Statten geht unter Entwicklung einer reichlichen Menge von Salzsäure. Zweckmässig giesst man das nach Beendigung der Reaktion übrig gebliebene Benzylchlorid, ohne weiter zu erwärmen, von der entstandenen, festen, harzigen Masse ab, mischt mit Aether und behandelt den Rückstand mit Natronlauge. Diese zersetzt das gebildete Zinkdoppelsalz, während eine braune teigige, zuweilen krümelige Masse zurückbleibt, die mit Wasser abgespült und in Alkohol gelöst wird. Durch Wasser wird aus dieser Lösung eine weisse flockige Masse gefällt, die am besten durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Essigsäure (etwa 50pCt.) rein erhalten wird. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung erstarrt dieselbe zu einer Masse weisser, verfilzter Nadeln, die mittelst der Luftpumpe abgesogen und an der Luft getrocknet werden. Sehr schön erhält man die Verbindung beim Auflösen der Nadeln in wenig kaltem Toluol und Ausfällen mit Aether. Es entsteht dann ein Haufwerk feiner, langer, glänzender Nadeln, die den Eindruck einer langsam sublimirten Verbindung machen. Der Schmelzpunkt liegt bei der aus

¹⁾ Auszug aus einem Theil der Inaugural-Dissertation des Hrn. Gleichmann. Tübingen 1882.

Essigsäure krystallisirten Verbindung bei 169 — 170°, bei der in der letzteren Weise erhaltenen bei 170 — 171°. Sieben Elementaranalysen von vielfach umkrystallisirter Substanz und von verschiedenen Darstellungen ergaben:

	1	2	3	4	5	6	7
C	77.63	77.94	77.41	77.77	77.99	77.60	77.74
H	6.33	6.42	6.14	6.60	6.42	6.23	6.53
P	16.08	15.91	—	—	—	—	—

Die sehr naheliegende Annahme, dass ein Dibenzylphenylphosphin vorliege, gebildet nach der Gleichung:



war danach ausgeschlossen, da ein solches 82.76 pCt. Kohlenstoff und 6.55 pCt. Wasserstoff verlangt. Am nächsten stimmen die gefundenen Zahlen auf die Formeln $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{P}$ und $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{P}_2$. Diese verlangen:

			Mittel der Analysen
C_{13}	78.0	C_{25}	77.72
H_{13}	6.5	H_{24}	6.22
P	15.5	P_2	16.06
			77.73 pCt.
			6.38 »
			15.99 »

Der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{P}$ nach lässt sich die Verbindung als ein sekundäres Benzylphenylphosphin auffassen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$, die zweite Formel leitet sich von der ersteren ab, indem man diese verdoppelt und die Gruppe CH_2 abzieht: $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{P}_2$, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{P}_2$. Die Eigenschaften der Verbindung machen es unwahrscheinlich, dass ein gewöhnliches, sekundäres Phosphin vorliegt. Die Verbindung zeichnet sich durch grosse Indifferenz den meisten Körpern gegenüber aus. Mit den Jodalkylen verbindet sie sich nicht, wird auch nicht durch Erhitzen mit diesen und Zinkoxyd im zugeschmolzenen Rohr verändert, während doch bei einem sekundären Phosphin das Wasserstoffatom gegen Alkyl ersetzt werden sollte. Auch Essigsäureanhydrid wirkt darauf nicht ein, es entsteht nur eine leicht zersetzbare Doppelverbindung beider, aus welcher schon beim Liegen an der Luft oder beim Erwärmen auf 60 bis 70° das Essigsäureanhydrid völlig entweicht. In Benzylchlorid löst sich die Verbindung, doch trat auch beim 15stündigen Erhitzen auf 200° keine Veränderung derselben ein. Schwache Oxydationsmittel wirken nur sehr langsam auf die Substanz, stärker durchgreifende, wie Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure, führen dieselbe in Benzoësäure und Phosphorsäure über. Nascirender Wasserstoff wirkt nicht darauf, beim Erhitzen mit Natronkalk entstehen neben Phosphorsäure Benzol und Toluol. Chlor ist der einzige Körper, der leicht eine Veränderung der Substanz bewirkt. Diese schmilzt in einer Chloratmosphäre unter Erwärmung zu einer zähen, gelben Masse, die von Wasser nicht verändert wird, aus der sich aber durch Natronlauge das auf-

genommene Chlor eliminiren lässt. Man erhält so einen farblosen Körper, der aus Essigsäure oder aus Alkohol in langen, matten Nadeln krystallisirt und bei 154 — 155° schmilzt. Die Analysen desselben stimmten nahezu auf die Formel $C_{13}H_{13}PO$ oder $C_{23}H_{23}P_2O_2$.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{13}H_{13}PO$	$C_{23}H_{23}P_2O_2$	
C	72.22	72.14	72.55 pCt.
H	6.02	5.29	6.11 »

Dieses Oxyd ist ebenfalls indifferent, unlöslich in Alkalien. Aus einem sekundären Phosphine müsste aber sehr wahrscheinlich eine Säure, $C_6H_5P \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix} .OH$, entstanden sein, ebenso wie sich aus Diphenylphosphin, $(C_6H_5)_2PH$, Diphenylphosphinsäure bildet.

Das ganze Verhalten der fraglichen Verbindung zeigt grosse Uebereinstimmung mit einem von A. W. Hofmann ¹⁾ durch Erhitzen von Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zinkoxyd erhaltenen und als Dibenzylphosphin, $C_{14}H_{15}P$, bezeichneten Körper, der sich ebenfalls durch seine Indifferenz auszeichnet. Wahrscheinlich gehören beide Substanzen zu einer Reihe von Verbindungen. Auch mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid gehen beide keine Doppelsalze mehr ein.

Isotolyldibenzylphosphin. Ganz analog der Einwirkung des Zinks auf ein Gemisch von Phenylphosphorchlorür und Benzylchlorid ist der Verlauf der Reaktion zwischen dem homologen Tolyphosphorchlorür und Benzylchlorid. Das aus Alkohol, Essigsäure und Toluol umkrystallisirte Phosphin bildet farblose, sehr leichte, flockige Nadeln, die bei 187° schmelzen und ebenso indifferent wie die Phenylverbindung sind. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{14}H_{15}P$	$C_{27}H_{28}P_2$
C	78.27	78.50	78.26 pCt.
H	6.54	7.01	6.77 »

Daraus ergibt sich als wahrscheinlichste Formel $C_{27}H_{28}P_2$, welche wie bei der Phenylverbindung gleich ist dem verdoppelten, sekundären Phosphin weniger CH_2 , $C_{28}H_{30}P_2$, $C_{27}H_{28}P_2$.

Mit Chlor verbindet sich dies Phosphin ebenfalls, aber weit schwieriger und durch Natronlauge lässt sich ein Oxyd erhalten.

Ueber die Constitution dieser Verbindungen lässt sich noch nichts sagen, wahrscheinlich ist es jedoch, dass sie als condensirte Phosphine zu betrachten sind und ihre Indifferenz durch ihr grösseres Molekulargewicht zu erklären ist. Letzteres durch eine Dampfdichtebestimmung festzustellen, war nicht ausführbar, da die Verbindungen nicht ganz unzersetzt flüchtig sind.

¹⁾ Diese Berichte V, 100.

Hofmann's Dibenzylphosphin ist wahrscheinlich isomer mit dem Isobenzyltolylphosphin und enthält eine Benzylgruppe, wo dies eine Tolygruppe enthält.

Die Bildung sekundärer Phosphine liesse sich unter Mitwirkung der stets durch Einwirkung von Zink auf Benzylchlorid sich bildenden Salzsäure erklären und würde dann nach der Gleichung erfolgen:



Die Annahme, dass vielleicht eine Phosphorverbindung,



vorliege, ist ausgeschlossen, da eine solche Substanz gewiss durch Chlor in ein Chlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_7\text{H}_7\text{PCl}_2$, übergehen und aus diesem Benzylphenylphosphinsäure durch Wasser oder Alkalien entstehen müsste. Bei Annahme der Formeln $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{P}_2$ und $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{P}_2$ ist der Verlauf der Reaktion complicirter, was sich übrigens auch durch die Bildung harzartiger Nebenprodukte bekundet.

Aachen, im August 1882.

395. A. Spiegel: Ueber die Euxanthinsäure.

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

(Eingegangen am 12. August.)

Das aus »*Purree arabica*« gewonnene *Jaune indien* besteht bekanntlich aus dem basischen Magnesiumsalz der Euxanthinsäure. Die Untersuchungen, deren Gegenstand die Letztere wiederholt gewesen ist, haben sie als conjugirte Verbindung erkennen lassen, ohne über ihre wahre Natur sichere Anhaltspunkte zu liefern.

Erdmann¹⁾ zerlegte sie mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure in Euxanthon und eine syrupöse, mit den Elementen der Schwefelsäure in Verbindung getretene Substanz, die Hamathionsäure, für welche er die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_{12}\text{SO}_3$ aufstellte.

Schmid²⁾ wies die Fähigkeit dieser Substanz nach, in alkalischer Lösung Kupferoxyd zu reduciren.

Baeyer³⁾ theilte in der Abhandlung, in welcher er die älteren Formeln der Euxanthinsäure und des Euxanthons durch solche ersetzte, welche dem Verhalten dieser Körper und der Zusammensetzung ihrer

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 33, 90; 37, 385.

²⁾ Ann. 93, 88.

³⁾ Ann. 155, 257.

Derivate besser entsprechen, die Beobachtung mit, dass die Euxanthinsäure beim Kochen mit Salzsäure neben Euxanthon eine Kupferoxyd reducirende Substanz liefert und versinnlichte diese Spaltung durch das Schema:



Dabei nahm er an, dass die Formel $C_6H_{10}O_7$ der Zusammensetzung des Körpers entspreche, mit dem gepaart sich das Euxanthon in der Euxanthinsäure vorfinde, und äusserte sich darüber in folgender Weise: »Was die Substanz $C_6H_{10}O_7$ ist, muss noch dahin gestellt bleiben, man kann nur vermuthen, dass sie eine Art von Zuckersäure ist, die in der Mitte zwischen Isodiglycoläthylensäure und Zuckersäure steht:

$C_6H_{10}O_6$ Isodiglycoläthylensäure

$C_6H_{10}O_7$

$C_6H_{10}O_8$ Zuckersäure.«

Gewisse Aehnlichkeiten, welche die Pulvinsäure und ihr Anhydrid in ihrem Verhalten mit der Euxanthonsäure und dem Euxanthon zu zeigen schienen, regten mich zu Versuchen mit den letzteren Körpern an, welche im hiesigen Laboratorium von anderer Seite fortgesetzt werden. Bei Gelegenheit der Darstellung von Euxanthon schlug ich einen anderen als den bisher angewandten Weg zur Spaltung der Euxanthinsäure ein. Dies setzte mich in den Stand, die zuckerartige Substanz zu isoliren und mit der von Schmiedeberg und Meyer¹⁾ entdeckten Glycuronsäure zu identificiren.

Spaltung der Euxanthinsäure.

Verdünnte Schwefelsäure ist bei 100° ohne Wirkung auf Euxanthinsäure. Gesättigte Salzsäure wirkt zwar spaltend, zugleich aber auch zersetzend auf die entstehende zuckerartige Substanz ein. Wasser dagegen und in noch höherem Grade eine zweiprocentige Schwefelsäure bewirken bei Anwendung einer Temperatur von 140° eine glatte Spaltung in Euxanthon und das Anhydrid der Glycuronsäure. Nachdem man 3—4 Stunden erhitzt hat, erstarrt der Inhalt der Einschmelzröhren beim Erkalten zu einem Brei rein gelber Nadeln von Euxanthon, indess sich das Anhydrid der Glycuronsäure in der kaum gefärbten, wässrigen Flüssigkeit befindet und daraus nach gehörigem Einengen in dicken, bräunlichen Krystallen erhalten werden kann.

Eigenschaften der Glycuronsäure und ihres Anhydrids.

Durch Kochen seiner Lösung mit Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren gereinigt, wurde das Anhydrid in vollkommen wasser-

¹⁾ Jahresber. 1879, 986.

hellen, dicken, offenbar dem monosymmetrischen System angehörenden Tafeln von angenehm süßem Geschmack erhalten. Erhitzt schmilzt es bei 167° und zersetzt sich alsdann. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel $C_6H_3O_6$ stimmen.

	Gefunden	Berechnet
C	40.91	40.91 pCt.
H	4.35	4.54 „

Es löst kohlensauren Baryt unter Brausen auf. Die erhaltene Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein amorphes Barytsalz. Wird der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet, so hinterbleibt ein nicht krystallisirbarer Syrup, der ohne Zweifel die Glycuronsäure vorstellt. Wird er mit Wasser gekocht und die Lösung verdampft, so werden wieder Krystalle des Anhydrids erhalten. Mit Bleiacetat giebt die Lösung des Anhydrids keine Fällung, wohl aber mit basisch essigsaurem Blei.

Die Säure reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung und scheidet Silber aus einer ammoniakalischen Lösung ab.

Nach einer freundlichen Mittheilung des Hrn. Dr. Kiliani erwies sich das Anhydrid schwach rechtsdrehend.

Alle diese Eigenschaften mit Ausnahme des Schmelzpunktes haben Schmiedeberg und Meyer an ihrer Glycuronsäure beobachtet. Ich hielt die Identität der beiden Substanzen für wahrscheinlich, war aber erst in der Lage sie als erwiesen zu betrachten, nachdem Herr Prof. P. Groth die Liebenswürdigkeit besessen, mein Präparat mit einem nachträglich zu diesem Zweck von Hrn. Prof. Schmiedeberg in freundlicher Weise zur Verfügung gestellten durch Hrn. Dr. Grünling krystallographisch vergleichen zu lassen, und die Messungen ergeben hatten, dass die zwei Körper unzweifelhaft identisch sind.

Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.289 : 1 : 1.223.$$

$$\beta = 88^{\circ} 25'.$$

Combination: $c = (001) \propto P$, $o = (111) - P$, $w = (\bar{1}01) + P\infty$, $a = (100) \propto P\infty$. Dick tafelförmig nach c .

Fundamentalwinkel:

$$o : o = 111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 82^{\circ} 25'$$

$$w : w = \bar{1}\bar{1}\bar{1} : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 83^{\circ} 56'$$

$$o : w = 111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 62^{\circ} 0'.$$

Spaltbar ziemlich vollkommen nach $(101) - P\infty$ und $a(100) \propto P\infty$. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene; l. Mittellinie nahe senkrecht zur Spaltfläche (101) .

Das vorliegende Schmiedeberg'sche Präparat war nicht völlig rein und begann bei 165° sich zu zersetzen, bei 170° war es ge-

schmelzen und zersetzt, zeigte also auch in diesem Punkte genügende Uebereinstimmung mit dem meinigen.

Die merkwürdige Fähigkeit der Glycuronsäure, ein lactonartiges Anhydrid zu bilden, erinnert sofort an das von Pélégot entdeckte, aber erst von Scheibler¹⁾ in seiner Natur erkannte Saccharin und stempelt es zu einem Analogon des Letzteren. Es dürfte nicht uninteressant sein, die Punkte hervorzuheben, worin sie sich unterscheiden.

Die Glycuronsäure lässt sich aus ihren Salzen als solche abscheiden und geht erst beim Erwärmen ihrer Lösung in das Lacton über, während die Saccharinsäure dies in der Kälte schon thut.

Das Glycuronsäuremolekül, $C_6H_{10}O_7$, ist höher oxydirt als das der Saccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$. Wie aus ihrer Fähigkeit, Kupfer- und Silberoxyd zu reduciren, hervorgeht, ist die Glycuronsäure eine Aldehyd- oder Ketonsäure, die von Glucose in der Weise derivirt, dass ein Carbinol zu Carboxyl oxydirt ist. Die Entstehung der Saccharinsäure aus Glucose hingegen vollzieht sich unter Reduktion eines Carbinols und gleichzeitiger Oxydation eines Carbonyls zu Carboxyl. Sie reducirt nicht Fehling'sche Lösung.

Das Saccharin schmilzt bei $160-161^\circ$ und ist unzersetzt flüchtig. Das Lacton der Glycuronsäure schmilzt bei 169° und zersetzt sich alsdann.

Beide Anhydride drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts. Ob die Salze der Glycuronsäure gleich denen der Saccharinsäure linksdrehend sind, habe ich nicht festgestellt.

Das Lacton der Glycuronsäure besitzt einen süssen, das Saccharin einen bitteren Geschmack.

Aus der Fähigkeit der Glycuronsäure und der Saccharinsäure, Lactone zu bilden, sollte man glauben, auf die Darstellbarkeit von Anhydriden anderer Zuckersäuren, wie z. B. der Glucosäure schliessen zu können. In dieser Richtung Versuche anzustellen, lag nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Die Hamathionsäure Erdmann's

ist nach dem oben Ausgeführten unzweifelhaft ein Derivat der Glycuronsäure und in der Weise entstanden, dass die letztere sich beim Behandeln von Euxanthinsäure mit concentrirter Schwefelsäure in der Form eines Schwefelsäureäthers abgeschieden hat.

Aus den Resultaten der Analyse eines basischen Bleisalzes hat Erdmann für die Hamathionsäure zwar die Formel $C_{14}H_{14}O_{12}SO_3$ abgeleitet; giebt man sich aber die Mühe, seine Daten nachzurechnen,

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2212.

so stellt sich heraus, dass er sich jenes Bleisalz durch Addition von Bleioxyd zur Säure entstanden gedacht hat, ohne das dabei entstehende Wasser abzuziehen. Corrigirt man diesen Irrthum, so stimmen seine Resultate nicht mehr mit der von ihm aufgestellten Formel der Hamathionsäure, wohl aber mit einer anderen, der man einen Schwefelsäureäther der Glycuronsäure zu Grunde legt. Es geht dies aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9O_{13} \cdot SO_3Pb_3$	Berechnet für $C_{12}H_{15}O_{10}SPb_3$
C	13.8	15.7	13.52 pCt.
H	1.18	0.7	1.12 »
O	—	—	— »
S	2.73	3.0	3.0 »
Pb ₃	57.9	58.0	58.3 »
	(Erdmann)	(Erdmann corrigirt)	(neu berechnet)

Es ist nicht anzunehmen, dass Erdmann's Bestimmung des in dem basischen Bleisalz enthaltenen Schwefels ungenau ist, und sind wir daher zu der Annahme gezwungen, dass die Hamathionsäure den neutralen Schwefelsäureäther der Glycuronsäure, $SO_2(C_6H_9O_7)_2$, vorstellt.

Die unscharfen Zahlen, die Erdmann bei der Analyse des neutralen Barytsalzes und Bleisalzes erhielt, dürften auf die Fähigkeit der Hamathionsäure, in Glycuronsäure und Schwefelsäure zu zerfallen, zurückführbar sein.

Natur und Ursprung der Euxanthinsäure.

Der Beweis der Identität des aus Euxanthinsäure erhaltbaren Körpers mit Glycuronsäure ist eine erfreuliche Bestätigung der scharfsinnigen Vermuthung, die Bacyer über ihn ausgesprochen hat.

Euxanthinsäure ist eine glycosidartige Verbindung von Euxanthon und Glycuronsäure. Sie besitzt ausgeprägt saure Eigenschaften, Euxanthon phenolartige. In der Euxanthinsäure funktioniert daher noch die saure Affinität der Glycuronsäure. Die Euxanthinsäure besitzt, wie die Glycuronsäure, die Fähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, denn erst bei 130° verliert sie noch ein Molekül Wasser und ihre Salze entsprechen der Formel $C_{19}H_{17}O_{11}M$. Was man seither für nicht austreibbares Krystallwasser der Salze, $C_{19}H_{15}O_{10}M + H_2O$, gehalten hat, ist zum Lösen der Anhydridgruppe bei der Salzbildung aufgenommen worden. Es geht hieraus hervor, dass die Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$, durch welche man bisher die Euxanthinsäure ausdrückte, dem Anhydrid derselben, dem Euxanthin zukommt, während $C_{19}H_{18}O_{11}$ der Säure entspricht.

Ueber die Gewinnung des Purree haben bislang Zweifel geherrscht. Die Angabe, dass es aus dem Absatze des Harns von Ka-

meelen und Elephanten gewonnen werde, stiess auf Unglauben. Der Umstand, dass man die Euxanthinsäure als Euxanthoglycuronsäure bezeichnen darf, ist für die Entscheidung dieser Frage von Wichtigkeit, denn Schmiedeberg und Meyer haben ihre Glycuronsäure aus Camphoglycuronsäure erhalten, die sich nach der Campherfütterung im Hundeharn vorfindet. Ebenso erhielt v. Mering¹⁾ die Glycuronsäure durch Spaltung der nach Gaben von Chloral im Urin auftretenden Urochloralsäure. Schliesst man sich der von Schmiedeberg und Meyer ausgesprochenen Ansicht an, dass die Glycuronsäure als Zwischenprodukt der Verbrennung des Zuckers im thierischen Organismus auftritt und bedenkt, dass sie bisher aus dem Pflanzenorganismus entstammenden Körpern noch nicht erhalten wurde, so gewinnt jene Angabe über den Ursprung des Purree an Glaubwürdigkeit und darf der Thierkörper als Entstehungstätte der Euxanthinsäure bezeichnet werden.

Allerdings muss, wie die analoge Campherfütterung beweist, ein dem nicht zuckerartigen Spaltungsprodukt der im Urin auftretenden gepaarten Verbindung, in diesem Falle also dem Euxanthon nahe verwandter Körper als Nahrung gedient haben. Schmid²⁾ vermuthete in dem Mangostin die in Frage stehende Substanz. Bewahrheitet sich diese Vermuthung, so dürfte sich das Euxanthon als Oxydations- oder Reduktionsprodukt jenes Körpers oder eines seiner Spaltungsprodukte erweisen. Campher tritt in oxydierter, Chloral in reducirter Form aus dem Organismus aus.

396. Th. Zincke und F. Brauns: Einwirkung von Aminen auf Chinone.

(Mitgetheilt von Herrn Zincke.)

[VI. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. August.)

Ueber β -Naphtochinontoluid.

Ueber das β -Naphtochinontoluid ist von Zincke gelegentlich der Mittheilung über das entsprechende Anilid bereits eine kurze Notiz³⁾ gemacht worden. Später hat Elsbach⁴⁾ diese Verbindung dargestellt und meine Beobachtungen bestätigt. Ich habe sie jetzt

¹⁾ Diese Berichte XV, 1019.

²⁾ Diese Berichte XV, 1019.

³⁾ Diese Berichte XV, 287.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 685.

ausführlich untersucht, namentlich die Aether, sowie die durch salpetrige Säure entstehende eigenthümliche Verbindung und deren weitere Umwandlungsprodukte.

Die Untersuchung des Anilids hatte noch einige Unsicherheit über die Zusammensetzung der betreffenden Körper gelassen, welche jetzt gehoben sein dürfte, wenn auch von der Aufstellung einer Constitutionsformel noch abgesehen werden muss.

Die Aether des β -Naphtochinontoluids lassen sich sowohl mit Hilfe des Silbersalzes als auch durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Bromalkylen resp. Jodalkylen darstellen. Untersucht und analysirt wurden die folgenden:

Der Methyläther krystallisirt aus Alkohol in schönen hellrothen, bei 150° schmelzenden Krystallen.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen: C 77.87, H 5.87. Berechnet für $C_{17}H_{12}NO_2 \cdot CH_3$ C 77.98, H 5.42.

Der Aethyläther krystallisirt aus Alkohol und aus Aether leicht in grossen, schön rothen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei $135-137^{\circ}$ (frühere Angabe $132-133$) liegt.

Die Analyse ergab C 78.28, H 6.31. Berechnet für $C_{17}H_{12}NO_2 \cdot C_2H_5$ C 78.38, H 5.84.

Der Isopropyläther, welcher dem Aethyläther sehr ähnlich ist, schmilzt bei $137-139^{\circ}$.

Die Analyse ergab C 78.00, H 6.77. Berechnet für $C_{17}H_{12}NO_2 \cdot C_3H_7$ C 78.69, H 6.23.

Beim Kochen mit Essigsäure entsteht aus den Aethern des Toluids leicht Ditoluid. Heisse concentrirte Schwefelsäure verseift die Aether, es bildet sich β -Naphtochinontoluid. Längere Einwirkung von Salzsäure lässt Oxynaphtochinon entstehen.

Diese Reaktionen sind normal, weichen aber von denen der Anilidäther ab; die dort beobachteten Reaktionen sind indessen noch nicht aufgeklärt worden.

Von concentrirter Salpetersäure werden die Aether gelöst, beim Verdünnen mit Wasser tritt Fällung ein und es liefert namentlich der Aethyläther einen schön krystallisirenden, gelben Körper, welcher bei $177-179^{\circ}$ schmilzt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf β -Naphtochinontoluid. Die Einwirkung verläuft ganz wie bei dem entsprechenden β -Anilid, geht auch hier am besten bei Gegenwart von Essigsäure und Alkohol vor sich; man kann indessen auch in essigsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Kali, ja sogar in essigsaurer Lösung mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure zum Ziel gelangen. Das Reaktionsprodukt ist ein schöner aus Eisessig in kleinen, rothen Nadeln krystallisirender Körper.

Wendet man dagegen Alkohol allein und salpetrige Säure an, so erhält man weisse Krystalle, welche eine Verbindung des rothen Körpers mit Alkohol sind. Beim Erhitzen spalten sie Alkohol ab und gehen in die rothe Verbindung über, welche letztere umgekehrt durch längeres Kochen mit Alkohol wieder in jene verwandelt werden kann.

Mehrere Analysen der rothen Verbindung ergaben folgende Zahlen: C 69.46, 69.82, 70.53, 69.64, H 3.76, 4.07, 3.55, 4.38, N 10.32, 9.30, 10.00. Aus diesen Daten lässt sich nur die Formel $C_{34}H_{22}N_4O_6$ berechnen, welche C 70.10, H 3.99, N 10.13 verlangt:

Die rothe Verbindung leitet sich also von zwei Molekülen des Toluids ab. Ihrem Verhalten bei der Reduktion zufolge kann sie die Nitrosogruppe enthalten und mag daher einstweilen als Nitrosoverbindung bezeichnet werden.

Durch Reduktion werden nämlich zwei Sauerstoffatome gegen vier Wasserstoffatome ausgetauscht; es entsteht eine tief blaue Verbindung. Die Reduktion lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Schwefelammonium, Zink und Essigsäure führen die Reduktion leicht zu weit (es entsteht ein missfarbiger Körper), man wendet, wie bei dem Nitrosoanilid, am besten Kaliumbisulfit an.

Die blaue Verbindung ist frisch dargestellt in Alkohol löslich. Mit Essigsäure bildet sie das essigsäure Salz, das durch Wasser zersetzt wird. Dies Verhalten bietet die beste Methode zur Reinigung der Verbindung. Sie bildet mit Säuren rothe, nur in alkoholischer Lösung beständige Salze, mit Alkalien bildet sie schön grüne, in Alkohol unlösliche Salze. Die Verbindung verbrennt schwierig und gab deshalb nicht genau stimmende Zahlen:

Gefunden C 72.75, 72.77, H 4.85, 4.73, N 9.91. Daraus berechnet sich die Formel $C_{34}H_{26}N_4O_4$, welche C 73.64, H 4.69, N 10.11 verlangt.

Acetylderivat der blauen Verbindung. Kocht man die trockene, blaue Verbindung mit Essigsäureanhydrid, so fällt nach Wasserzusatz ein gelber Körper aus, welcher aus Alkohol leicht umkrystallisirt werden kann. Er schmilzt bei 190—191°.

Die Analyse ergab C 69.59, 70.01, H 4.77, 4.99, wonach sich die Formel eines Tetracetylderivates, $C_{42}H_{35}N_4O_8$, ergibt, für welches sich C 69.81, H 4.77 berechnet.

Durch Oxydation, am besten mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung, werden der blauen Verbindung vier Wasserstoffatome entzogen und es entsteht eine gelbrothe Verbindung, welche wie die blaue in Wasser unlöslich ist und aus Essigsäure leicht schön in Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 260—265°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen: C 73.88, 74.06, H 3.92, 4.34, N 10.13. Danach ergibt sich die Formel $C_{34}H_{22}N_4O_4$, berechnet C 74.18, H 4.00, N 10.18.

Diese Verbindung nimmt beim Behandeln mit reducirenden Agentien leicht wieder Wasserstoff auf und bildet die blaue Verbindung zurück.

Eine Rückbildung der blauen und der gelbrothen Verbindung in die ursprüngliche rothe Nitrosoverbindung konnte nicht bewerkstelligt werden.

Empirisch stellen sich die Beziehungen dieser Körper jetzt folgendermaassen dar:

2 Moleküle β -Toluid, $2(C_{17}H_{13}NO_2)$,
 Nitrosoverbindung, $C_{34}H_{22}N_4O_6$,
 Gelbrothe Verbindung, $C_{34}H_{22}N_4O_4$,
 Blaue Verbindung, $C_{34}H_{26}N_4O_4$.)

Aus dem Nitrosoanilid entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Natronlauge eine gelbe Verbindung, der entsprechende Körper ist auch aus dem Toluid mit Leichtigkeit zu erhalten. Beim Erwärmen mit Natronlauge geht die Nitrosoverbindung zuerst in Lösung und es scheidet sich dann ein voluminöser, gelber Körper aus, derselbe ist in Alkohol löslich und kann daraus krystallisirt erhalten werden. Schmelzpunkt 224° . Der Körper ist ausserordentlich beständig, er wird durch die stärksten Oxydationsmittel (Chromsäure) nicht angegriffen. Beim Kochen mit Kaliumbisulfit geht die gelbe Verbindung in einen weissen, unbeständigen Körper über, schon beim Auswaschen mit kaltem Wasser bildet sich die erstere zurück.

Die Analyse der gelben Verbindung gab folgende Zahlen: C 77.23, 77.04, H 4.49, 4.72, N 12.46, 12.56.

Sowohl aus den Analysen des Anilid- als auch des Toluidderivates berechnet man das Atomverhältniss von 5N zu 2O. Es ist unmöglich, danach eine Formel aufzustellen.

Da die oben beschriebenen Derivate sich von zwei Molekülen Naphtochinon ableiten, so ist es nicht unmöglich, dass sie zum β -Dichinon, welches Groves und Stenhouse²⁾ entdeckt haben, in naher Beziehung stehen; ich werde nach dieser Richtung Versuche anstellen.

¹⁾ Für die entsprechenden Derivate des Anilids hätte man dann die Formeln:

2 Moleküle β -Anilid, $2(C_{15}H_{11}NO_2)$,
 Nitrosoverbindung, $C_{32}H_{18}N_4O_6$,
 Gelbrothe Verbindung, $C_{32}H_{18}N_4O_4$,
 Blaue Verbindung, $C_{32}H_{22}N_4O_4$,

welche auch mit den Ergebnissen der Analysen hinreichend übereinstimmen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 206.

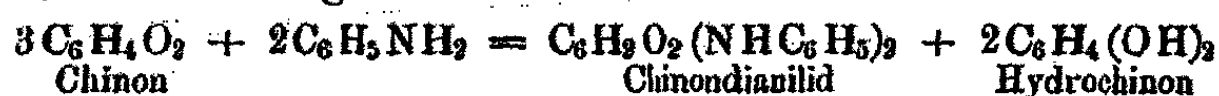
Wie aus dem Nitrosoanilid entsteht auch aus Nitrosotoluid durch Behandlung mit Chromsäure ein gut charakterisiertes Oxydationsprodukt. Das Derivat des Toluids ist ein gelblicher, aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirender Körper, er schmilzt bei 212—214°; von einer näheren Untersuchung dieser Verbindung darf man wohl noch Aufklärung über die Constitution des Nitrosokörpers erwarten.

397. A. Hebebrand: Ueber Verbindungen des Benzo- und Toluidhydrochinons mit Aminen und über Verbindungen der Chinone mit Nitranilinen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

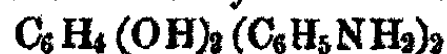
(Eingegangen am 12. August.)

Gelegentlich der Darstellung des Chinondianilids, welches nach der Gleichung



entsteht, wurde in der Mutterlauge, welche das Hydrochinon¹⁾ enthalten musste (A. W. Hofmann), eine in grossen, glimmerähnlichen Blättern krystallisirende Verbindung gefunden. Diese schmilzt bei 89—90°, ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung des Körpers wird leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, zu Chinondianilid oxydirt. Beim Liegen an der Luft verwittert der Körper unter Abgabe von Anilin. Durch Kochen mit Benzol wird die Verbindung zersetzt, und man erhält das in kleinen, weissen Nadeln krystallisirende, bei 169° schmelzende Hydrochinon.

Aus salzsaurer Lösung wird die Verbindung durch Natronlauge wieder ausgefällt. Durch die Analyse wurde die Formel



festgestellt.

	Gefunden	Berechnet
C	72.44	72.96 pCt.
H	7.08	6.75 „
N	9.94	9.46 „

Die aus dem Verhalten und der Analyse sich ergebende Ansicht, dass eine Additionsverbindung, gewissermaassen ein Anilinsalz des Hydrochinons, vorliege, wird bewiesen durch die Bildung derselben Verbindung beim Kochen von Hydrochinon und Anilin in wässriger Lösung.

¹⁾ Jahresbericht 1863, 415.

Die entsprechende Paratoluidinverbindung, direkt aus Hydrochinon dargestellt, ist der Anilinverbindung ganz ähnlich, schmilzt bei 95—98°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2)_2$
C	73.96	74.07 pCt.
H	7.92	7.41 »
N	8.94	8.64 »

Die Orthotoluidinverbindung konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden, da sich ihre Lösungen sehr schnell an der Luft oxydiren. Naphtylamin verhält sich wie Orthotoluidin.

Die Beobachtung dieser Verbindungen des Hydrochinons wurde Veranlassung auch andere Phenole auf eine gleiche Eigenschaft zu prüfen. Versuche mit Phenol, Resorcin und Pyrogallol ergaben negative Resultate, nur das dem Benzohydrochinon nahe stehende Toluhydrochinon gab entsprechende Verbindungen; es scheinen daher nur Paradihydroxylderivate befähigt zu sein solche gut charakterisirte Salze mit aromatischen Aminen zu bilden. Indess konnten entsprechende Verbindungen mit Thymohydrochinon noch nicht erhalten werden.

Toluhydrochinonanilin schmilzt bei 82—85° und bildet, aus Wasser krystallisirt, kleine weisse Blättchen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	72.81	73.55 pCt.
H	7.33	7.10 »
N	9.57	9.08 »

Toluhydrochinonparatoluidin schmilzt bei 90° und bildet perlmutterglänzende Blättchen.

Versuche, das Chinondianilid zu nitriren, führten nicht zu einheitlichen Körpern, und eine Trennung derselben wollte noch nicht gelingen. Das Reaktionsprodukt war theilweise in Alkali löslich, beim Kochen mit Alkalien fand Spaltung statt; es entstanden dabei Ortho- und Paranitranilin.

Die Einwirkung von Nitranilinen auf Chinone, welche untersucht wurde in der Erwartung, dass dabei auch Aufklärung über die durch direkte Nitration entstehenden Körper gebracht wurde, führte zu folgenden interessanten Additionsprodukten, Nitranilinchinonen.

Chinon und Paranitranilin.

Bringt man heisse concentrirte alkoholische Lösungen des Benzochinons und Paranitranilins zusammen und lässt erkalten, so scheiden sich dunkelrothe, compakte, grosse Krystalle aus. Diese schmelzen

bei 115–120°; sie riechen stark nach Chinon und werden beim Liegen an der Luft trübe und gelblich. Beim Erhitzen sublimiren Chinon und Paranitranilin, auch beim Kochen mit Wasser findet Spaltung in die Componenten statt.

Die Körper, welche einheitlich aussahen und immer zwischen 115 und 120° schmolzen, zeigten verschiedene Zusammensetzung je nach dem Mengenverhältniss, in welchem die Substanzen zusammengebracht wurden. Als 1 Molekül Chinon mit 1 Molekül Nitranilin genommen wurde, gab das Produkt, welches theils mehrfach umkrystallisirt worden war, bei der Analyse im Mittel folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4O_2, C_6H_4NO_2NH_2$
C	58.57	58.54 pCt.
H	4.59	4.06 „
N	11.54	11.38 „

Das aus 1 Molekül Chinon und 2 Molekülen Nitranilin erhaltene Produkt zeigte nicht immer dieselbe Zusammensetzung. In einem Fall wurden für die Formel $C_6H_4O_2, C_6H_3NH_2NO_2$ stimmende Zahlen erhalten: C 58.44; H 4.61; N 11.40, 11.47. Ein anderes Produkt zeigte die Zusammensetzung C 56.42 pCt.; H 4.38 pCt.; N 13.0, 13.10 pCt., welche annähernd für die Verbindung $2 C_6H_4O_2, 3 C_6H_4NO_2NH_2$ stimmt, welche C 57.14 pCt.; H 4.12 pCt.; N 13.33 pCt. verlangt.

Ganz andere Beobachtungen macht man, wenn Chinon und Paranitranilin mit verdünnter Essigsäure, Eisessig oder auch längere Zeit mit Alkohol gekocht worden. Neben einem in grosser Menge entstehenden, unlöslichen, braunen, aus kleinen Nadeln bestehenden Körper, einem dem Dianilid entsprechendem Dinitranilid, entstehen glänzende, röthlich violette Krystallblättchen. Durch Kochen mit Wasser werden sie von dem Dinitranilid getrennt, sie schmelzen bei 183°.

Diese Verbindung ist besonders interessant durch ihre sauren Eigenschaften, sie ist in Alkalien löslich und wird durch Säuren wieder unverändert ausgeschieden; beim Kochen mit starken Säuren wird sie nicht zersetzt. Durch Oxydation entsteht aus ihr Chinon.

Bei der Darstellung dieser Verbindung beobachtet man das Auftreten der charakteristischen, dunkeln Nadeln des Chinhydrons, wenn man Chinon im Ueberschuss anwendet. Ob Chinhydron bei der Entstehung des zuletzt erwähnten sauren Körpers eine Rolle spielt, konnte noch nicht entschieden werden, auch gaben die Analysen noch keine Anhaltspunkte.

Chinon und Orthonitranilin.

Die Additionsverbindungen des Orthonitranilins sind beständiger und schöner, als die der Paraverbindung; sie bilden sich sowohl in alkoholischer als essigsaurer Lösung, am leichtesten in Benzol. Auch hier erhält man nach der Menge des angewendeten Nitranilins verschieden zusammengesetzte Körper, welche jedoch in ihren äusseren Eigenschaften sich nicht unterscheiden und auch den gleichen Schmelzpunkt $94-97^{\circ}$ zeigen. Es sind grosse, rothe, stark nach Chinon riechende Krystalle, welche sich wie die Paraverbindung beim Sublimiren und Kochen mit Wasser zersetzen.

1 Molekül Chinon und 1 Molekül Orthonitranilin gaben ein Produkt, welches 12.35 und 12.40 pCt. Stickstoff enthielt.

Dagegen lieferte 1 Molekül Chinon mit 2 und 3 Molekülen Orthonitranilin die Verbindung $C_6H_4O_2 \cdot 2C_6H_4NO_2NH_2$, welche C 56.25 pCt.; H 4.16 pCt.; N 14.58 pCt. erfordert. Gefunden wurden C 56.00 und 56.43 pCt.; H 4.53, 4.07 pCt.; N 14.63, 14.16 pCt.

Aus diesen Additionsprodukten entsteht beim Kochen mit Eisessig das Dinitranilid, ein schöner in braunrothen Nadeln krystallisirender Körper. Ein der oben erwähnten, aus Parauitranilin erhaltenen, sauren Verbindung analoges Produkt wurde mit Orthonitranilin nicht erhalten.

Chinon und Metanitranilin.

Metanitranilin giebt mit Chinon das der Anilinverbindung entsprechende Chinondimetanitranilid, gelbbraune Nadelchen, aber keine Additionsverbindung.

Toluchinon wie Benzochinon mit den Nitranilinen behandelt, lieferte nur mit Orthonitranilin, welches auch mit Benzochinon am leichtesten zusammen tritt, ein Additionsprodukt, welches den oben beschriebenen ganz ähnlich ist; es schmilzt bei 37° .

Die vorstehend erwähnten Nitranilinchinone sind dem von Wichelhaus¹⁾ entdeckten Phenochinon, welches nach den Untersuchungen von Nietzki²⁾ und Hesse³⁾ auch ein sogenanntes Additionsprodukt ist, sowohl in den äusseren Eigenschaften, als im Verhalten ganz ähnlich, und es kann kein Zweifel sein, dass sie mit jenem in dieselbe Classe von Verbindungen gehören.

¹⁾ Diese Berichte V, 248, 846.

²⁾ Diese Berichte XII, 1979.

³⁾ Ann. 200, 232.

398. Heinrich Goldschmidt: Vorläufige Mittheilung über Strychnin.

(Eingegangen am 12. August.)

Seit mehreren Monaten mit Untersuchungen über Strychnin beschäftigt, die ich der Ferien wegen für einige Zeit unterbrechen muss, erlaube ich mir die folgende kurze Mittheilung:

Wird Strychnin mit der zehnfachen Menge Aetzkali und etwas Wasser in einer kupfernen Retorte geschmolzen, so geht anfangs eine milchige Flüssigkeit von chinolinartigem Geruche über, später folgen schwere, gelbe Tropfen, die zum Theil im Kühler erstarren. Die letztere Substanz hat die Eigenschaft, durch verdünnte Säuren zersetzt zu werden, und sie liefert dabei einen Körper, der in allen seinen Reaktionen mit dem Indol völlige Uebereinstimmung zeigt. Derselbe besitzt den charakteristischen Indolgeruch in hohem Maasse, riecht im rohen Zustande faecesartig, gereinigt aber nach Jasmin; seine wässrige Lösung, mit einem Tropfen rother rauchender Salpetersäure versetzt, lässt einen voluminösen, rothen Niederschlag fallen. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird durch die Lösung oder die Dämpfe des Körpers intensiv kirschroth gefärbt. Die benzolische Lösung, mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol versetzt, färbt sich roth und auf Zusatz von Ligroïn fällt eine in feinen, feurigrothen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung. Die aus dieser wieder abgeschiedene Substanz habe ich bisher nur in farblosen Oeltropfen erhalten. Ich hoffe, es wird mir bei Verarbeitung grösserer Mengen von Strychnin gelingen, den Körper rein und krystallisirt zu erhalten, um seine Identität mit dem Indol weiter zu controliren.

Ich habe auch das Studium der Einwirkung von Oxydationsmitteln und von Phosphorchloriden auf Strychnin begonnen, und hoffe, so Einblicke in die Constitution dieses Alkaloids zu erhalten.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

399. Lothar Meyer: Ueber die Bildung und Zersetzung des Acetanilids.

(Eingegangen am 14. August.)

Zu der unter obigem Titel im letzten Hefte der Berichte (S. 1615) veröffentlichten Abhandlung des Hrn. Menschutkin erlaube ich mir eine kleine Bemerkung zu machen. Gelegentlich der Aufsuchung geeigneter Aufgaben für die Arbeiten fortgeschrittener Praktikanten habe ich schon vor einiger Zeit Hrn. Dr. V. Steudel, Assistenten am hiesigen Laboratorium, veranlasst, auch über die Bildung und Zersetzung

von Amidon einige vorläufige Versuche anzustellen. Hinsichtlich der Bildung des Acetanilids stimmen diese bei 130° C. ausgeführten Beobachtungen mit denen des Hrn. Menschutkin, der bei 155° C. arbeitete, darin überein, dass eine vollständige Umsetzung zu Anilid nie erreicht wurde. Bezüglich der Zersetzung des Acetanilids durch Wasser, also der umgekehrten Reaktion, weichen dagegen unsere Wahrnehmungen von den Betrachtungen des Hrn. Menschutkin in einem nicht unwesentlichen Punkte ab. Hr. Menschutkin nimmt an, und auch wir waren anfangs der Meinung, die Anilidbildung bleibe darum unvollständig, weil das entstandene Wasser, ganz analog wie bei der Esterbildung, auf das Acetanilid zurückwirke und es zum Theil zersetze. Dr. Steudel fand aber, dass reines Acetanilid, mit Wasser längere Zeit auf 130° C. erhitzt, keine Spur von saurer Reaktion liefert, also gar nicht zersetzt wird. Es kann also die Unvollständigkeit der Anilidbildung nicht darauf beruhen, dass ihr die umgekehrte Reaktion entgegenwirkt; denn diese findet bei derselben Temperatur gar nicht statt. Das entstandene Wasser ist ohne Zweifel die Ursache, dass die Reaktion sich nicht vollendet; aber nicht, weil es die umgekehrte hervorruft, sondern weil es die Säure verdünnt und vielleicht noch andere störende Wirkungen ausübt.

Die Anilidbildung ist eine der Reaktionen, welche nicht unter das Guldberg-Waage'sche Gesetz der Massenwirkung fallen, das bekanntlich nur für umkehrbare Reaktionen Gültigkeit hat. Es geht dies auch schon aus den von Hrn. Menschutkin mitgetheilten Beobachtungen hervor, welche unter anderem ergaben, dass ein Ueberschuss von Essigsäure sehr viel günstiger wirkt als ein äquivalenter von Anilin. Vier Aequivalente Säure machen den Umsatz vollständig, während ihn vier Aequivalente Anilin nur auf 96 pCt. bringen, und selbst acht Aequivalente nur auf 97 pCt. Nach der Guldberg-Waage'schen Theorie sollte aber ein Ueberschuss des einen Stoffes genau so wie ein gleich grosser des anderen wirken.

Nachdem Hr. Menschutkin, dem wir schon so werthvolle Arbeiten auf dem Felde der Massenwirkung verdanken, die Bildung der Amide zum Gegenstande seiner Untersuchung gemacht hat, gedenke ich dieses Gebiet zunächst nicht weiter bearbeiten zu lassen. Dagegen werden im hiesigen Laboratorium einige andere nicht umkehrbare Reaktionen der organischen Chemie untersucht, über welche später berichtet werden soll. Für jetzt will ich nur erwähnen, dass nach Versuchen, die Stud. Spindler ausführte, die Nitrirung in ähnlicher Weise von der Masse beeinflusst wird, wie eine umkehrbare Reaktion, obschon sie zu den nicht umkehrbaren gehört.

Tübingen, den 11. August 1882.

400. Otto Fischer: Zur Geschichte der Oxychinoline.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Vor einigen Monaten¹⁾ machten Bedall und ich die Mittheilung, dass bei der Sulfurirung des Chinolins zwei isomere Monosulfosäuren gebildet werden, von denen die Orthosulfosäure das bei 75—76° schmelzende Oxychinolin liefert.

Die zweite Sulfosäure, welcher wohl die Metastellung zukommen dürfte, ist in Wasser leichter löslich als die andere, jedoch durch blosses Umkrystallisiren schwer davon zu trennen.

Zur Trennung der beiden Säuren eignen sich dagegen ihre Kalksalze. Das Orthokalksalz ist viel schwerer in Wasser löslich als das zweite Kalksalz.

Ich habe nun gemeinschaftlich mit Hrn. Riemerschmid diese zweite Sulfosäure sowie das daraus entstehende Oxychinolin näher untersucht.

Wird die Sulfurirung des Chinolins bei Wasserbadtemperatur vorgenommen, so entsteht nur sehr wenig Metasulfosäure (etwa 3 bis 5 pCt.). Durch Erhitzen auf 140—150° steigt jedoch die Menge der zweiten Säure auf etwa 10—15 pCt. vom angewandten Chinolin.

Die in Wasser leicht lösliche Metasulfosäure krystallisirt meist in langen, dünnen, farblosen Nadeln.

Zur Reindarstellung der Oxychinoline ist es jedoch nicht nothwendig, vorher die Sulfosäuren zu trennen, da nur das Orthooxychinolin mit Wasserdampf destillirt, das Metaderivat bleibt als sehr schwer löslicher krystallinischer Rückstand. Um das Letztere im reinen Zustande zu gewinnen, wird zweckmässig aus Holzgeist krystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich das Metaoxychinolin in farblosen, seidenglänzenden Nadeln ab.

In Wasser ist die Verbindung sehr schwer löslich, ebenso in Ligroin, leicht in Alkohol, in Benzol und in Holzgeist löst sie sich ziemlich leicht, sehr wenig dagegen in Aether. Der Schmelzpunkt ist sehr schwer genau zu bestimmen, er liegt bei etwa 230°.

Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung in der Kälte keine Färbung, beim Erwärmen tritt schwache Rothfärbung ein.

Das Platinsalz bildet braungelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche, glänzende Prismen.

Methyläther. In derselben Weise wie die Orthoverbindung lässt sich auch der Metakörper vermittelst Jodmethyl in das entsprechende Anisol umwandeln.

¹⁾ Diese Berichte XV, 683.

Dasselbe bildet ein helles, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches unter theilweiser Zersetzung bei 275° unter 720 mm Druck siedet. Der destillierte Methyläther färbt sich am Licht zuerst dunkelgelb, später rüthlich.

Mit Platinchlorid bildet die Methylverbindung ein sehr hübsches braungelbes, in Wasser schwer lösliches Doppelsalz, welches aus heisser Lösung in langen Prismen anschiesst. Das Pikrat ist ebenfalls sehr schwer löslich in Wasser und krystallisirt in dünnen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das Oxalat ist sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich und bildet seideglänzende Nadeln.

Mit einer von Wischnegradsky und Butlerow ¹⁾ aus Chinin erhaltenen Base $C_{10}H_9NO$ hat unser Methyläther eine grosse Aehnlichkeit; die beiden Körper unterscheiden sich, soviel bisher darüber bekannt, nur in der Löslichkeit der Oxalate. Die Chininbase bildet nämlich ein in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliches Oxalat, während das unserige Salz sehr leicht löslich ist.

Von sonstigen Derivaten des Metaoxychinolins sind augenblicklich noch in Arbeit das entsprechende Amidochinolin, sowie die sehr hübsch krystallisirenden Halogenverbindungen.

Bezüglich der beiden Cyanchinoline aus den Sulfosäuren möge hier noch eine Beobachtung Platz finden, welche geeignet ist, die Versuche von Bedall und mir zu ergänzen. In der Absicht, das Orthocyanchinolin etwas genauer zu untersuchen, wurde eine beträchtliche Quantität reines orthosulfosaures Natron mit Cyankalium der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt jedoch keineswegs blos die Orthoverbindung, sondern in überwiegender Menge das Metacyanchinolin.

Da die angewandte Sulfosäure die ganz reine Orthosäure war, welche beim vorsichtigen Schmelzen mit Aetznatron keine Spur von Metaoxychinolin lieferte, so findet also beim Schmelzen mit Cyankalium, wahrscheinlich in Folge der sehr hohen Zersetzungstemperatur, eine Umlagerung statt. Wir haben den Versuch mehrere Male wiederholt, dabei jedoch trotz Abänderung der Versuchsbedingungen stets das gleiche Resultat erhalten.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, auf eine vor kurzem von Skraup gegen Bedall und mich gerichtete Anmerkung einige Worte zu erwiedern. Hr. Skraup sagt ²⁾:

»An diese Versuche möchte ich nur die Bemerkung knüpfen, die Bedall und Fischer zweifellos nur mit Rücksicht auf meine bevorstehende Publikation unterlassen haben, dass dieses Resultat, zu dem

¹⁾ Diese Berichte XII, 2093.

²⁾ Diese Berichte XV, 894.

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.«

Ich war sehr überrascht, in der citirten Abhandlung von Hrn. Skraup eine derartige Bemerkung gerade gegen Bedall und mich gerichtet zu finden. Dass man nach Hrn. Skraup's Methode Oxychinoline darstellen könne, haben wir, wie wohl jeder in diesem Capitel etwas bewanderte Chemiker sehr wohl gewusst, wir verstehen jedoch nicht, was Skraup's Methode mit unserer Bearbeitung der Chinolinsulfosäuren zu thun hat. Die Chinolinsulfosäure ist im Jahre 1869 von Lubavin in Baeyer's Laboratorium entdeckt worden. Schon damals wurden Versuche gemacht, daraus Oxychinolin zu gewinnen, was jedoch nicht gelang.

Gewiss stand es uns daher frei, diese früheren Versuche wieder aufzunehmen. Da man die Stellung der Sulfogruppe in der Chinolinsulfosäure beim Beginn unserer Arbeit nicht kannte, so war es bei der grossen möglichen Zahl von isomeren Oxychinolinen keineswegs vorauszusagen, dass unsere Methode zu identischen Derivaten führen würde, wie die von Hrn. Skraup.

Um die Stellung der Oxygruppe in unserem α -Oxychinolin festzustellen, sind wir vom Cyanchinolin ausgegangen, welches wir in die Metachinolinbenzcarbonsäure überführten. Wir glaubten noch damals¹⁾, wie dies ja auch in der betreffenden Abhandlung ausgesprochen wurde, Metaoxychinolin vor uns zu haben. Als dann die zweite Chinolinsulfosäure entdeckt wurde, wurde unsere Ansicht natürlich unsicher. Zu ungefähr gleicher Zeit wurde dann Skraup's Patentbeschreibung der Oxychinoline bekannt²⁾, worin mitgetheilt wird, dass nur das Orthooxychinolin mit Wasserdämpfen flüchtig sei. Erst dann, nicht früher, veranlasste ich Hrn. Bedall zum Vergleich mit unserem Oxychinolin das Orthooxychinolin nach Hrn. Skraup's Methode darzustellen, wobei die Identität beider Körper erkannt wurde.

Ich glaube, dass es in der Chemie ein allgemein üblicher Brauch ist, zwei auf verschiedenem Wege erhaltene Körper mit einander zu vergleichen.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass die Darstellung des α -Oxychinolins nach unserer Methode bei weitem bessere Ausbeuten liefert als die Methode von Hrn. Skraup.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2570.

²⁾ Vergl. z. B. Chemiker-Zeitung 1881, S. 792.

401. August Bernthsen und Fritz Bender: Notiz über einige Derivate des Styrols.

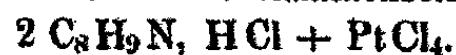
[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 9. August.)

In Verfolg der von dem einen von uns und Hrn. Georg Bender begonnenen Versuche zur synthetischen Gewinnung des Tyrosins, über welche bereits berichtet worden ist¹⁾, haben wir einige Derivate des Styrols kennen gelernt, über welche wir Nachfolgendes mitzutheilen uns erlauben.

Was zunächst die Substanz von der Zusammensetzung des *p*-Amido-styrols betrifft, über welche in der citirten Abhandlung berichtet worden ist und welche neben *p*-Amidozimmtsäure bei der Reduktion des *p*-Nitrozimmtsäureäthylesters mit Zinn und Salzsäure in erheblicher Menge entsteht, so haben wir uns überzeugt, dass eine Verbindung von denselben Eigenschaften auch direkt aus der reinen *p*-Amidozimmtsäure²⁾ erhalten wird, wenn man dieselbe vorsichtig im Paraffinbad so lange erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist und die Masse ruhig fliesst. Die Reaktion verläuft glatt und offenbar quantitativ. Das gelblich gefärbte Produkt kann man durch Lösen in Säure und Fällen mit Natron weiter reinigen; es liess sich nicht krystallisirt erhalten (in Benzol mässig, in Ligroin fast nicht löslich) und zersetzt sich beim Erhitzen unter Verkohlungs- und Bildung eines gelben Destillats. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel $C_8H_7NH_2$. Der Schmelzpunkt ist nicht genau bestimmbar; bei 76° tritt Erweichung, erst bei etwa 81° völlige Schmelzung ein.

Das Platinsalz, durch fraktionirte Fällung erhalten, zeigt nach dem Trocknen bei 110—115° die Zusammensetzung:



	Gefunden		Berechnet
Pt	30.66	30.61	30.32 pCt.

Es gelang nicht, aus Nitrometastyrol durch Amidirung zu obiger Verbindung zu gelangen. Ebenso blieb ein Versuch, durch Diazotirung

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2359.

²⁾ Wir haben die *p*-Amidozimmtsäure sowohl durch Zinn und Salzsäure als auch nach Tiemann und Oppermann (diese Berichte XIII, 2061) aus *p*-Nitrozimmtsäureester dargestellt. In letzterem Fall verarbeiteten wir direkt die durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Natron erhaltene Lösung und erhielten gute Ausbeute, wenn wir, auch ohne Entfernung des Natrons, auf 66 g Nitroester 960 g Barythydrat, 720 g Eisenvitriol und 8 Liter Flüssigkeit anwendeten. Das Filtrat wurde mit Kohlensäure gesättigt, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Essigsäure gefällt.

das dem Amidostyrol entsprechende Oxystyrol darzustellen, erfolglos; die resultierende, braune Masse erwies sich als stickstoffhaltig.

Hingegen scheint ein Oxystyrol, $C_6H_5 \cdot \overset{OH}{C_2H_3}$ (1.4) durch trockene Destillation des mit dem gleichen Volumen Sand gemischten neutralen, paraeumarsauren Baryts sich zu bilden. Das leider nur in geringer Menge erhaltene Produkt stellt ein fast farbloses, stark nach Phenol riechendes Öl dar, welches sich in Wasser schwer löst, aus der Lösung durch Bromwasser gefällt wird, mit Eisenchlorid keine Färbung giebt und sich mit destillirter Bromwasserstoffsäure zu einer flüssigen, bromhaltigen Verbindung von Phenoleigenschaften vereinigt.

Auch Styrol¹⁾ addirt leicht Bromwasserstoff. Wenn man 1 Volum desselben mit etwa 3 Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammenstellt und wiederholt umschüttelt, so tritt unter Erwärmung die Vereinigung schnell ein. Wir liessen der Vorsicht wegen das Gemisch 2—4 Tage lang einwirken. Die abgehobene, mit Wasser, dann mit Sodalösung, dann wieder mit Wasser geschüttelte, schliesslich mit Chlorcalcium getrocknete Flüssigkeit zeigte sofort die Zusammensetzung eines

Bromäthylbenzols,

welche nach folgender Gleichung entstanden ist:



Die gegebene Formel verlangt:

	Gefunden	Berechnet
C	51.62	51.89 pCt.
H	5.53	4.87 »
Br	43.66	43.24 »

Unser Bromäthylbenzol bildet eine gewöhnlich schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehmem, an Benzylchlorid erinnernden, doch mehr rosenähnlichen Geruch und zeigt bei 23° das specifische Gewicht 1.3108. Seine Löslichkeitsverhältnisse entsprechen den der gebromten Kohlenwasserstoffe. Beim Aufbewahren färbt es sich dunkler. Beim Erhitzen im Reagensrohr treten dicke Nebel von Bromwasserstoff auf und es wird Styrol zurückgebildet. Durch Destillation im Vacuum lässt sich die Bromwasserstoffabspaltung nicht verhindern: neben nur wenig leichtflüchtigen Produkten resultiren hauptsächlich

¹⁾ Wir haben Styrol nach der von Fittig und Binder (Ann. Chem. Pharm. 195, 131) gegebenen Vorschrift leicht in grösseren Quantitäten erhalten, als wir auf 500 g Zimmtsäure mindestens 2 kg bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (entsprechend 1640 g Bromwasserstoff) verwendeten, die Masse mehrere Wochen sich selbst überliessen, sie dann in Sodalösung eintrugen und das Styrol mit Wasserdämpfen überdestillirten.

bromfreie, zähflüssige, erst weit über 360° siedende Kohlenwasserstoffe.

Das Bromatom ist leicht beweglich und lässt sich z. B. durch Natriumamalgam leicht eliminieren.

Nach der Theorie kommen folgende beiden Formeln für die beschriebene Verbindung in Betracht:



Die erste dieser Formeln würde einer zur Zeit noch unbekannten Substanz zukommen, welche dem von Fittig und Kiesow¹⁾ dargestellten Phenyläthylchlorid entspräche. Eine Substanz von der Formel $C_6H_5CHBrCH_3$ ist hingegen bereits bekannt; Berthelot²⁾ erhielt sie durch Einleiten von Bromdampf in siedendes Aethylbenzol, Radziszewsky³⁾ durch Eintragen von Brom in auf $140-150^{\circ}$ erhitztes Aethylbenzol neben Styrolbromid, Engler und Bethge⁴⁾ aus Methylphenylcarbinol und Bromwasserstoff. Sie wird beschrieben als eine braungelbe Flüssigkeit, welche nach Thorpe⁵⁾ bei 500 mm sich unzersetzt destillieren lässt, nach Radziszewsky⁶⁾ bei der Behandlung mit Zinkstaub und Benzol mit Leichtigkeit das bei $268-270^{\circ}$ siedende Diphenyläthan, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$, liefert, welches seinerseits oxydiert, Benzophenon giebt. Eine Angabe des specifischen Gewichtes ist uns nicht aufgestossen.

Um zwischen den beiden möglichen Formeln zu entscheiden, haben wir mehrfach unser Bromäthylbenzol mit Benzol und Zinkstaub zusammengebracht. Es erfolgt leicht eine stürmische Reaktion, weshalb man zweckmässig das Bromäthylbenzol zu dem Gemisch von Benzol und Zinkstaub hinzufügt und im Uebrigen nach den Vorschriften von Zincke⁷⁾ verfährt. Wir erhielten als Hauptprodukt der Reaktion hochsiedende, blaufluorescirende Oele, und selbst nach viermaliger Fraktionirung stellte sich kein constanter Siedepunkt bei $268-270^{\circ}$ (Diphenyläthan) ein. Dagegen destillirte eine relativ grössere Menge leidlich constant bei $287-295^{\circ}$. Dieselbe gab bei der Analyse die Formel $C_{11}H_{12}$:

	Gefunden		Berechnet
C	91.52	92.13	92.31 pCt.
H	8.15	8.33	7.69 „

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 240.

²⁾ Bull. soc. chim. 10, 343.

³⁾ Diese Berichte VI, 492.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 1126.

⁵⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 130.

⁶⁾ Diese Berichte VII, 142.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 367; 161, 93.

Der zwischen 240 und 270° übergehende Antheil scheint nach der Analyse dieselbe Zusammensetzung zu besitzen, ist aber noch schwach bromhaltig.

Bei der Oxydation dieser beiden Fraktionen wurde stets als fast ausschliessliches Produkt eine wachsweiße, grüne Masse erhalten, ähnlich derjenigen, welche Zincke¹⁾ als benzoylbenzoesäures Chromoxyd beschrieben hat. Durch successives Auskochen mit Salzsäure und Natronlauge wurde daraus eine Säure erhalten, welche in heissem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich ist und aus erstorem, sowie aus verdünntem Alkohol in irisirenden, farblosen, länglichen Blättchen krystallisirt, nach vorherigem Erweichen bei 184—186° schmilzt und bei der Analyse Zahlen ergab, welche auf die Formel $C_{15}H_{12}O_3$ stimmen.

	Gefunden	Berechnet
C	75.41	75.00 pCt.
H	5.42	5.00 »

Benzoësäure und Benzophenon wurden unter den Oxydationsprodukten nicht beobachtet.

Obgleich die sehr geringen Ausbeuten uns eine genauere Untersuchung und vor Allem weitere Analysen nicht gestatteten, glauben wir doch aus den mitgetheilten Resultaten den Schluss ziehen zu dürfen, dass unser Bromäthylbenzol nicht mit dem bereits beschriebenen übereinstimmt und also wohl die β -Constitution, $C_6H_5CH_2CH_2Br$, besitzt. Ein solches sollte nach der Zincke'schen Reaktion zur Bildung des symmetrischen Diphenyläthans (Dibenzyls) führen, welches bei der Oxydation in Benzoësäure übergeht. Die Reaktion verläuft aber offenbar in viel complicirter Weise, nämlich wie uns scheint, zum Theil so, dass durch den Zinkstaub aus 1 Molekül Bromäthylbenzol Bromwasserstoff abgespalten wird und das regenerirte Styrol mit einem zweiten Molekül Bromäthylbenzol zu dem Kohlenwasserstoff



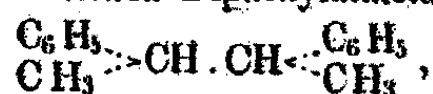
zusammentritt. Ein solcher könnte bei der Oxydation durch Spaltung an Stelle der doppelten Bindung und Verwandlung einer Gruppe CH_2 in CO die Säure $C_{15}H_{12}O_3$ liefern. Es ist indess zu bemerken, dass die beobachtete Säure mit der bereits beschriebenen Ketonsäure, $C_6H_5CH_2COC_6H_4CO_2H$ ²⁾ nicht übereinstimmt.

Weitere Versuche werden zeigen, ob die Formel (1) für unser Bromäthylbenzol die richtige ist. Die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, dass sich zu gleicher Zeit der Körper (2) in geringer Menge bildet; wenngleich wir kein Diphenyläthan, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 367; 161, 93.

²⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1018.

und unter den Oxydationsprodukten kein Benzophenon nachgewiesen haben, so beobachteten wir doch eine höchst geringe Menge eines festen, bei 123° schmelzenden Kohlenwasserstoffs, welcher mit dem aus (2) entstehenden symmetrischen Diphenyldimethyläthan,



(Schmelzpunkt 124° Radziszewsky, 123 $\frac{1}{2}$ ° Engler und Bethge) identisch sein könnte. — Bemerkenswerth ist immerhin, dass beim Zusammentritt von Styrol und Bromwasserstoff das Halogen diesmal nicht oder nur untergeordnet an das weniger Wasserstoff führende Kohlenstoffatom zu treten scheint¹⁾.

¹⁾ Die obigen Versuche wurden in der Hoffnung angestellt, auf synthetischem Wege zu der Basis $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}(\text{OH}) \text{---} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{NH}_2$ (1.4) zu gelangen. Dieselbe wurde bekanntlich von Schmidt und Nasse (Ann. Chem. Pharm. 133, 211) auf sehr mühsamem Weg aus dem Tyrosin durch trockne Destillation gewonnen; wir versuchten, ob es leichter sei, sie aus Tyrosin oder dem salzsauren Salz durch Destillation im Vacuum zu erhalten, jedoch mit negativem Erfolg. Die Darstellung aus *p*-Amidobenzylcyanid durch Diazotirung, Bildung des Thiamids und Reduktion des letzteren gelingt ebenfalls nicht; schon die Diazotirung führt nicht zu einem Oxybenzylcyanid. Wir hofften dann *p*-Oxybenzylcyanid aus *p*-Oxybenzylchlorid zu gewinnen, aber letztere Substanz ist uns trotz vielfacher Bemühung nicht zugänglich geworden; weder beim Chloriren des Acetyl- oder Aethylparakresols in der Siedehitze, noch durch Reduktion u. s. w. des *p*-Nitrobenzylchlorids oder *p*-Nitrobenzylacetats — Versuche, die Hr. Friese unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt hat — noch endlich aus *p*-Oxybenzylalkohol, dessen Gewinnung aus dem Aldehyd sich beträchtlich grössere Schwierigkeiten in den Weg stellen, als man nach den vorliegenden Angaben erwarten sollte.

Es ist uns deshalb auch nicht möglich geworden, die von dem einen von uns und Hrn. G. Bender in Aussicht gestellten Versuche der Synthese des Tyrosins aus *p*-Oxybenzylchlorid auszuführen.

Noch sei erwähnt, dass sich durch Erhitzen des Tyrosins mit bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure auf 260° oder mit analoger Bromwasserstoffsäure auf 240° eine Spaltung nicht bewirken liess. Das sämtliche angewandte Tyrosin wurde durch mehrfach wiederholtes Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen mit Wasser, Abfiltriren des ausgeschiedenen Tyrosins, erneutes Eindampfen u. s. f. wiedergewonnen. Die Mutterlauge enthielt etwas Ammoniak, was sich indess aus dem Umstand erklärt, dass das nach den üblichen Methoden gereinigte Tyrosin hartnäckig geringe Mengen Ammoniak zurückhält, welche bei einer direkten Bestimmung sich zu 0.19 pCt. ergaben. Auffallend erscheint unter diesen Umständen die Angabe Hüfner's, dass Jodwasserstoff bereits bei 150° das Tyrosin unter Ammoniakabspaltung zerlege.

Die mittlerweile durch Erlenmeyer bewerkstelligte schöne Synthese des Tyrosins hat uns bewogen, unsere Versuche nicht weiter fortzusetzen.

402. M. Chanlaroff: Verhalten von Thiacetsäure gegen Schwefelcyanäthyl.

(Eingegangen am 11. August.)

Die Entstehungsweise der Dithiocarbaminsäureäther aus Schwefelwasserstoff und Thioeyansäureäther veranlasste mich das Verhalten von Thiosäuren gegen Schwefelcyanäthyl zu studiren, um möglicherweise einen Aufschluss über die Constitution der Dithiourethane zu erhalten.

Um mich über die dabei statthabenden Reaktionen zu orientiren, habe ich Thiacetsäure, Thiacetsäure-Anhydrid und Thiobenzoësäure auf Schwefelcyanäthyl einwirken lassen, wobei stets krystallinische Verbindungen erhalten wurden, von denen ich aber nur das Reaktionsprodukt der Thiacetsäure näher untersuchte.

Das dabei entstandene Additionsprodukt verhielt sich wie eine Molekularverbindung und zeichnete sich bei den Reaktionen durch grosse Unbeständigkeit aus, so dass alle Bemühungen, irgend ein Derivat desselben darzustellen, vergeblich waren. Nichtsdestoweniger möchte ich kurz die Resultate meiner Untersuchung darlegen.

Darstellung des Acetyldithiocarbaminsäureäthyläthers.

Gleiche Moleküle von Thiacetsäure und Schwefelcyanäthyl wurden in einem Kölbchen am Rückflusskühler auf dem Sandbade 10—15 Minuten erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Produkt zu einem Krystallbrei. Derselbe wurde mittelst der Saugpumpe von der höchst unangenehm riechenden Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Die reine Substanz besteht aus glänzenden, gelben Nadeln, die zwischen 122—123° schmelzen; dieselben riechen nach Schwefelcyanverbindungen, lösen sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser und scheiden sich aus letzterem Lösungsmittel beim Erkalten wieder ab. Ihre wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Uebergiesst man die Verbindung mit kaltem Barytwasser, so löst sie sich leicht auf und fällt bei Zusatz von Salzsäure völlig rein wieder aus; diese Methode eignet sich sehr gut zu reiner Darstellung der Substanz. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_2H_3S_2NO$	Gefunden
C	36.80	36.35 pCt.
H	5.52	5.83 »
S	39.26	39.09 »
N	8.58	8.77 »
O	9.81	— »
	99.97	

Daraus ergibt sich die Formel $C_5H_9S_2NO$ als einfachster Ausdruck dieser Verbindung, wonach dieselbe durch Addition gleicher Moleküle Thiocetäure und Schwefelecyanäthyl entstanden ist, und entsprechend dem Dithiocarbaminsäureäther wahrscheinlich analoge Constitution besitzt:



Schwefelecyanäthyl

Dithiocarbaminsäureäthyläther



Thiocetäure Acetyldithiocarbaminsäureäthyläther.

Bei der trockenen Destillation zerfällt sie wieder in ihre ursprünglichen Bestandtheile; es war deshalb eine Dampfdichtebestimmung unmöglich.

Die neue Verbindung giebt, wie die Dithiourethane, mittelst alkoholischen Ammoniaks als Zersetzungsprodukte: Mercaptan und Rhodan ammonium. Aehnliche Zersetzungen treten auf, wenn man die Verbindung mit kohlensaurem Natrium, Salzsäure und Barytwasser kocht, und es wurden die bei Einwirkung von Barytwasser und Salzsäure entstandenen Produkte einer näheren Untersuchung unterzogen.

Verhalten gegen Barytwasser.

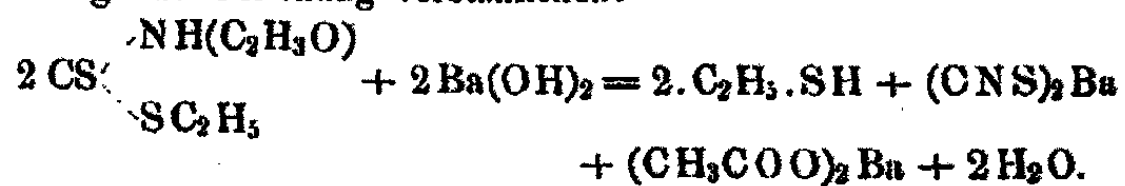
Der Körper wurde mit Barytwasser im Ueberschuss gekocht, wobei der oben erwähnte Geruch nach Mercaptan auftrat, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid entfernt und das Filtrat bis zur Syrupsconsistenz eingedampft. Dieser Syrup erstarrte unter dem Exsiccator zu schönen Krystallen, die aus zwei verschiedenen Baryumsalzen bestanden, von denen das eine in absolutem Alkohol sehr leicht lösliche Salz nach der Analyse und der Reaction mit Eisenchlorid sich als Rhodanbaryum, das andere, in absolutem Alkohol schwerer lösliche, sich als essigsaures Baryum erwies. Eine Schwefel- und Baryumbestimmung des ersteren Salzes ergab folgendes Resultat:

Ber. für $(CNS)_2Ba$		Gefunden
S	25.29	25.07 pCt.
Ba	54.15	53.91 »

Eine Baryumbestimmung des zweiten ergab folgende Zahlen:

Ber. für $(CH_3.COO)_2Ba$		Gefunden
	53.72	53.61 pCt.

In Anbetracht der erwähnten Zersetzungsprodukte lässt sich die Reaction durch folgende Gleichung versinnlichen:



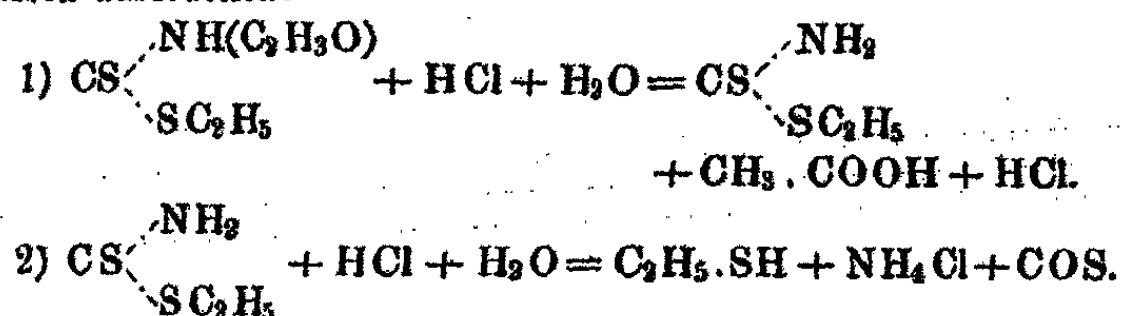
Verhalten gegen verdünnte Salzsäure.

Beim Erhitzen der neuen Verbindung mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade trat der Geruch nach Mercaptan deutlich auf, und es schied sich ein Oel ab, welches nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarrte. Dieselben schmolzen bei 40—41° und erwiesen sich als Dithiocarbaminsäureäthyläther. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	Gefunden
C	29.75	29.93 pCt.
H	5.78	6.10 >

In der wässerigen Lösung wurden Essigsäure und Chlorammonium nachgewiesen; eine Chlorbestimmung des letzteren ergab 66.41 pCt. Berechnet für Chlorammonium 66.35 pCt.

Aus der Bildung von Dithiocarbaminsäureäthyläther und Essigsäure lässt sich schliessen, dass bei dieser Reaktion die Acetylgruppe abgespalten wird und der erwähnte Aether entsteht, der dann seinerseits wieder in Mercaptan, Chlorammonium und Kohlenstoffoxysulfid gespalten wird; dem entsprechend verschwindet das Oel beim längeren Erhitzen mehr und mehr, während die Menge von Chlorammonium eine grössere wird. Die Zersetzung lässt sich vielleicht folgendermassen ausdrücken:



Verhalten gegen salpetersaures Silber.

Behandelt man die neue Verbindung, nach den Angaben von Liebermann¹⁾, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so erhält man ein in Wasser unlösliches Silbersalz; dasselbe besteht anscheinend aus gelben Krystallen, die sich am Lichte zersetzen. Es war mir nicht möglich, das Salz in völlig reinem Zustande zu erhalten, auch der Versuch, mittelst Aethyljodid die Aethylgruppe einzuführen, misslang, indem dabei tiefer eingreifende Zersetzungen statt haben.

Strassburg, im Juli 1882.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 146.

408. Ad. Liebmann: Einige Nachträge zur Kenntniss des Isobutyl- und Amylphenols.

(Eingegangen am 11. August.)

In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand¹⁾ habe ich des eigenthümlichen Verhaltens des Isobutylphenols gegenüber concentrirter Schwefelsäure gedacht und ein genaueres Studium desselben in Aussicht gestellt. Mischt man 1 Theil Isobutylphenol mit 2 Theilen Schwefelsäure von 66° B. und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt bei dem Sieden des letzteren eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung ein; das entweichende Gas wird von Brom absorbirt und ist, wie schon Studer²⁾ voraussetzt, Isobutylene. Es entsteht indess nur in sehr geringen Mengen, selbst wenn man grössere Quantitäten des Phenols anwendet, denn schon nach wenigen Minuten verschwindet der charakteristische Geruch des Kohlenwasserstoffes und es entweicht nur mehr schweflige Säure. Sobald dieser Punkt erreicht ist, hört man mit Erwärmen auf, giesst den Kolbeninhalt in kaltes Wasser und neutralisirt mit Baryumcarbonat. Es fiel dabei eine relativ geringe Menge eines harzartigen Körpers aus, der in Alkalien vollständig unlöslich war und nicht näher untersucht wurde. Nach dem Filtriren wurde die Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingedampft, aus dem sich nach einigen Tagen reichliche Mengen von Krystallen ausschieden. Die Analysen derselben ergaben folgende Zahlen:

I. 1.137 g wogen nach dem Trocknen bei 100° 1.068 g. Verlust 0.069 g = 6 pCt. H₂O und lieferten 0.410 g BaSO₄ gleich 36.05 pCt. BaSO₄ = 21.2 pCt. Ba.

II. 1.297 g wogen nach dem Trocknen bei 100° 1.218 g. Verlust 0.079 g = 6.1 pCt. H₂O und lieferten 0.468 g BaSO₄ gleich 36.07 pCt. BaSO₄ = 21.2 pCt. Ba.

$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right]_2 \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ enthält 5.7 pCt. H₂O und 21.7 pCt. Ba.

Gefunden wurden:

6.1 pCt. H ₂ O	21.2 pCt. Ba
6.0 „	21.2 „

welche Zahlen noch genügend mit den berechneten übereinstimmen. Vielleicht hat das Auftreten von Butylen seinen Grund in einer geringen Verunreinigung des Phenols; jedenfalls beweisen obige Zahlen, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Isobutylphenol auch in der Wärme hauptsächlich die Sulfoäure gebildet wird.

¹⁾ Diese Berichte XIV.

²⁾ Studer, Inaugural-Dissertation.

Ich habe ferner nochmals den Isobutylphenyläthyläther dargestellt und muss einen früher angegebenen Siedepunkt corrigiren. Derselbe siedet nicht bei 234—236°, sondern bei 241—242° (uncorrigirt). Trägt man diesen in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.456 ein, die stark gekühlt ist, so scheidet sich nach dem Verdünnen der Nitroäther, ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, aus. Die Ausbeute ist bei vorsichtigem Arbeiten quantitativ. Er siedet unter Zersetzung bei 300° ungefähr. Bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure oder Zinn und Salzsäure geht er in den Amidoäther über, der ebenfalls mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, mit Säuren Salze bildet, auf seine sonstigen Eigenschaften aber nicht näher untersucht wurde. Der Aethyläther des Isoamylphenols siedet bei 259—261°, giebt beim Nitriren in der angegebenen Weise ebenfalls den Mononitroäther, flüssig und über 300° unter Zersetzung siedend, und bei der Reduktion des letzteren den Amidoäther.

Die Erfahrung, die Goldschmidt¹⁾ bei der Darstellung der homologen Benzole mittheilt, dass man möglichst schnell bis zu dem Punkte erhitzen muss, bei dem die Condensation eintritt, habe ich ebenfalls gemacht und in meiner letzten Abhandlung²⁾ besonders betont, auch der Zersetzungsprodukte des Amylalkohols durch Zinkchlorid, die Wurtz so eingehend studirt hat, gedacht.

Ich habe mich bisher aller theoretischen Betrachtungen enthalten. Einige Mittheilungen, die ich als irrtümliche Auffassung des Reaktionsverlaufes erkannt habe, theils als solche betrachte, möchte ich indessen zu berichtigen suchen. Die Versuche von Goldschmidt³⁾, Darstellung der homologen Benzole, erlauben durchaus nicht die Schlüsse, die derselbe zieht, wären vielmehr nach meiner Ansicht ein Beleg dafür, dass der Hydroxylgruppe eine wichtige Rolle in dieser Synthese zufällt. Denn während der Aufbau der Phenole innerhalb 45 Minuten und bei einer Temperatur von 180° sich spielend vollzieht, vorzügliche Ausbeuten ergiebt, erhitzt Goldschmidt mehrere Tage lang auf 260—270°. Allerdings sagt derselbe ferner: Butylalkohol wirkt auch auf Benzol ein, wenn man ein Gemenge beider am Rückflusskühler kocht. Jedenfalls geht aus der Arbeit von Goldschmidt deutlich hervor, dass der Eintritt von Alkylresten in Benzol viel schwieriger erfolgt als der Eintritt von Alkylresten in Phenol, wodurch sicher erwiesen ist, dass die Hydroxylgruppe irgend welchen Einfluss ausübt, dass sie unzweifelhaft ein Wasserstoffatom besonders beweglich macht, was übrigens schon durch eine Menge anderer Syn-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1425.

²⁾ Diese Berichte XV, 150 u. 151.

³⁾ Diese Berichte XV, 1068.

thesen hinlänglich erwiesen ist. Indessen sagt Goldschmidt richtig, dass die Annahme von Aetherbildung nicht nöthig ist, sondern die Substitution direkt an einem Kernkohlenstoffatome stattfindet und es ist ein Irrthum von G. Schulz, wenn er in seinem ausgezeichneten Werke, die Chemie des Steinkohlentheers, behauptet: »Diese Reaktionen sind den besonders von A. W. Hofmann studirten Umwandlungen secundärer, gemischter Basen in primäre, homologe Basen an die Seite zu stellen.« Diese Möglichkeit des Reaktionsverlaufes hatte ich sofort in Erwägung gezogen; die experimentellen Beweise dafür, die sehr leicht beizubringen waren, sprechen jedoch gegen diese Annahme. Erhitzt man Anisol längere Zeit mit Zinkchlorid, so erhält man neben unverändertem Produkt nur zwischen 100—140° siedende Kohlenwasserstoffe; Phenol konnte ich nicht nachweisen. Es hätte sich nach der Annahme von Schulz Kresol bilden müssen. Ferner kochte ich Anisol, Isobutylalkohol und Zinkchlorid am Rückflusskühler und erhielt neben den angewandten Produkten Kohlenwasserstoffe und sehr geringe Mengen von Isobutylphenol, das durch seinen Schmelzpunkt erkannt wurde. Diese Versuche beweisen direkt, dass das Alkoholradikal ein Wasserstoffatom im Kern ersetzt, ohne dass Aetherbildung als Zwischenprodukt eintritt. Damit ist indessen durchaus nicht die Annahme intermediärer Produkte ausgeschlossen und ich halte dafür, dass der Bildung der homologen Phenole die Bildung von Zinkradikalen vorausgeht. Vielleicht liesse sich dies dadurch entscheiden, dass man auf Phenol Alkyljodide bei Gegenwart von Zink einwirken lässt. Die Zincke'schen Synthesen vermittelt Benzylchlorid und Zinkstaub sprechen für einen solchen Reaktionsverlauf.

Manchester, 6. August 1882.

404. S. Gabriel: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Phenyl-essigsäure.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCLXXXI.]

(Eingegangen am 15. August.)

Den in diesem Jahrgang¹⁾ mitgetheilten Versuchen zufolge wird durch Einwirkung der salpetrigen Säure (respektive deren Aether) auf *p*-Amido-*m*-nitrophenylessigsäure (Schmelzpunkt 143.5—144.5°) ein Nitrosoprodukt, das Nitrosomethyl-*m*-nitro-*p*-Diazobenzolchlorid, $C_6H_3(NO_2)(NNCl)(CH_2NO)$, gebildet. Aus der *p*-Amido-*m*-bromphenylessigsäure konnte dagegen bei analoger Behandlung keine Nitrosover-

¹⁾ Gabriel. Diese Berichte XV, 834 ff.

bindung isolirt werden; vielmehr lieferte das Reaktionsgemisch nach dem Kochen mit Alkohol *m*-Bromphenylelessigsäure (Schmp. 100—100.5°) statt des erwarteten Nitrosomethyl-*m*-brombenzols: es war mithin die Wirkung der salpetrigen Säure auf die Amidoverbindung zum Theil wenigstens — denn die Ausbeute war schlecht — in normaler Weise verlaufen, d. h. eine Diazoverbindung entstanden, ohne dass gleichzeitig eine Nitrosogruppe ein- und Kohlensäure austrat.

Man sieht hieraus, dass die Wirkungsweise der salpetrigen Säure auf eine *p*-Amidophenylelessigsäure ganz verschieden ist, je nachdem letztere eine Nitrogruppe oder ein Bromatom in der Metastellung zur Kohlenstoffseitenkette enthält.

Wie wird sich nun eine *p*-Amidophenylelessigsäure gegen salpetrigsaure Aether verhalten, wenn gleichzeitig ein Bromatom und eine Nitrogruppe, beide in Metastellung vorhanden sind? Wird eine einfache Diazoverbindung oder unter Austritt von Kohlensäure ein Nitrosodiazoprodukt resultiren?

Die nachstehenden Versuche zeigen zwar, dass letzteres der Fall ist; doch darf man darum nicht von einer scharfen Analogie zwischen *p*-Amido-*m*-nitro- und *p*-Amido-*m*-nitro-*m*-bromphenylelessigsäure sprechen, weil die letztere eine viel complicirtere Umbildung erleidet.

Zuvörderst möge es gestattet sein, die Bereitung des Ausgangsmaterials für die gedachten Versuche zu beschreiben.

p-Amido-*m*-nitro-*m*-bromphenylelessigsäure herzustellen boten sich zwei Wege: man konnte entweder *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzylcyanid¹⁾ bromiren und dann das Bromsubstitutionsprodukt verseifen oder *m*-Brom-*p*-acetamidobenzylcyanid²⁾ nitriren und den erhaltenen Nitrokörper verseifen. Es ergab sich indess, dass eine heisse, wässrige Lösung von Nitroacetamidobenzylcyanid, mit Bromwasser versetzt, beim Erkalten unveränderte, bromfreie Substanz vom Schmelzpunkt 112° ausscheidet. Wenn man dagegen Bromacetamidobenzylcyanid vom Schmelzpunkt 127—129° in die fünffache Menge rother, rauchender Salpetersäure unter Kühlung portionsweise einträgt, 10 Minuten stehen lässt und alsdann die Lösung in das 8—10 fache Volumen kalten Wassers unter Umrühren eingiesst, so erhält man eine Fällung, die ursprünglich roth, dann blaugrün, schliesslich missfarben, bräunlichgelb wird und mit siedendem Wasser, worin sie schwer löslich ist, aufgenommen werden kann, während eine kleine Menge rothbrauner, rostfarbiger Substanz zurückbleibt. Während des Erkaltes der Lösung scheiden sich feine, schwachgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 190—191° ab, deren Gewicht etwa $\frac{5}{6}$ von dem des Ausgangsmaterials, d. h.

¹⁾ Gabriel. Diese Berichte XV, 836.

²⁾ Ibid. 840.

60 pCt. der theoretischen Ausbeute beträgt. Die Substanz löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig, schwach in Chloroform und Benzol, spurenweise in Aether, nicht merklich in Schwefelkohlenstoff.

Der Bromgehalt deutet auf die Formel $C_{10}H_8N_3O_3Br$:

	Berechnet für $C_{10}H_8N_3O_3Br$	Gefunden
Br	26.85	27.01 pCt.

zeigt also, dass die neue Verbindung, wie auch aus späteren Versuchen ersichtlich, als

p-Acetamido-*m*-brom-*m*-nitrobenzylcyanid,



angesehen werden muss.

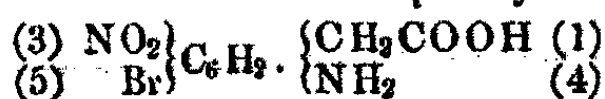
Will man das vorliegende Cyanid in die entsprechende Säure überführen, so kocht man es mit etwa 50 Theilen Salzsäure; dabei tritt zunächst Lösung ein, dann aber scheidet sich bereits während des Kochens ein Haufwerk orangegelber Nadeln aus. Nach 20 Minuten ist die Umsetzung vollendet, man giesst den Krystallbrei in kaltes Wasser, wodurch die Abscheidung vermehrt und beschleunigt wird, filtrirt und krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol um; es bilden sich schön goldgelbe, lange, glänzende Nadeln, welche bei 191—192° schmelzen und schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol löslich sind, von Aether und Eisessig ziemlich leicht, von Chloroform und Benzol nur wenig, von Schwefelkohlenstoff nicht merklich aufgenommen werden.

Den Analysen zufolge

	Berechnet für $C_8H_7N_3O_4Br$	Gefunden
C	34.91	35.25 pCt.
H	2.55	2.74 »
N	10.18	10.66 »
Br	29.09	29.20 »

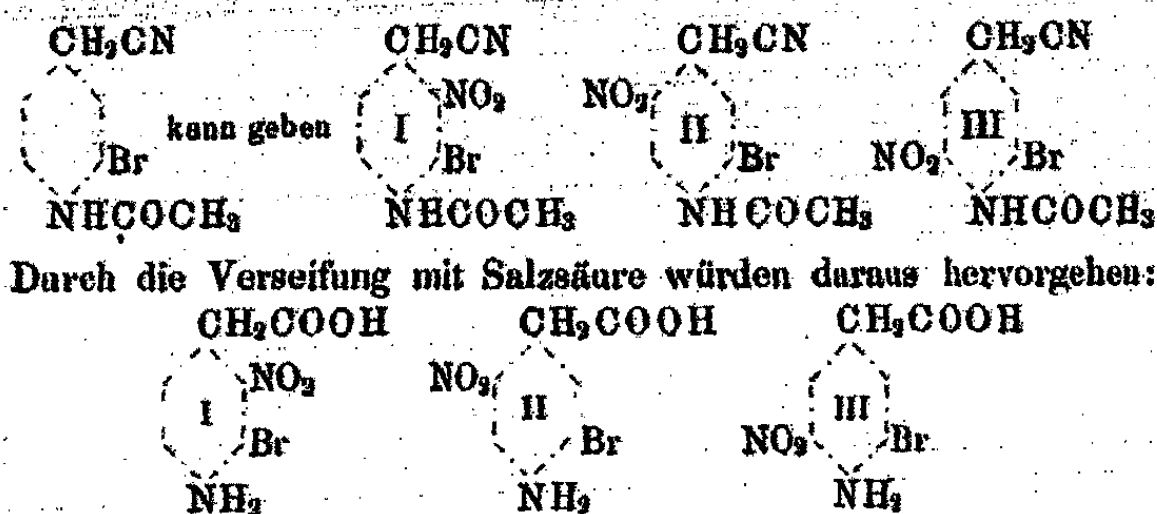
liegt mithin

p-Amido-*m*-nitro-*m*-bromphenylelessigsäure,



vor.

Da wir von einem Bromacetamidobenzylcyanid bekannter Constitution ausgegangen sind, bleibt uns nur noch übrig, die bisher ohne weitere Erklärung angegebene Stellung der neu eingeführten Nitrogruppe am Benzolkerne zu beweisen. Der Theorie nach können aus einem *p*-Acetamido-*m*-brombenzylcyanid drei verschiedene Mononitro-derivate entstehen, wie aus folgendem Schema ersichtlich:



Reduciren wir die Nitrogruppe in einem der letzteren drei Körper zur Amidogruppe, so werden, wenn die Säure die Constitution I oder II besitzt, innere Anhydride, Bromamidooxindole,



entstehen, indem aus der Amidogruppe und der Kohlenstoffseitenkette, weil beide zu einander in Orthostellung sich befinden, die Elemente des Wassers austreten. Besitzt die Bromnitroamidosäure dagegen die Constitution III, so wird, da $\text{NH}_2 : \text{CH}_2\text{COOH} = 1 : 3$, bei der Reduktion keine Anhydridbildung eintreten, vielmehr eine Diamidobromphenylelessigsäure resultiren; der Versuch hat für die letztere Eventualität entschieden.

Die Reduktion der Nitrosäure vollzieht sich ohne Schwierigkeit, wenn man die Substanz nach und nach in ein heisses Gemisch von Zinn und Salzsäure einträgt. Die gelbe Färbung der Lösung verschwindet sehr bald, man verdünnt alsdann die Flüssigkeit und entzimmt sie mit Schwefelwasserstoff. Das vom Schwefelzinn entfallene, wasserhelle Filtrat darf nicht eingedampft werden, weil es sich sonst unter Zersetzung immer dunkler färbt; man fügt vielmehr, ohne den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Kochen zu verjagen, Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion hinzu, filtrirt die meist entstehende, geringe Fällung von Schwefeleisen ab, und übersättigt schwach mit Essigsäure. Es scheidet sich, besonders durch Reiben mit einem Glasstab ein farbloses Krystallpulver ab, welches aus siedendem Wasser in langen, zu Gruppen vereinten, farblosen, oder schwach bräunlichen Nadeln anschiesst. Dieselben färben sich bei etwa 190° dunkel und schmelzen bei $195\text{--}200^\circ$ unter Aufschäumen zu einer schwarzen, lackartigen Masse zusammen. Von Mineralsäuren und Alkalien wird die Substanz schnell gelöst, wie es von einer

p-*m*-Diamido-*m*-bromphenylelessigsäure,



zu erwarten ist. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte überdies die Zusammensetzung:

Ber. f. $C_8H_8N_2BrO_2$	Gefunden
N 11.43	11.76 pCt.

Es ist somit dargethan, dass die in das *m*-Brom-*p*-acetamidobenzylcyanid eintretende Nitrogruppe sich in die zweite noch freie Orthostellung zum Acetamidrest lagert, und mithin dieselbe Stelle einnimmt, wie wenn man die nämliche Gruppe in *p*-Acetamidobenzylcyanid einführt; denn in letzterem Fall war *m*-Nitro-*p*-Acetamidobenzylcyanid¹⁾ erhalten worden, welches sich in *m*-Nitro-*p*-amidophenylelessigsäure (Schmp. 143.5—144.5°) umwandeln liess. Der Beweis, dass *m*-Nitro- und nicht etwa *o*-Nitro-*p*-amidophenylelessigsäure entstanden, lag nun darin, dass letztere, die bereits früher²⁾ dargestellt worden, sich durch Schmelzpunkt (184—186°) und ausserdem durch stärkere Basicität von jener unterschied.

Allein es schien wünschenswerth, zu prüfen, ob sich auch die Reduktionsprodukte der beiden Amidonitrosäuren in der von der Theorie vorgeschriebenen Weise von einander unterscheiden würden; dass nun die *o*-Nitro-*p*-amidosäure bei der Reduktion ein *p*-Amidooxindol, $(4) NH_2 \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_2 CO \\ NH \end{array} \right. \rightarrow \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array}$ liefert, zeigen ältere Versuche³⁾; die *m*-Nitro-*p*-amidosäure dagegen sollte ohne Abspaltung der Elemente des Wassers eine Diamidosäure liefern; dies ist, wie aus folgendem hervorgeht, in der That der Fall.

Bringt man *m*-Nitro-*p*-amidophenylsäure (Schmp. 143.5—4.5°) mit Zinngranalien, die mit concentrirter, heisser Salzsäure überschichtet sind, in Berührung, so entfärbt sich die entstehende, gelbe Lösung nach kurzer Zeit. Man entzimmt sie mittelst Schwefelwasserstoffs, filtrirt, dampft ein und behält eine Salzmasse zurück, welche in Wasser gelöst und mit Natronlauge schwach übersättigt wird. Das dabei ausfallende Harz entfernt man und säuert das Filtrat mit Essigsäure an; es scheiden sich beim Reiben der Gefässwände körnig krystallinische Massen aus, welche in siedendem Wasser gelöst, mit etwas Thierkohle und einigen Tropfen Essigsäure versetzt und gekocht, beim Erkalten der Lösung in kurzen, kompakten, harten, flächenreichen Krystallen anschliessen, welche schwach bräunlich gefärbt und glasglänzend sind, aber durch Trocknen bei 100° trübe und undurchsichtig werden, indem sie 1 Molekül Krystallwasser entlassen:

Ber. f. $C_8H_{10}N_2O_2 + H_2O$	Gefunden
H ₂ O 9.78	9.58 pCt.

Die Substanz löst sich leicht in Mineralsäuren und Alkalien.

¹⁾ Diese Berichte XV, 836.

²⁾ Diese Berichte XIV, 824.

³⁾ Ibid. XIV, 824.

Sie gab bei der Analyse:

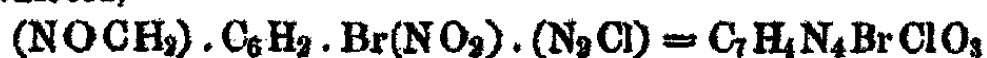
	Berechnet	Gefunden
C	57.82	57.90 pCt.
H	6.02	6.51 *

Den berechneten Zahlen liegt die Formel $C_8H_{10}N_2O_2$ zu Grunde, d. h. es ist



entstanden. Sie wird schwer selbst von heissem Alkohol, nicht aber von Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol aufgenommen.

Die im vorangehenden beschriebene, bei $191-192^\circ$ schmelzende Amidobromnitrophenyllessigsäure, deren Constitution nunmehr als sicher nachgewiesen betrachtet werden kann, wurde in analoger Weise, wie dies früher mit der *o*- und *m*-Nitro-*p*-amidosäure geschehen, der Einwirkung des Amylnitrits ausgesetzt. Zu dem Ende löst man 1 Theil der Säure in 12 Theilen Alkohol, 12 Theilen Aether und fügt 4 Theile Amylnitrit hinzu; darnach werden 12 Theile concentrirter Salzsäure beigemischt, wodurch die Lösung eine rothbraune Färbung annimmt; nach kurzer Zeit erfüllt sich die (vorthellhaft in kaltes Wasser eingestellte) Flüssigkeit mit goldglänzenden Flittern, während sie unter heftiger Kohlensäureentwicklung aufschäumt. Die Krystalle werden nach Verlauf einer halben Stunde abfiltrirt, mit Aetheralkohol ausgewaschen und bei milder Wärme ($40-50^\circ$) getrocknet; ihre Menge beträgt 85—95 pCt. der angewandten Amidosäure. Die neue Substanz ist völlig wasserlöslich mit gelblicher Farbe, explodirt heftig beim Erhitzen auf dem Platinblech, entwickelt, mit Alkohol gekocht, Stickstoff, ist also eine Diazoverbindung. Die bei ihrer Bildung beobachtete Kohlensäureabgabe machte es sehr wahrscheinlich, dass wiederum eine Nitrosodiazoverbindung, also Nitrosomethyl-*m*-nitro-*m*-brom-*p*-diazobenzolchlorid,



vorliege.

Allein wie ein Blick auf die nachstehenden analytischen Zahlen zeigt, trifft diese Voraussetzung nicht zu:

	Erhalten:							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	30.77	—	—	—	—	—	—	—
H	1.78	—	—	—	—	—	—	—
N	—	16.55	—	10.47 ¹⁾	10.06 ¹⁾	17.15	—	—
Br	—	—	11.70	—	—	—	14.09	11.02
Cl	—	—	27.65	—	—	—	23.56	29.32
O	—	—	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Der durch Kochen mit Alkohol abgespaltene Stickstoff.

Berechnet für $C_7H_4N_4BrClO_6$

C	27.32	— pCt.
H	1.30	— „
N	18.21	9.10 ¹⁾ „
Br	26.02	— „
Cl	11.54	— „
O	15.61	— „

Hierzu ist zu bemerken, dass die Analysen 1—3 mit Substanz einer Darstellung, die übrigen Analysen mit verschiedenen Präparaten angestellt wurden.

Das Mengenverhältniss des mit Alkohol abspaltbaren zu dem Gesamtstickstoff stellt sich auf etwa 2:3, während die Formel 2:4 erfordert; es scheint demnach neben der Diazogruppe nur noch ein Stickstoffatom im Molekül vorhanden zu sein. Im übrigen lässt sich keine einfache Formel für das Produkt aufstellen, vielmehr geht auch aus den unter einander abweichenden Brom- und Chlorbestimmungen, die kein einfaches Atomverhältniss zwischen Cl und Br erkennen lassen, mit Sicherheit hervor, dass ein wechselndes Gemisch verschiedener Substanzen entsteht; dass sich unter denselben jedoch zweifellos Nitrosodiazoverbindungen, und zwar mehrere, vorfinden, ergibt sich mit Evidenz aus den mit Alkohol erzielbaren Spaltungsprodukten ²⁾.

Die Zerlegung des Diazokörpers mit der etwa 20fachen Menge Alkohol gab, trotzdem man sie unter nur gelinder Erwärmung verlaufen liess, nach dem Verdunsten des Alkohols ein dunkelbraun gefärbtes, erst nach und nach krystallinisch erstarrendes Oel, welches nur theilweise in Natronlauge löslich war. Es erscheint vortheilhafter, die alkoholische Lösung in viel Wasser einzugiessen; die dabei entstandene, bräunliche Emulsion verwandelt sich nach Verlauf von 24 Stunden in bräunliche, mit Oel durchtränkte Nadeln.

Um eine Scheidung und Reinigung der alkalilöslichen und -unlöslichen Bestandtheile herbeizuführen, wurde die braune, krystallinische Masse mit dünner Natronlauge übergossen und Wasserdampf hindurchgeleitet. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigten sich nicht unbeträchtliche Mengen eines Oels, welches theilweis bereits im Kühler zu farblosen, krystallinischen, in Alkali unlöslichen Massen (M) erstarrte; von ihnen wird weiter unten die Rede sein. Als mit dem Wasser nichts mehr überging, wurde die nur wenig gefärbte, im Destillirkolben verbliebene Flüssigkeit von schwarzen, theerigen Massen abfiltrirt und

¹⁾ Der durch Kochen mit Alkohol abgespaltene Stickstoff.

²⁾ Da die Diazoverbindung keine constante Zusammensetzung zeigte, können auch die daraus entstehenden Zersetzungsproducte nicht immer die gleiche Zusammensetzung und die Schmelzpunkte, wie sie weiter unten angegeben sind, aufweisen.



darauf mit Salzsäure versetzt, wodurch eine mehr oder weniger gefärbte, krystallinisch-flockige Fällung entstand. Selbige wurde nach einiger Zeit abfiltrirt, ausgewaschen und dann mit Wasser unter Einleitung eines Dampfstromes gekocht: im absteigenden Kühler verdichteten sich dabei farblose, verfilzte, in Natronlauge lösliche Nadeln¹⁾, deren Schmelzpunkt bei 108—109° lag und welche theilweise schon vor dem Schmelzen sublimirten. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

Wie aus den nachstehenden Analysen ersichtlich, und zwar besonders aus den Halogenbestimmungen, die kein einfaches Atomverhältniss zwischen Brom und Chlor andeuten, liegt in der bei 108 bis 109° schmelzenden Substanz ein Gemisch von Körpern der Formel $C_7H_5NX_3O$ vor, in welcher $X = Cl_2$ oder $= Br_2$ oder $= BrCl$ sein kann:

	Gefunden		Abgerundet	
	in Prozenten	in Atomen		
C	42.33	3.527	3.5	7
H	2.67	2.670	2.5	5
N	7.37	0.526	0.5	1
Br	9.68	0.121	0.988	2
Cl	30.79	0.867		
O	7.16	0.447	0.5	1

Das Mischungsverhältniss der in Frage kommenden Substanzen ergibt sich aus folgender Uebersicht:

	A	$C_7H_5Br_2O$	B	$C_7H_5NCl_2O$	C	$C_7H_5NBrClO$
C	84	30.11	84	44.21	84	35.82
H	5	1.79	5	2.63	5	2.13
N	14	5.02	14	7.37	14	5.97
Br . . .	160	57.35	—	—	80	34.12
Cl . . .	—	—	71	37.37	35.5	15.14
O	16	5.73	16	8.42	16	6.82
	279	100.00	190	100.00	234.5	100.00

¹⁾ Die zuerst übergehenden Antheile sind alkalionlöslich und mit den als (M) bezeichneten Substanzen identisch.

Gefunden	Berechnet für Gemisch von 1 Theil A mit 4.881 Theilen B
C . . . 42.33	41.82 pCt.
H . . . 2.67	2.49 »
N . . . 7.37	6.97 »
Br . . 9.68	9.75 »
Cl . . . 30.79	31.02 »
O . . . 7.16	7.96 »
100.00	100.01

Nimmt man nämlich an, dass das Gemisch nur aus 2 Körpern besteht, so ist die Combination **A C** ausgeschlossen, wie man aus dem gefundenen Kohlenstoffgehalt ersieht, es bleiben also nur die Combinationen **A B** und **B C**. Die in der letzten Columne enthaltenen Zahlen zeigen, dass man mit dem Versuch befriedigend übereinstimmende Werthe erhält, wenn man ein Gemisch von 1 Theil **A** mit 4.881 Theilen **B** berechnet¹⁾, d. h. in Molekülen ausgedrückt: 1 Molekül **A** auf 7.168 Moleküle **B**; oder da für die Analyse 1 Molekül **A** + 1 Molekül **B** = 2 Moleküle **C**, kann man auch sagen, dass 2 Moleküle **C** auf 6.168 Moleküle **B** kommen. Selbstverständlich ist indess nicht ausgeschlossen, dass unsere Mischung alle 3 Körper gleichzeitig enthält. Wie dem aber auch sei, so ist doch ersichtlich, dass die Verbindung **B**, d. h., $C_7H_5NCl_2O$, überwiegt.

Es fragt sich nun, wie man die Verbindungen aufzufassen habe.

Die Unlöslichkeit in Ammoniak, die Löslichkeit in fixen Alkalien deutet bereits darauf hin, dass wir es mit Nitrosomethylverbindungen nach Art der früher beschriebenen zu thun haben; in diesem Falle würde die Formel $C_6H_4X_2NO$ in $C_6H_5\overset{X_2}{\underset{CH_2NO}{|}}$ aufzulösen sein, und mithin Dihalogennitrosomethylbenzole vorliegen. Nun sind die früher dargestellten Nitrosomethylderivate durch die leichte Ueberführbarkeit der CH_2NO -Gruppe in den Complex COH charakterisirt; wir sahen z. B. aus *o*- resp. *m*-Nitrosomethylnitrobenzol *o*- resp. *m*-Nitrobenzaldehyd entstehen; ja, schon bei der Gewinnung der Nitrosomethylverbindungen aus den bezüglichen Diazoverbindungen treten durch

¹⁾ Der Berechnung wurde die Halogenbestimmung zu Grunde gelegt und dabei ergibt sich die Zahl 4.881 = x aus folgender Proportion: 57.35 : 37.37 x = 9.68 : 30.79. Ähnlich sind die weiter unten besprochenen Mischungen berechnet.

sekundäre Reaktion die entsprechenden Aldehyde auf¹⁾. Es lag also nahe, anzunehmen, dass die neben den Dihalogennitrosomethylbenzolen entstandenen, krystallinischen, in Alkali unlöslichen Massen M (siehe oben) aus Dihalogenbenzaldehyden bestehen würden: eine Voraussetzung, die durch das Experiment Bestätigung fand.

Die gedachten Krystallmassen M wurden zunächst zur Reinigung aus einem Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Wasser umkrystallisiert und dabei in breiten, flachen, in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 65—65.5° erhalten.

Die nachstehende Tabelle, welche nach Maassgabe der bei dem Gemisch der Nitrosomethylverbindungen gegebenen, zusammengestellt ist, zeigt, dass wiederum ein Gemisch und zwar von Dihalogenbenzaldehyden vorliegt:

	A	$C_7H_4Br_2O$	B	$C_7H_4Cl_2O$	C	C_7H_4BrClO
C	84	31.81	84	48.00	84	38.27
H	4	1.52	4	2.29	4	1.83
Br	160	60.61	—	—	80	36.45
Cl	—	—	71	40.57	35.5	16.17
O	16	6.08	16	9.14	16	7.28
	264	100.00	175	100.00	219.5	100.00

Gefunden	Berechnet für Gemisch von 1 Theil A mit 4.274 Theilen B
C . . . 45.85; 44.84	44.94
H . . . 2.32; 2.35	2.14
Br . . 11.51	11.49
Cl . . 32.93	32.88
O . . . 7.88	8.56
100.00	100.01

In Molekülen ausgedrückt sind mithin, wenn das Gemisch 2 Componenten enthält, 1 Molekül A auf 6.448 Moleküle B oder 2 Moleküle C auf 5.448 Moleküle B, oder endlich ein Gemisch von

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2334. Anmkg.

allen dreien vorhanden. In dem Aldehydgemisch herrscht also wiederum die Dichlorverbindung vor; auch die Dampfdichtebestimmung — im Diphenylamindampf ergab sie sich zu 6.31 — nähert sich am meisten dem für Dichlorbenzaldehyd berechneten Werth 6.06, während A und C 9.14 und 7.42 erfordern.

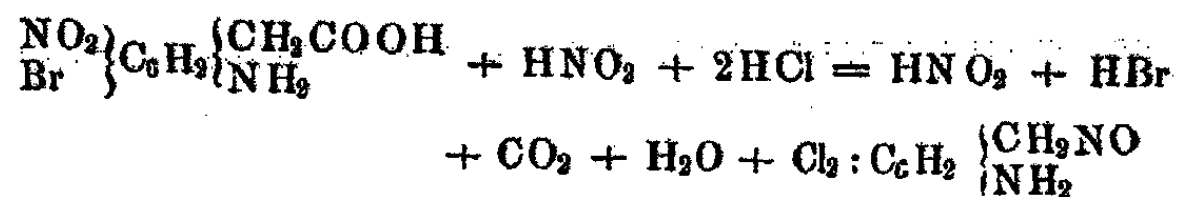
Eine Bestätigung dafür, dass wir ein Gemisch von Aldehyden unter den Händen hatten, zeigte sich in der Umwandelbarkeit desselben in ein Gemisch von Dihalogenzimmtsäuren, $C_9H_6X_2O_2$, nach der Perkin'schen Reaktion. Erhält man nämlich 2 g des Aldehydgemisches mit 14 g Acetanhydrid und 2 g Natriumacetat $1\frac{1}{2}$ Stunden im Sieden, löst dann das Reaktionsgemisch in siedendem Wasser, übersättigt es mit Soda und bläst den unveränderten Aldehyd mit Wasserdampf ab, so erhält man nach der Filtration des Kolbeninhalts eine Lösung, welche auf Säurezusatz eine krystallinische Säure abscheidet. Letztere krystallisirt aus Eisessig in bei $170-171^\circ$ schmelzenden Aggregaten.

	A	$C_9H_6Br_2O_2$	B	$C_9H_6Cl_2O_2$	C	$C_9H_6BrClO_2$
C	108	35.29	108	49.77	108	41.30
H	6	1.96	6	2.77	6	2.29
Br	160	52.29	—	—	80	30.59
Cl	—	—	71	32.72	35.5	13.58
O	32	10.46	32	14.74	32	12.24
	306	100.00	217	100.00	261.5	100.00

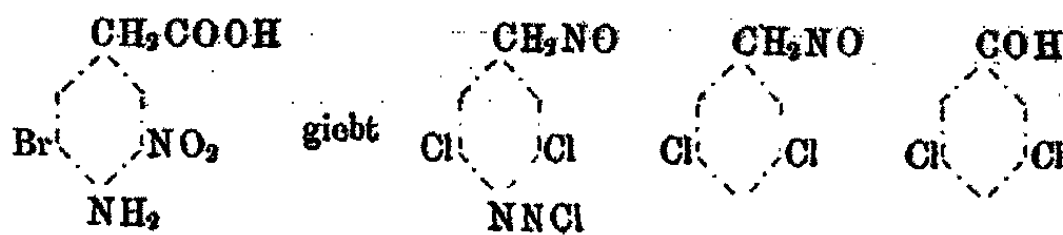
Gefunden	Berechnet für Gemisch von 1 Theil A mit 6.128 Theilen B
C . . . 47.96	47.75
H . . . 3.20	2.66
Br . . . 7.16	7.29
Cl . . . 27.66	23.16
O . . . 14.02	14.14
100.00	100.00

Der Analyse zufolge sind also auf 1 Molekül **A** 8.702 Moleküle **B** oder auf 2 Moleküle **C** 7.702 Moleküle **B** oder endlich ein Gemisch aller drei Körper vorhanden, unter denen wie oben die Dichlorverbindung, d. h. in diesem Fall Dichlorzimmtsäure, prävaliert. —

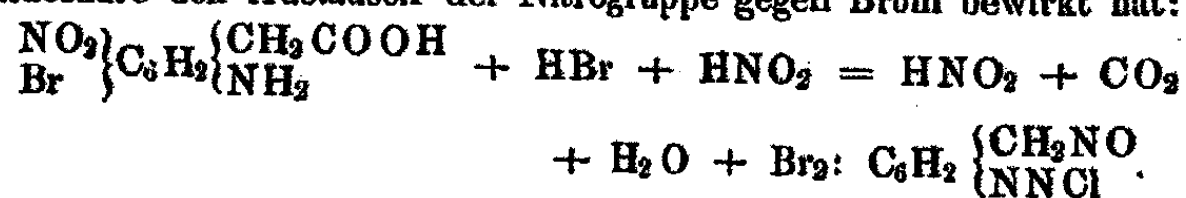
Es erübrigt bezüglich Entstehung und Constitution der Dihalogen-nitrosomethylbenzole resp. ihrer Derivate einige Worte hinzuzufügen. Wenn, wie wir gesehen, die aus Bromnitroamidophenyllessigsäure durch Amylnitrit u. s. w. entstehende Diazoverbindung im Wesentlichen Nitrosomethyldichlorbenzol liefert, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass in der Mischung der Diazokörper die Verbindung Nitrosomethyldichlordiazobenzolchlorid, $(\text{CH}_2\text{NO})(\text{Cl}_2)(\text{N}_2\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_2$, enthalten gewesen sei. Die Bildung dieser Verbindung lässt sich durch folgendes Schema geben:



oder mit Worten: während eine Nitrosodiazoverbindung nach Art der früher beschriebenen entstand, sind gleichzeitig die beiden Substituenten am Benzolring: NO_2 und Br abgespalten und durch Cl ersetzt worden. Trifft diese Voraussetzung zu, so werden die aus der Diazoverbindung resultierenden Dihalogenprodukte symmetrische Constitution besitzen, da sich sowohl NO_2 wie Br in Metastellung zur Kohlenstoffseitenkette befinden:



Findet sich in dem Gemisch der Dihalogennitrosoverbindungen neben dem Dichlorsubstitutionsprodukt (**B**) noch die Chlorbromverbindung (**C**), so wird ihre Bildung aus der Amidonitrobromphenyllessigsäure ebenfalls nach Maassgabe der vorstehenden Gleichung erfolgt sein mit dem alleinigen Unterschiede, dass das Bromatom seine Stelle behielt. Will man endlich die Entstehung des Dibromsubstitutionsproduktes (**A**) aus der Amidobromnitrosäure verstehen, so braucht man nur anzunehmen, dass die in der vorangehenden Gleichung als Zersetzungsprodukt figurierende Bromwasserstoffsäure in einem aliquoten Theil der Bromnitroamidosäure den Austausch der Nitrogruppe gegen Brom bewirkt hat:



405. S. Gabriel: Ueber *o*-Amidobenzaldehyd.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXII.]

(Eingegangen am 15. August.)

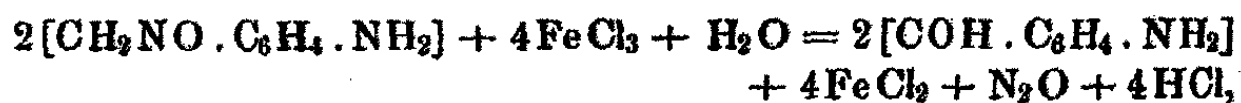
Vor einiger Zeit habe ich gemeinsam mit R. Meyer ¹⁾ dargethan, dass sich das aus der Dinitrophenylessigsäure erhältliche Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol $\text{NOCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ durch Oxydationsmittel, z. B. Eisenoxydsalz, glatt in Stickoxydul und *o*-Nitrobenzaldehyd nach folgender Gleichung zerlegt:



In einer späteren Arbeit ²⁾ ist gezeigt worden, dass die entsprechende Metaverbindung in analoger Weise zerfällt und auch in meiner vorangehenden Abhandlung (No. 404) finden sich ähnliche Umsetzungen von Nitrosokörpern angegeben.

Dies, wie es mithin scheint, allgemeine Verhalten der Nitrosomethylverbindungen forderte dazu auf, das Reduktionsprodukt der eingangs erwähnten Nitrosoverbindung, das ist das Nitrosomethyl-*o*-amidobenzol, $\text{CH}_2\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ (Schmp. 132—133° ³⁾), der Oxydation zu unterwerfen; bei analogem Verlauf der Einwirkung sollte *o*-Amidobenzaldehyd entstehen, der aus verschiedenen Gründen Interesse erregt, und dessen Darstellung bereits früher auf anderem Wege versucht wurde ⁴⁾ respective versucht wird ⁵⁾.

Da eine weitere Zersetzung des eventuell entstehenden *o*-Amidobenzaldehyds durch überschüssiges Oxydationsmittel zu befürchten war, so wurde die berechnete, oder noch besser eine etwas geringere Menge Oxydationsmittel, als es die angewandte Substanz erforderte, in Reaktion gebracht. Als Oxydationsmittel fungirte eine saure Eisenchloridlösung (1 g Eisen im Liter enthaltend), welche nach folgendem Schema wirken sollte:



d. h. auf 1 Molekül des Amidokörpers = 136 berechnen sich 2 Atome Eisen = 112. Die Operation verläuft wie folgt:

In einem geräumigen, mit absteigendem Kühler verbundenen Kolben wurden 1.5 g Nitrosomethyl-*o*-amidobenzol mit verdünnter, warmer Salzsäure gelöst und dann etwa 1200 (statt der berechneten 1235) ccm der obigen Eisenlösung zugegeben. Die Flüssigkeit nimmt beim Er-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2334 ff.

²⁾ Diese Berichte XV, 328.

³⁾ Ibid. XIV, 2338 f.

⁴⁾ Rudolph, diese Berichte XIII, 310.

⁵⁾ Friedländer und Henriques, diese Berichte XIV, 2301.

wärmen bald eine bräunliche Färbung an und schäumt auf, ehe sie in's Kochen geräth, (wahrscheinlich durch Entwicklung von Stickoxydul). Mit den Wasserdämpfen gehen dabei geringe Mengen einer scharf schmeckenden, öligen Materie über, welche dem Geruch und den Reaktionen zufolge (das Destillat wird mit Natronlauge gelb, mit Eisenchloridlösung tiefviolett gefärbt) als Salicylaldehyd anzusprechen ist. Wenn die aus dem Kühler kommenden Wassertropfen völlig geruch- und geschmacklos sind, macht man den Inhalt des Destillirkolbens mit Natronlauge schwach alkalisch, wobei ein schwarzer Niederschlag von Eisenoxydul resp. -oxyduloxyd — ein Zeichen der stattgefundenen Oxydation — ausfällt. Bringt man den Kolbeninhalt nunmehr von neuem in's Sieden, so geht ein gelb gefärbtes, völlig klares, eigenthümlich riechendes Destillat über; so lange die Färbung bemerkbar, setzt man die Destillation fort und muss zu diesem Zweck fast die ganze Flüssigkeit übertreiben.

Die gesammelten Destillate werden mit Aether ausgeschüttelt und verlieren dabei ihre Farbe; der Aetherextract hinterlässt auf dem Wasserbade ein schwachgelbes, klares, scharfriechendes Oel, welches nach dem Erkalten zu harten, strahligen Krystallsternen erstarrt (0.5 g). Die Substanz besitzt einen Geruch ähnlich demjenigen, den man häufig beim Arbeiten mit Indigo und bei der Reduktion von *o*-Nitrozimmtsäure (zur Amidosäure mittelst Eisenvitriols) bemerkt; sie schmilzt bereits in der Handwärme und erstarrt dann wieder krystallinisch. Wenn man den Körper aber schnell über der Flamme erhitzt, so verwandelt er sich unter Schäumen in eine gelbe, geruchlose, glasartig spröde Masse. Im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, verflüchtigt er sich theilweise, indem sich die Gefässe, auf oder unter denen er liegt, mit einem weissen, anscheinend krystallinischen Anflug überziehen; der andere, grössere Theil geht in eine gelbe, selbst bei 100° nicht mehr schmelzende Materie über, ist dann selbst bei 100° völlig geruchlos, löst sich aber wie zuvor in Aether und Alkohol und bleibt nach dessen Verdunstung als amorphe, harte Masse zurück.

Durch Erhitzen mit Salzsäure wird die Substanz nicht gelöst, sondern in ein rothgelbes Harz verwandelt.

Die nachstehenden Analysen sind mit dem Material einer und derselben Darstellung ausgeführt, doch hatte es für Analyse No. I. 48, für Analyse No. II. 72 Stunden über Schwefelsäure gestanden.

	Gefunden		Ber. f. C_7H_7NO
	I.	II.	
C	70.05	—	69.42 pCt.
H	6.06	—	5.79 »
N	—	12.06	11.57 »

Die berechneten Zahlen entsprechen dem Amidobenzaldehyd.

Die Annahme, dass in dem mit Wasserdampf abgeblasenen Körper von vornherein ein Gemisch von leicht- und von schwerflüchtigen Körpern vorliege, ist ausgeschlossen, weil auch die letzten Destillate für sich mit Aether ausgeschüttelt, dasselbe anfänglich leicht krystallisirende Oel ergeben, während der schwerer flüchtige, d. h. der das amorphe, gelbe Glas liefernde in den letzten Destillaten sich hätte anreichern müssen, wenn das Gemisch bereits im Destillirkolben vorhanden gewesen wäre.

Die Beobachtung ferner, dass der gelbe, amorphe Körper sich weder mit reinem noch mit alkalisch gemachtem Wasser destilliren lässt, zeigt, dass er ein Umwandlungsproduct der ursprünglichen, mit Wasserdampf flüchtigen, niedrig schmelzenden Substanz ist. Auch die oben erwähnten Anflüge auf den Gefässen, die von spontan verflüchtigter Substanz herrühren und krystallinisches Aussehen besitzen, sind geruchlos und schwer schmelzbar, haben also dieselbe Veränderung wie die Hauptmenge erlitten.

406. O. Rhousopoulos: Ueber einige Chinolinderivate.

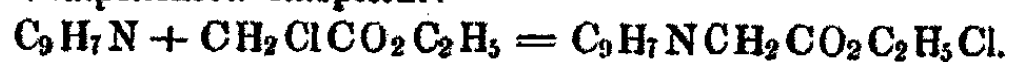
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXXXIII.]

(Eingegangen am 15. August.)

I. Chinolin auf Aethylmonochloracetat.

a) Chlorhydrat des Chinolinglycocolläthyläthers, $C_{13}H_{14}NO_2Cl$.

Lässt man Aethylmonochloracetat auf Chinolin einwirken, so entsteht ein Chlorid, dessen Zusammensetzung dem Additionsproducte der beiden Componenten entspricht:



Am besten wird diese Verbindung in der Weise erhalten, dass man die beiden Körper zu gleichen Molecülen, oder besser zu gleichen Gewichtstheilen, so dass ein kleiner Ueberschuss von Aethylchloracetat vorhanden ist, zusammenbringt, die Mischung tüchtig schüttelt und stehen lässt. Nach 12 Stunden entsteht eine prächtige Krystallisation; man giesst die rothbraune Mutterlauge, welche beim Stehen neue Krystallmassen ausscheidet, ab und erhält die Krystalle durch Trocknen auf einer porösen Thonplatte fast rein und von hellgelber, wohl auch schwach röthlicher Farbe. Zur völligen Reinigung löst man sie in einer ganz kleinen Menge absoluten Alkohols und fügt grössere Mengen absoluten Aethers hinzu. Die Flüssigkeit trübt sich und scheidet nach

einiger Zeit weisse, sternförmig gruppirte, den Gefässwänden anhaftende Nadeln ab. Sie sind ungemein leicht löslich in warmem und kaltem Wasser, so dass ein Tropfen Wasser ein Gramm der Substanz in Lösung bringen kann; auch Alkohol löst sie noch ziemlich leicht, in Aether dagegen ist sie unlöslich; hieraus folgt, dass man nur wasserfreie Agentien zur Reinigung benutzen muss. Setzt man dem ursprünglichen Gemische absoluten Aethyläther hinzu, so bekommt man sehr reine Substanz, aber nur geringe Ausbeuten, während Alkoholzusatz keine Krystallisation hervorruft.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{14}NO_2Cl$
C	62.32	62.02 pCt.
H	6.00	5.56 »

Das Platinsalz, welches auf Zusatz von Platinechlorid zu der wässrigen Lösung des Salzes als hellgelbes, flockiges Pulver ausfällt und durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Wasser in kleinen, dünnen, zu Bündeln und Kreuzen vereinigten Nadeln erhalten werden kann, gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II. (Umkryst.)	für $(C_{13}H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4$
Pt	22.95	23.16	23.2 pCt.

Durch langsame Krystallisation können auch dicke, goldgelbe Krystalle erhalten werden.

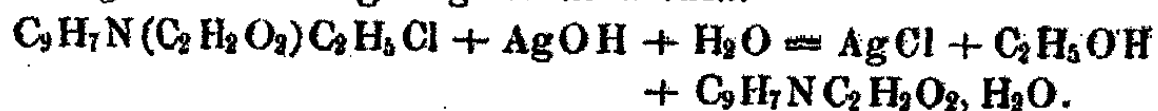
b) Betaïn des Chinolins, $C_{11}H_9NO_2 \cdot H_2O$.

Zur wässrigen Lösung des beschriebenen Chlorhydrats wird so viel frisch gefälltes Silberoxyd hinzugefügt, als zur Bindung des Chlors nöthig. Man schüttelt und erwärmt gelinde, filtrirt das gebildete Chlorsilber ab und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne, wobei sich noch etwas Chlorsilber ausscheidet. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol gelöst, das Chlorsilber abfiltrirt und der Weingeist abdestillirt, wobei eine ausserordentlich schön krystallisirende Base restirt, welche aus Alkohol in kurzen, dicken, zu compacten Massen vereinten Krystallen anschiesst. In Lösung reagirt die Substanz nicht alkalisch, beginnt bei etwa 168° sich unter Schwärzung zu zersetzen, schmilzt bei 171° (uncorrigirt) und bläht sich endlich zu einer dunkelvioletten Masse auf. Beim Erwärmen auf 100° verlieren die Krystalle ein Molecül Wasser.

Die Analyse, welche wegen der Schwerverbrennbarkeit der Substanz und der Abscheidung von Kohle an den Wandungen der Röhre einen kleinen Verlust an Kohlenstoff zeigte, führte zu folgenden Daten:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_9NO_2(H_2O)$
H ₂ O	8.77	8.77 pCt.
C	69.47	70.5 »
H	5.04	4.8 »

Es ist also durch das Silberoxyd nicht die Base des Chlorids gebildet worden, welche einen Glycocolläther des Chinolins vorstellen könnte, sondern es ist, wie A. W. Hofmann¹⁾ auch bei den aus Triäthylamin und Triäthylphosphin gebildeten Basen constatirt hat, Alkohol neben Chlorsilber abgespalten worden; die resultirende Substanz ist das Betaïn des Chinolins mit einem Molecül Wasser, dessen Chlorid (resp. das Platinsalz) E. v. Gerichten²⁾ durch Erhitzen von Chinolin mit Monochloressigsäure und langes Stehen des gebildeten braunen Syrups erhielt. Die Einwirkung des Silberoxyds kann also durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Das Betaïn des Chinolins ist leicht löslich in warmem und kaltem Wasser, ebenso in Alkohol, woraus es sehr schön krystallisirt und unlöslich in Aether und daher durch diesen aus seinen Lösungen fällbar.

Wenn man Salzsäure zu der wässerigen Lösung der Base fügt und auf dem Wasserbade verdampft, so erhält man ein weisses Chlorid, welches in Wasser sehr leicht löslich, aus Alkohol in schönen, dicken, glänzenden Krystallgruppen anschiesst.

Die Lösung des Chlorides mit Platinchlorid versetzt giebt nicht sofort, sondern erst beim Eindampfen, orangefarbige, sternförmig gruppirte Nadeln des Platinsalzes. Es enthält Krystallwasser, welches wenigstens theilweise schon beim Stehen an trockner Luft entweicht, so dass die Krystallwasserbestimmung nicht genau sein konnte.

Die Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	24.48	24.8 pCt.

Zu den erwähnten Versuchen wurden mit gleichem Erfolge synthetisches und Theerchinolin angewandt.

Es bleibt noch zu constatiren, ob durch Anwendung von Natron statt Silberoxyd die Reaction auf dieselbe Weise verläuft, wenigstens schienen die Lösungsverhältnisse der durch Alkali abgeschiedenen nicht weiter untersuchten Base andere zu sein. Ferner ist festzustellen, ob die Einwirkung von Chinolin auf Aethylchloracetat in der Wärme dasselbe Product liefert; es wurden nämlich anfänglich Versuche an-

¹⁾ J.-B. f. 1862, 333.

²⁾ Diese Berichte XV, 1254.

gestellt, denselben Körper durch Erhitzen zu bekommen: digerirt man gleiche Molecüle Chinolin mit Aethylchloroacetat in zugeschmolzenem Rohre bei 100°, so findet man nach 5 bis 6 Stunden einen braunen Syrup, der keine Spur von Krystallen zeigt und noch grosse Mengen der unveränderten Substanzen enthält. Nach Erhitzen auf 150° öffnen sich die Röhren mit starkem Druck und der dickflüssige Rohrinhalt enthält Krystalle eingebettet.

Diese Reaction soll weiter studirt werden.

407. A. Ehrlich: Ueber *m*-Toluidin und einige Derivate desselben.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXXXIV.]

(Eingegangen am 15. August.)

Das *m*-Toluidin wurde im Jahre 1870 von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ dargestellt und zwar aus dem *m*-Nitrotoluol, welches aus *p*-Acettoluid bereitet war. Zehn Jahre später fand O. Widman²⁾ eine neue Darstellungsmethode von *m*-Toluidin auf. Aus Bittermandelöl gewonnener *m*-Nitrobenzaldehyd wurde mit Phosphorpentachlorid in *m*-Nitrobenzalchlorid übergeführt und dieses durch Reduktion in *m*-Toluidin verwandelt.

Ich hatte Gelegenheit, in letzter Zeit grössere Mengen von *m*-Toluidin darzustellen und bediente mich beider Methoden. Beobachtungen, die ich hierbei machte, veranlassten mich, einige Modificationen dieser Methoden vorzuschlagen, deren Veröffentlichung in diesen Blättern vielleicht von Interesse sein dürfte.

Was zunächst die Methode von Beilstein und Kuhlberg betrifft, so ging ich, wie Diese, vom *p*-Acettoluid aus, welches durch mehrstündiges Kochen der gleichen Mengen Eisessig und *p*-Toluidin bereitet war. Bei der Nitrirung dieses Körpers befolgte ich die von J. Cosack³⁾ vorgeschlagene, vortheilhafte Modification, welche darin besteht, die Auflösung in Eisessig mit der berechneten Menge Salpetersäure zu versetzen. Um die Acetgruppe abzuspalten, kocht man die Acetylverbindung kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure, giesst die Lösung in kaltes Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um.

Für die Eliminirung der Amidogruppe aus dem *m*-Nitro-*p*-toluidin hat Goldschmidt⁴⁾ ein Verfahren angegeben, welches dem von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 1; 156, 66.

²⁾ Diese Berichte XIII, 676.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1088.

⁴⁾ Diese Berichte XI, 1624.

Griess¹⁾ angegebenen insofern vorzuziehen ist, als die Ueberführung des salpetersauren *m*-Nitrotoluidins in salpetersaures, und später schwefelsaures Diazonitrotoluol erspart wird. Die Ausbeuten lassen jedoch, wegen der starken Harzbildung zu wünschen übrig; sie werden dagegen reichlicher, wenn man das Nitrotoluidin mit einer alkoholischen Lösung von Aethylnitrit geraume Zeit erhitzt. Zur Reduction des Nitrotoluols benutzt J. Cosack²⁾ Zinnchlorür und Salzsäure, weil bei Anwendung von Zinn und Salzsäure neben Toluidin noch gechlorte Basen sich bilden. Ich habe diese Wahrnehmung nicht gemacht und fand andererseits, dass nach Cosack's Verfahren die Reduction trotz stundenlangen Erhitzens keine vollständige ist.

Die zweite Darstellungsmethode von *m*-Toluidin nach O. Widman, welche den HHrn. Vienne und Steiner³⁾ nicht gelang, scheint mir, obgleich ich nicht so glatten Verlauf und so günstige Ausbeuten wie der Entdecker erzielte, dennoch der von Beilstein und Kuhlberg angegebenen durchaus nicht nachzustehen. Zur Darstellung von *m*-Toluidin nach O. Widmann bediente ich mich des käuflichen Bittermandelöls, nachdem ich mich überzeugt, dass man mit reinem Bittermandelöl keine wesentlich besseren Ausbeuten an Nitrobenzaldehyd erhält. Eine bedeutende Erleichterung bei der Darstellung von *m*-Toluidin aus dem Benzaldehyd gewährt das bequemere Nitrirungsverfahren von Paul Friedländer und R. Henriques⁴⁾. Während Widman zur Nitrirung eines Volumens Benzaldehyd 10 Volumen Schwefelsäure und 5 Volumen rauchende Salpetersäure anwendet, löste ich 110 g Salpeter in Schwefelsäure auf und führte in diese Lösung sehr langsam und vorsichtig 100 g Benzaldehyd ein. Die beste Ausbeute erhielt ich (95 pCt. aus Benzol und Ligroin umkrystallisirten Nitrobenzaldehyd), als ich die Temperatur auf höchstens 5° (Friedländer und Henriques geben als obere Grenze 30—35°) steigen liess. Das Chloriren habe ich in der von Widman vorgeschriebenen Weise vorgenommen. Zuweilen soll das Nitrobenzalchlorid einen andern Körper enthalten, der sich in Alkohol und Aether sehr schwer löst und daher erst durch Schütteln mit Aether und Filtration entfernt werden muss. Dies Nebenprodukt tritt nicht auf, wenn man reinen, krystallisirten *m*-Nitrobenzaldehyd in gepulvertem Zustande in Phosphorpentachlorid einträgt und die Reaktionsmasse kurze Zeit stehen lässt, bis sie erstarrt ist. Das Produkt wird alsdann durch gelindes Erwärmen gelöst, in Eiswasser gegossen und schleunigst abfiltrirt; das festgewordene Chlorid löst sich sehr leicht in Alkohol auf und krystallisirt in dünnen, farblosen, tafelförmigen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 47 u. 69.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1089.

³⁾ Bull. soc. chim. 35, 428—429.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 2802.

gen Blättern aus. Der Schmelzpunkt liegt, wie angegeben, bei 65°C. Die Hauptschwierigkeit bietet das Reduciren, welches, wie Widman in einer späteren Note angiebt¹⁾, oft Tage lang dauern kann. Die höchst langwierige Arbeit des allmählichen Eintragens von Zinkstaub habe ich dadurch vermieden, dass ich in die abgekühlte, mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung des Chlorids Zinkplatten einstellte und die Reduktion sich selber überliess. Bei diesem Verfahren erreicht man eine gleichmässige Wasserstoffentwicklung und vermeidet daher plötzliche Temperaturerhöhung. Das spätere Erwärmen der Lösung, um eine starke Wasserstoffentwicklung zu unterhalten, muss sehr langsam und mit grösster Vorsicht vorgenommen werden, damit nicht durch allzu starke Temperaturerhöhung die Ausbeute an Toluidin durch Bildung gechlorter Basen beeinträchtigt werde. Soll man zwischen den beiden Darstellungsmethoden für *m*-Toluidin eine Wahl treffen, so verdient für heisse Jahreszeiten die Widman'sche jedenfalls nicht den Vorzug.

m-Toluylglycocol. Das *m*-Toluylglycocol darzustellen versuchte bereits J. Cosack²⁾, und zwar erfolglos, auf dem von Paul J. Meyer³⁾, Schwebel⁴⁾ und Staats⁵⁾ für die Gewinnung des *p*-resp. *m*-Toluylglycocols eingeschlagenen Wege. Ich wiederholte den Versuch, indem ich 2 Moleküle *m*-Toluidin in ätherischer Lösung auf 1 Molekül Monochloressigsäure einwirken liess. Nach gelindem Erwärmen erstarrte die Masse unter Bildung von chloressigsauerm Toluidin; sie wurde mit Wasser so lange, bis sich deutlich Salzsäure nachweisen liess, erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich aus der grüngelblichen Lösung eine syrupartige Flüssigkeit aus, die zu einer festen Masse erstarrte. Da indess keine Krystalle zu erzielen waren, versetzte ich die erwärmte Lösung mit Kupfersulfat und erhielt das Kupfersalz des Glycocols. Dasselbe bildet grasgrüne, glänzende Schuppen, welchen die Formel $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu + 2H_2O$ zukommt.

	Theorie für $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu + 2H_2O$	Gefunden
Cu	14.85	14.81 pCt.
2H ₂ O	8.42	8.50 „

Noch bequemer bildet sich der Glycocoläther des *m*-Toluidins: 2 Moleküle *m*-Toluidin in ätherischer Lösung werden mit 1 Molekül Aethylchloracetat 15–20 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt das Produkt zu einer krystallinischen Masse. Sie wird in Alkohol gelöst und es fällt auf Zusatz von kaltem Wasser ein Oel aus, das sofort

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2583.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1091.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1158.

⁴⁾ Diese Berichte X, 2046.

⁵⁾ Diese Berichte XIII, 137.

krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser ausgewaschen und stellen, aus Alkohol umkrystallisirt, den *m*-Toluylglycocolläthyläther dar; er bildet flache, beiderseitig abgestumpfte (sechseckige) Platten, die bei 68° C. schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Salzsäure, dagegen sehr schwer in heissem Wasser lösen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Theorie für $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{NHC}_7\text{H}_7 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$		Gefunden
C	68.39	68.11 pCt.
H	7.77	8.04 »
N	7.25	7.43 »

Lässt man den *m*-Toluylglycocolläther in absolutem Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt, 24 Stunden stehen, so scheidet sich, wenn die Lösung langsam verdunstet, das Amid des Toluylglycocolls in zolllangen, speerförmigen Nadeln aus; es soll später genauer untersucht werden.

408. W. Roser: Zur Kenntniss der Xeronsäure und Pyrocinchonsäure.

[Aus dem chemischen Institute zu Marburg.]

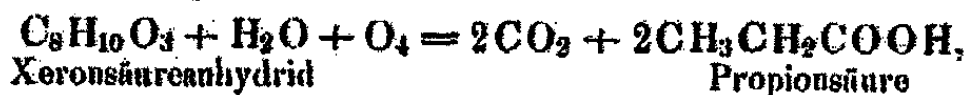
(Eingegangen am 15. August.)

In diesen Berichten XV, 1321 wies ich auf die Aehnlichkeit der Pyrocinchonsäure mit Xeronsäure hin und sprach die Ansicht aus, dass den beiden Verbindungen auch eine analoge Constitution zukomme. Das lactonähnliche Verhalten und die Bildung der Essigsäure bei der Oxydation der Pyrocinchonsäure machten für diese die Constitution einer Dimethylfumarsäure wahrscheinlich. In der Xeronsäure vermuthete ich dem entsprechend die Diäthylfumarsäure; »bei der Oxydation müsste die Xeronsäure dann 2 Moleküle Propionsäure liefern.«

Inzwischen war es mir möglich, den Oxydationsversuch auszuführen; 0.66 g xeronsaures Calcium (eine Calciumbestimmung ergab 17.83 pCt., berechnet 17.54 pCt.) wurden mit 2 g Kaliumbichromat und mit durch 3 Volume Wasser verdünnter Schwefelsäure in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Bald färbte sich die Flüssigkeit grün, es entwickelte sich Kohlensäure und es trat der Geruch nach einer Fettsäure auf. Nach zwei Stunden waren die Oeltropfen des Xeronsäureanhydrids vollkommen verschwunden; es wurde wiederholt mit Wasser auf ein kleines Volum abdestillirt und das Destillat nach der Neutralisation mit Calciumcarbonat eingedampft. Der Rückstand bestand aus 0.43 g eines leicht

löslichen Calciumsalzes. Durch Umsetzung mit Silbersalpeter wurde ein Silbersalz erhalten, welches 60.57 pCt. Silber enthielt (propionsaures Silber enthält 59.64 pCt. Ag). Die durch Destillation mit Wasserdampf wieder gewonnene Fettsäure gab mit Bleiglätte behandelt ein Salz, welches die Eigenschaften des von Linnemann¹⁾ beschriebenen basisch propionsauren Bleis besitzt.

Auf Grund dieser, wenn auch mit sehr wenig Substanz gemachten Beobachtungen, glaube ich die Oxydation der Xeronsäure durch folgende Gleichung ausdrücken zu können:



und damit eine Stütze für die Ansicht gewonnen zu haben, dass Pyrocinchonsäure und Xeronsäure homologe Verbindungen sind.

Nebenbei will ich bemerken, dass die Xeronsäure, wie die Pyrocinchonsäure zuerst süsse und später bittere Geschmacksempfindung hervorruft.

Aus der Pyrocinchonsäure entsteht beim Erhitzen mit Jodwasserstoff eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$. Zu ihrer Darstellung wurde Pyrocinchonsäure mit 52 pCt. Jodwasserstoffsäure 4—5 Stunden auf 180° erhitzt; die durch ausgeschiedenes Jod dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt, zur Wiedergewinnung unveränderter Pyrocinchonsäure, und der Rückstand auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Nach dem Kochen mit Thierkohle erhält man die aus Wasser leicht in mikroskopisch kleinen Prismen krystallisirende Säure ganz rein (gefunden 49.08 pCt. Kohlenstoff, 7.08 pCt. Wasserstoff, berechnet für $C_6H_{10}O_4$: 49.31 pCt. Kohlenstoff und 6.84 pCt. Wasserstoff). Die Säure schmilzt bei 190° unter Zersetzung; es spaltet sich Wasser ab.

Die vorliegende Säure hat die Zusammensetzung einer Dimethylbernsteinsäure; sie theilt mit der von Pinner erhaltenen asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure²⁾ die Eigenschaft, sich bei 190° unter Wasserabspaltung zu zersetzen, während sie sich von der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure³⁾ durch ihre grössere Krystallisationsfähigkeit unterscheidet. Eine weitere Untersuchung ist noch nothwendig, jedoch ist die Identität mit der ersteren wahrscheinlich.

Während man aus dem Verhalten der Pyrocinchonsäure bei der Oxydation (2 Moleküle Essigsäure) auf eine symmetrische Constitution schliessen musste, ergibt sich für deren Reduktionsprodukt mit Wahrscheinlichkeit eine asymmetrische Constitu-

¹) Ann. Chem. Pharm. 160, 223.

²⁾ Pinner, diese Berichte XV, 582.

³⁾ Hardtmuth, Ann. Chem. Pharm. 192, 143.

tion. Bei einer der Reaktionen — Oxydation oder Reduktion — hätte dann eine Umlagerung stattgefunden, ähnlich derjenigen, welche von Fumarsäure zu Maleinsäure (von Diphenyl(Diphenylen)äthan- zu (Diphenylen)methan-derivaten — Hydrobenzoin, Benzophenon; Benzil, Diphenylglycolsäure; Phenantrenchinon, Diphenylenglycolsäure —, von Pinakonen zu Pinakolinen) führt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und es ist auch eine Vergleichung des Verhaltens mehrbasischer ungesättigter Säuren gegen verschiedene Oxydationsmittel schon in Angriff genommen.

409. L. Czimatis: Ueber gemischte, aromatische, tertiäre Phosphine und die Verbindungen derselben mit Schwefelkohlenstoff.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 18. August.)

Nachdem von Panek und dem einen von uns¹⁾ eine bequeme Methode zur Darstellung der Homologen des Phosphenylchlorids gefunden war, konnte die Darstellung der entsprechenden, alkylirten, aromatischen Phosphine keine Schwierigkeit mehr bieten. In der That ist es uns leicht gelungen, durch Einwirkung der Zinkalkyle auf die aromatischen Phosphorchlorüre diese Verbindungen zu erhalten. Die Einwirkung von Zinkmethyl und -äthyl auf Tolylphosphorchlorür ist noch eine sehr heftige, so dass eine Verdünnung mit Benzol und Abkühlen nöthig ist, während das Xylylphosphorchlorür viel träger gegen die Zinkalkyle reagirt. Nachdem das Verdünnungsmittel abdestillirt, wurde die Zinkdoppelverbindung in bekannter Weise mit Natronlauge²⁾ zersetzt und die abgeschiedene Base getrocknet und fraktionirt.

p-Dimethyltolylphosphin, $C_6H_4 \cdot \overset{CH_3}{\underset{P(CH_3)_2}{C}}$. Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 210° siedet und bei —10° nicht erstarrt. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	71.05	71.48 pCt.
H	8.55	8.60 „

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 203.

²⁾ Bei Anwendung käuflichen Zinkalkyls trat zuweilen eine Abscheidung von zwei nicht mischbaren Schichten ein, von denen die untere dickflüssige sich mit Wasser (nicht mit Natronlauge) mischen liess und wahrscheinlich aus Phosphinoxid bestand, herrührend von einem Gehalt des Zinkalkyls an Zinkalkylat.

Die Verbindung hat basische Eigenschaften, ist löslich in Säuren. Aus der salzsauren Lösung fällt durch Platinchlorid ein Doppelsalz in gelben Flocken nieder. An der Luft oxydirt sich das Phosphin nicht, trägt man aber in dasselbe Quecksilberoxyd ein, so wird unter heftiger Reaktion das Dimethylphenylphosphinoxid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{P}}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ gebildet.

Man schüttelt mit Wasser, filtrirt vom abgeschiedenen Quecksilber und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade. Das Oxyd hinterbleibt dann als dicke ölige Flüssigkeit, die auch nach längerem Stehen nicht erstarrt. Mit Platinchlorid konnte keine Doppelverbindung erhalten werden, dagegen leicht mit Quecksilberchlorid. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Oxyds eine Lösung des letzteren Salzes, so entsteht die Doppelverbindung als weisser, pulveriger Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst. Aus der heissen Lösung erhält man die Verbindung beim Erkalten in feinen, seidenglänzenden Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 156° liegt. Die Analyse ergab 56.05 pCt. Quecksilber,

während die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{P}}(\text{CH}_3)_2\text{O}$, HgCl_2 , H_2O 56.03 pCt. verlangt. Es liegt also wahrscheinlich die Quecksilberchloridverbindung des Hydroxyds, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{P}}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$, vor. Ueberhaupt scheinen die Oxyde der aromatischen Phosphine leicht in Hydroxyde überzugehen. Beim Triphenylphosphin existirt nur diese Verbindung. Mit Jodmethyl vereinigt sich das Tolyldimethylphosphin unter heftiger

Reaktion zu dem Phosphoniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{P}}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, so dass man zweckmässig das Jodmethyl zu einer ätherischen Lösung des Phosphins hinzufügt. Das Phosphoniumjodid bildet farblose Nadeln, die in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Aether unlöslich sind und bei 255° schmelzen. Am besten krystallisirt es aus wässerigem Alkohol. Mit Quecksilberchlorid giebt es ein in asbestähnlichen Nadelchen krystallisirendes Doppelsalz. Die Jodbestimmung ergab 43 pCt. J, während die Formel 43.10 pCt. verlangt.

Durch Behandeln mit Silberoxyd und Wasser erhält man das Hydroxyd, das beim Verdampfen der Lösung als stark basische, zerfliessliche Masse hinterbleibt. Versetzt man die Lösung desselben mit Salzsäure und Platinchlorid, so erhält man Trimethyltolylphosphoniumchlorid $(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{P}}(\text{CH}_3)_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$, in orangegelben, ziemlich schwer löslichen Blättchen, die bei 230° schmelzen (gef.: 26.40 pCt., ber.: 26.44 pCt. Pt). Bringt man das Trimethyltolylphosphoniumjodid mit Jod zusammen, so entsteht ein Perjodid, das aus heissem Alkohol in stahlblauen, dachziegelförmig übereinander geschobenen Rauten krystallisirt und die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{P}}(\text{CH}_3)_3\text{J} + \text{J}_2$ besitzt. Es

ist in Aether und in Benzol nur schwer löslich, so dass sich überschüssiges Jod leicht entfernen lässt (gef.: 69.88 pCt., ber.: 69.50 pCt. J). Auch mit Benzylchlorid vereinigt sich das Dimethyltolylphosphin bei schwachem Erwärmen, jedoch zu einer unkrystallinen Masse, deren wässrige Lösung mit Platinchlorid einen hellgelben, körnig krystallinen Niederschlag giebt. Der Platingehalt desselben stimmte mit der Formel $(C_6H_4-\overset{CH_3}{P}(CH_3)_2C_7H_7Cl)_2PtCl_4$ überein (ber.: 21.97 pCt., gef.: 21.96 pCt. Pt). Das Doppelsalz schmilzt bei 226°.

Das *p*-Diäthyltolylphosphin $C_6H_4-\overset{CH_3}{P}(C_2H_5)_2$ siedet bei 240° und ist der vorhergehenden Verbindung ganz ähnlich. Die Verbindung mit Jodmethyl bildet farblose Nadeln, die bei 137° schmelzen (ber.: 39.34 pCt., gef.: 39.12 pCt. Jod). Auch das Platindoppelsalz des Chlorides wurde analysirt (gef.: 24.75 pCt., ber.: 24.64 pCt. Platin), es bildet hellgelbe Blättchen.

Dimethylxylylphosphin $C_6H_3-\overset{(CH_3)_2}{P}(CH_3)_2$. Farblose, bei 230° siedende Flüssigkeit (gef.: 72.77 pCt. Kohlenstoff und 8.86 pCt. Wasserstoff, ber.: 72.29 pCt. Kohlenstoff und 9.05 pCt. Wasserstoff).

Diäthylxyloxyphosphin $C_6H_3-\overset{(CH_3)_2}{P}(C_2H_5)_2$. Dicke, bei 260° siedende Flüssigkeit von nur schwachem Geruch (gef.: 74.39 pCt. Kohlenstoff und 9.72 pCt. Wasserstoff, ber.: 74.22 pCt. Kohlenstoff und 9.79 pCt. Wasserstoff). Die Verbindungen mit Jodmethyl und Jodäthyl scheiden sich nach längerem Stehn der mit Aether verdünnten Componenten als weisses Krystallpulver ab, die in Wasser und heissem Alkohol leicht, in Aether unlöslich sind. Die Verbindung mit Jodmethyl (gef.: 37.81 pCt., ber.: 37.70 pCt. Jod) schmilzt bei 90°, die mit Jodäthyl (gef.: 36.09 pCt., ber.: 36.19 pCt. Jod) bei 136°. Das Methyl-diäthylxylylphosphoniumplatinchlorid krystallisirt aus der ziemlich concentrirten Lösung des Chlorids, in schönen schwefeleadmiumgelben, rhombischen Blättchen, die bei 202° schmelzen (gef.: 23.46 pCt., ber.: 23.76 pCt. Platin). Eine Zusammenstellung der Siedepunkte der Phosphine zeigt, dass der Siedepunkt mit Eintritt einer Methylgruppe in den aromatischen Rest constant um 20° steigt; während die Differenz der Siedepunkte der Glieder jeder Reihe 30° beträgt.

Sdp.		Sdp. Diff.		Sdp. Diff.
$C_6H_5P(CH_3)_2$ 190°	$C_6H_4-\overset{CH_3}{P}(CH_3)_2$	210° 20°	$C_6H_3-\overset{(CH_3)_2}{P}(CH_3)_2$	230° 20°
$C_6H_5P(C_2H_5)_2$ 220°	$C_6H_4-\overset{CH_3}{P}(C_2H_5)_2$	240° 20°	$C_6H_3-\overset{(CH_3)_2}{P}(C_2H_5)_2$	260° 20°

Bekanntlich vereinigen sich die Alkylphosphine sehr leicht mit Schwefelkohlenstoff zu schön krystallisirenden Verbindungen, die von

A. W. Hofmann entdeckt und genau untersucht worden sind¹⁾. Es schien nicht uninteressant das Verhalten der beschriebenen, gemischten, aromatischen Phosphine gegen Schwefelkohlenstoff festzustellen. Im Allgemeinen hat sich dabei ergeben, dass die Methyl enthaltenden Phosphine sich sehr leicht mit Schwefelkohlenstoff zu vereinigen vermögen, jedoch desto weniger leicht, je grösser das Molekulargewicht des aromatischen Restes ist, dass dagegen die Aethyl enthaltenden Phosphine sich nur schwierig und langsam mit Schwefelkohlenstoff verbinden.

Schwefelkohlenstoff und Dimethylphenylphosphin. Beide Substanzen vereinigen sich unter so heftiger Reaktion, dass man sie nur mit Aether verdünnt zusammenbringen kann. Die Verbindung scheidet sich dann sogleich in Form rother flimmernder Krystallblättchen aus, von der Zusammensetzung $C_6H_5P(CH_3)_2, CS_2$ (gef.: 50.63 pCt. Kohlenstoff und 5.55 pCt. Wasserstoff, ber.: 50.56 pCt. Kohlenstoff und 5.14 pCt. Wasserstoff). Sie besitzt den Geruch der Base, verflüchtigt sich an der Luft und ist löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Aether. Man kann sie aus Alkohol umkrystallisiren, jedoch nur mit Verlust, da das nicht gleich beim Erkalten auskrystallisirende, beim Verdunsten des Alkohols (auch über Schwefelsäure im Vacuum) verändert wird. Die Verbindung schmilzt im offenen Rohr unter Dissociation in die Componenten bei 97° , im geschlossenen bei 101° . Sie besitzt basische Eigenschaften, ist löslich in verdünnten Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Natronlauge wieder gefällt. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid ein Doppelsalz als lichtgelben, amorphes Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_6H_5P(CH_3)_2HCl, CS_2)_2PtCl_4$ (gef.: 23.74 pCt. ber.: 23.43 pCt. Platin). Dasselbe nimmt beim Liegen an der Luft rasch eine dunkle Farbe an, indem es unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff in Dimethylphenylphosphoniumplatinchlorid



übergeht. Nach etwa sechs Tagen war die Abgabe des Schwefelkohlenstoffs vollendet, denn das Salz lieferte dann 28.27 pCt. Platin, während obige Formel 28.60 pCt. verlangt. Auch wenn man trocknes Salzsäuregas oder Jodmethyl mit der Schwefelkohlenstoffverbindung zusammenbringt, wird sie unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff und Bildung der entsprechenden Additionsprodukte zersetzt. Von Wasser wird die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, beim Erwärmen rasch zersetzt, wie es scheint entsprechend den Verbindungen der Alkylphosphine mit Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff und Dimethyltolylphosphin. Die Vereinigung beider geht noch unter heftiger Reaktion vor sich, so

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 26.

dass mit Aether verdünnt werden muss. Die Verbindung bildet hellrothe Blättchen von Perlmutterglanz und hat die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CS}_2$ (gef.: 52.89 pCt. Kohlenstoff und 5.92 pCt. Wasserstoff; ber.: 52.63 pCt. Kohlenstoff und 5.70 pCt. Wasserstoff). Sie schmilzt bei 110° im offenen, bei 116° im geschlossenen Röhrchen und verhält sich der vorhergehenden Verbindung ganz analog. Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HC}, \text{CS}_2)_2 \text{PtCl}_4$, ist an der Luft beständiger als die Phenylverbindung (ber.: 22.66 pCt., gef.: 22.34 pCt. Platin). Jodmethyl verdrängt den Schwefelkohlenstoff leicht unter heftiger Reaktion.

Schwefelkohlenstoff und Dimethylxylylphosphin. Hier ist die Verbindungsfähigkeit der Base mit Schwefelkohlenstoff schon sehr geschwächt. Die Verbindung hat die Zusammensetzung



bildet hellrothe Blättchen und schmilzt im offenen Röhrchen bei 115° im geschlossenen bei 121° .

Schwefelkohlenstoff und Diäthylphenylphosphin. Diese Substanzen reagiren nur sehr träge auf einander, zuerst unter Bildung einer rothen Flüssigkeit, aus der sich nach längerer Zeit wenig eines rothen krystallinischen Produktes ausscheidet, das wahrscheinlich die Schwefelkohlenstoffverbindung darstellt, aber nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden konnte. Die übrigen aromatischen Aethylphosphine färben sich nur noch mit Schwefelkohlenstoff roth, ohne dass ein fester Körper sich ausscheidet.

410. A. Michaelis und L. Czimatis: Ueber Trimethylphosphorbenzbetaïn.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 18. August.)

Wie früher gezeigt worden ist, lässt sich die *p*-Tolylphosphinsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung leicht in die Benzophosphinsäure überführen. In derselben Weise gelingt es, das *p*-Tolyltrimethylphosphoniumchlorid $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}$ in ein salzsaures Trimethylphosphorbenzbetaïn $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3 \text{CO} \cdot \text{OH}$ über-

zuföhren: Das genannte Phosphoniumchlorid konnte leicht durch Kochen einer wässrigen Lösung des entsprechenden (in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen) Jodids erhalten werden und bildet einen farblosen, krystallinischen, sehr hygroskopischen Körper. Die Oxydation wurde, wie dies bei der Benzophosphinsäure beschrieben, in sehr verdünnter Lösung mit übermangansaurem Kalium bei einer Temperatur von etwa 55° ausgeführt. Das farblose Filtrat wurde mit Salzsäure übersättigt, eingedampft und dann der Rückstand wiederholt mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdampfen der alkoholischen Flüssigkeit hinterbleibt das salzsaure Betaïn, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wird. Die Analyse ergab die

Zusammensetzung $C_6H_4 \leftarrow \begin{smallmatrix} CO \cdot OH \\ P(CH_3)_3 \end{smallmatrix} Cl$

	Berechnet	Gefunden
C	51.67	51.62 pCt.
H	6.02	6.31 »
Cl	15.23	15.18 »

Es bildet kurze dicke, farblose, glänzende Prismen und ist in kaltem Alkohol sehr schwer, leichter in heissem Alkohol, sehr leicht in Wasser löslich. In Aether ist es unlöslich. Es schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern zersetzt sich unter Verbreitung des Geruchs von Phosphin. Setzt man zu der concentrirten, wässrigen Lösung Platinchlorid, so entsteht ein krystallinischer, hellgelber Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_6H_4 \leftarrow \begin{smallmatrix} CO \cdot OH \\ P(CH_3)_3 \end{smallmatrix} Cl)_2 PtCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.63	24.49 pCt.

Derselbe ist in viel Wasser löslich, wird aber aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Durch Neutralisation einer wässrigen Lösung des salzsauren Trimethylphosphorbenzbetaïns mit einem Alkali wird das freie Betaïn leicht erhalten und kann von dem Chloralkalimetall durch heissen Alkohol, in dem es löslich, getrennt werden. Es krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten Rhomboëdern, die an der Luft sehr leicht verwittern. Ihre Zusammensetzung ist



Die Analyse der wasserfreien Base ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	61.27	61.22 pCt.
H	7.07	6.63 »

Die Verbindung bildet mit Basen keine, mit Säuren sehr leicht, meistens gut krystallisirbare Salze. Das essigsaure Salz bildet farblose, feine, perlmutterglänzende Nadelchen, das salpetersaure Salz

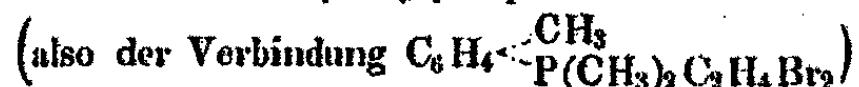
bildet ebenfalls Nadeln. Durch Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man leicht das saure Salz $C_6H_5 \cdot \overset{CO \cdot OH}{\underset{P(CH_3)_3}{\text{P}}}$, das

auch in Nadeln krystallisirt. Die Analyse ergab 10.96 pCt. Schwefel, während obige Formel 10.88 pCt. verlangt. — Erhitzt man das salzsaure Trimethylphosphorbenzbetaïn mit überschüssiger Kalilauge, so werden der Flüssigkeit, nachdem sie mit Salzsäure übersättigt, beim Schütteln mit Aether reichliche Mengen von Benzoëssäure entzogen, während in der wässrigen Lösung Trimethylphosphinoxid $P(CH_3)_3O$ enthalten ist. Das Betaïn zerfällt also nach der Gleichung:



Eine entsprechende Zersetzung hat Letts¹⁾ bei dem salzsauren Triäthylphosphorbetaïn $(C_2H_5)_3P \cdot \overset{CH_2 \cdot CO \cdot OH}{\underset{Cl}{\text{C}}}$ nachgewiesen.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Additionsproduktes von Aethylenbromid und Dimethyltolylphosphin



mit übermangansaurem Kalium, so tritt anfangs sehr schnell Entfärbung ein, indem das Aethylen zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird und sich Bromkalium und Dimethyltolylphosphinoxid $C_6H_5 \cdot \overset{CH_3}{\underset{P(CH_3)_2O}{\text{P}}}$ bilden. Alsdann verläuft die Oxydation langsamer und es entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot \overset{CO \cdot OH}{\underset{P(CH_3)_2O}{\text{P}}}$, welche zugleich Säure und Phosphinoxid ist. Zur Isolirung derselben verfährt man wie zur Darstellung des salzsauren Betaïns. Das farblose Filtrat wird mit Salzsäure übersättigt, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Dieser löst die Verbindung und hinterlässt sie beim Verdampfen in farblosen, schwach sauer schmeckenden Prismen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	54.54	54.54 pCt.
H	5.55	5.78 »

Die Verbindung schmilzt bei 243°, sublimirt fast unzersetzt und ist auch beim Erhitzen mit Kalilauge sehr beständig.

Aachen, August 1882.

¹⁾ Trans. Roy. Soc., Edinb., XXX, 1, 319.

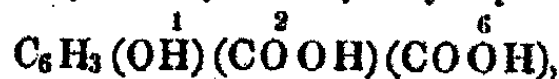
411. Hugo Voswinkel: Ueber einige neue Abkömmlinge des Salicylaldehyds.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXV; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juni von Hrn. Tiemann.)

Es ist bekannt, dass die Phenole in aromatische Oxyaldehyde übergehen, wenn man ihre mit überschüssigem Alkali versetzten wässrigen Lösungen mit Chloroform digerirt. Bisher sind mittelst dieser Reaction fast ausschliesslich Verbindungen dargestellt worden, welche im Molekül einmal den Aldehydrest enthalten; nur aus einigen dihydroxylierten Benzolderivaten, dem Resorcin und dem damit nahe verwandten Orcin, entstehen, wie Tiemann und Lewy¹⁾, resp. Tiemann und Helkenberg²⁾ gezeigt haben, unter den genannten Bedingungen Dialdehyde (Resorcendialdehyd, α - und β -Orcendialdehyd). Hr. Prof. Tiemann hat mich veranlasst, zu versuchen, ob mit Hülfe der Chloroformreaction nicht auch im Molekül von monohydroxylierten Benzolabkömmlingen zwei oder mehrere Wasserstoffatome durch Aldehydreste ausgetauscht werden können. Ich bin bei meinen Versuchen, um unter möglichst einfachen, leicht zu übersehenden Bedingungen zu arbeiten, nicht von dem Phenol selbst, sondern alsbald von zweien seiner Monaldehydabkömmlingen, dem Salicylaldehyd und dem Paroxybenzaldehyd, ausgegangen.

Oxyisophtalaldehyde aus Salicylaldehyd.

F. Tiemann hat im Verein mit K. und C. L. Reimer³⁾ dargethan, dass bei der Chloroformreaction aus Salicylsäure *p*- und *o*-Aldehydosalicylsäure entstehen, während aus Paroxybenzoësäure sich *o*-Aldehydoparoxybenzoësäure bildet, dass *p*-Aldehydosalicylsäure und *o*-Aldehydoparoxybenzoësäure bei der Oxydation in α -Oxyisophtalsäure, $C_6H_3(OH)(COOH)(COOH)$, übergehen, während unter gleichen Bedingungen aus *o*-Aldehydosalicylsäure β -Oxyisophtalsäure,



entsteht. *p*-Aldehydosalicylsäure und *o*-Aldehydoparoxybenzoësäure sind demnach miteinander isomere Halbaldehyde der α -Oxyisophtalsäure und *o*-Aldehydosalicylsäure ist der Halbaldehyd der β -Oxyisophtalsäure.

G. Hasse⁴⁾ hat später gezeigt, dass bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf eine alkalische Lösung von Salicylsäure α -

¹⁾ Diese Berichte X, 2221.

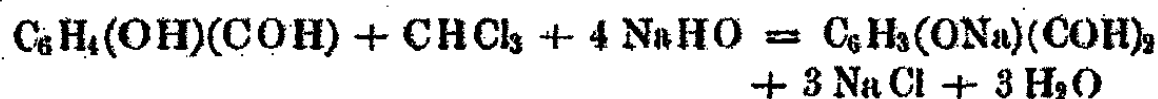
²⁾ Diese Berichte XII, 999.

³⁾ Diese Berichte IX, 1268: *ibid.* X, 1562.

⁴⁾ Diese Berichte X, 2194.

und β -Oxyisophtalsäure sich nebeneinander bilden. Bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Salicylaldehyd durfte man mithin die gleichzeitige Bildung der diesen Säuren entsprechenden Peraldehyde erwarten, während aus dem Paroxybenzaldehyd unter gleichen Umständen der Peraldehyd nur der α -Oxyisophtalsäure entstehen sollte. Meine Versuche haben diese Voraussetzungen bestätigt.

Wenn man 25 Theile Salicylaldehyd mit zweimal soviel Natriumhydrat und Chloroform, als die Gleichung:



verlangt, und 150 Theilen Wasser zwölf Stunden am Rückflusskühler bei Siedehitze des Chloroforms digerirt, die dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark ansäuert, von geringen Mengen dadurch ausgeschiedener Harze abfiltrirt und das Filtrat der Destillation im Dampfstrom unterwirft, so geht zunächst der unangegriffene Salicylaldehyd über, welcher auf diese Weise leicht von den Reactionsproducten zu trennen ist. Später scheiden sich aus dem Destillat weisse Krystalle ab, welche mit saurem, schwefligsaurem Natrium eine Verbindung eingehen und dadurch ihre Aldehydnatur documentiren. Durch systematisches Umkrystallisiren aus Ligroïn lassen sich die Krystalle ohne Mühe in zwei verschiedene Verbindungen zerlegen, wovon die eine leicht, die andere schwer löslich in Ligroïn ist.

α -Oxyisophtalaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{OH}})(\overset{2}{\text{COH}})(\overset{4}{\text{COH}})$.

Der in Ligroïn schwer lösliche Körper wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in langen, bei 108° schmelzenden Nadeln erhalten. Er ist leicht löslich in Chloroform und Aether, schwieriger löslich in Alkohol, schwer löslich selbst in siedendem Wasser und nahezu unlöslich in Ligroïn. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolett, durch Alkalien und Ammoniak schwach gelb gefärbt. Nach Zusatz von Ammoniak ruft darin Bleiacetat einen voluminösen gelben, Kupfersulfat einen hellgrünen und Chlorcalcium einen geringen weissen Niederschlag hervor. Die Kupferfällung dunkelt bei Zusatz von mehr Ammoniak auf und löst sich in diesem Reagens schliesslich mit blauer Farbe.

Elementaranalyse der bei 108° schmelzenden Verbindung:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	64.00	64.08 pCt.
H ₆	6	4.00	4.44 „
O ₃	48	32.00	— „
	150	100.00.	

Die angeführten Zahlen zeigen, dass der obige Körper ein Dialdehyd ist. Durch Schmelzen mit Kaliumhydrat wird er in α -Oxyisophthalsäure übergeführt und dadurch als α -Oxyisophthalaldehyd charakterisirt.

β -Oxyisophthalaldehyd, $C_6H_3(OH)(COH)(COH)$.

Die in Ligroin leicht lösliche Verbindung wird durch UmkrySTALLISIREN aus Wasser in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 88° liegt.

Die wässrige Auflösung der Substanz färbt sich auf Zusatz von Ammoniak und Alkalihydrat intensiv gelb, Eisenchlorid färbt dieselbe rothviolett. In der durch Ammoniak schwach alkalisch gemachten, wässrigen Lösung des Körpers bringen Baryumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat gelblichweisse Niederschläge hervor, Kupfersulfat erzeugt eine hellgrüne, in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe lösliche Fällung.

Elementaranalyse der bei 88° schmelzenden Verbindung:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	64.00	64.37	63.83 pCt.
H ₆	6	4.00	4.41	4.18 „
O ₃	48	32.00	—	— „
		100.00.		

Die Ergebnisse der Analyse lassen über die angeführte Formel der Verbindung keinen Zweifel. Dieselbe geht beim Schmelzen mit der zehnfachen Menge Kaliumhydrat in β -Oxyisophthalsäure über und wird dadurch als β -Oxyisophthalaldehyd charakterisirt.

α -Oxyisophthalaldehyd aus Paroxybenzaldehyd.

Wenn man den Paroxybenzaldehyd genau ebenso mit Chloroform und Natronlauge behandelt, wie dies soeben für den Salicylaldehyd beschrieben worden ist, so erhält man als alleiniges Reactionsproduct α -Oxyisophthalaldehyd, welcher an allen seinen Eigenschaften, sowie an den nachstehenden Resultaten der damit angestellten Elementaranalyse als solcher erkannt wurde.

	Theorie	Versuch
C	64.00	63.86 pCt.
H	4.00	4.23 „

Ich habe mich bislang vergeblich bemüht, durch eine erneute Behandlung von α - und β -Oxyisophthalaldehyd mit Chloroform und Alkalilauge weitere Wasserstoffatome im Molekül dieser Verbindungen durch den Aldehydrest zu ersetzen.

J. Plöchl¹⁾ hat vor einiger Zeit die Salicylglycolsäure, $C_6H_4(OH)(CH(OH)COOH)$, und ein Anhydrid derselben durch Einwirkung von Salzsäure auf das Cyanhydrin des Salicylaldehyds dargestellt, und die erstere als Oel, das letztere in Form von Krystallkrusten erhalten. Soweit dies aus den vorliegenden kurzen Notizen zu ersehen ist, sind beide Substanzen leicht zersetzlich und zeigen keine sehr charakteristischen Eigenschaften. Ich habe, in der Hoffnung, beständigeren Verbindungen zu begegnen, versucht, auf dem von F. Tiemann²⁾ angegebenen Wege zunächst zu dem Oxynitril und sodann zu dem Amidonitril zu gelangen, welche sich von dem Methylsalicylaldehyd ableiten.

Methylsalicylaldehyd, $C_6H_4(OCH_3)(COH)$.

Diese Verbindung ist zuerst von W. H. Perkin³⁾ durch Erhitzen der Natriumverbindung des Salicylaldehyds mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung unter Druck auf 140—150° dargestellt worden. Meine Versuche haben gezeigt, dass die Reaction sich bereits bei dem Erhitzen auf dem Wasserbade in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben vollzieht. Man verjagt nach 6—8stündigem Digeriren aus dem mit Wasser versetzten Reactionsproduct den Methylalkohol, nimmt das sich dabei ausscheidende schwere, gelbe Oel in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung, um unangegriffenen Salicylaldehyd zu entfernen, mit verdünnter Natronlauge. Das bei dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel siedet nach dem Trocknen über Chlorcalcium, wie Perkin angiebt, bei 238° und erstarrt, was bisher nicht beobachtet worden ist, wenn man jede Spur von Salicylaldehyd daraus entfernt hat, nach einiger Zeit zu derben Prismen, welche bei 35° schmelzen.

Der Methylsalicylaldehyd löst sich sehr leicht in Aether und Chloroform, etwas schwieriger in Alkohol und Benzol und ist in Wasser nahezu unlöslich.

Elementaranalyse der bei 35° schmelzenden Verbindung:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	70.59	70.84 pCr.
H ₈	8	5.88	6.10 „
O ₂	32	23.53	— „
	136	100.00.	

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1316.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1957.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLV, 302.

o-Methoxymandelsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{CH}(\text{OH})\text{---CN})$.

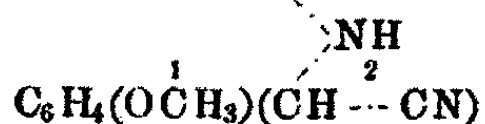
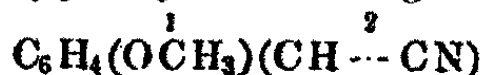
Wenn man 1 Mol. Methylsalicylaldehyd in wenig Aether löst, eine concentrirte, wässrige Lösung von 1 Mol. Cyankalium sowie tropfenweise unter beständigem Umschütteln und Abkühlen 1 Mol. Salzsäure in concentrirter, wässriger Auflösung hinzufügt, die ätherische Schicht abhebt und daraus den Aether verdunsten lässt, so bleibt das *o*-Methoxymandelsäurenitril in Form von röthlich gefärbten Krystallkrusten zurück. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wird die Verbindung in farblosen, durchsichtigen Krystallen erhalten, welche bei 71° schmelzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Chloroform, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C ₉	108	66.26	66.30	—	
H ₉	9	5.52	5.85	—	
N	14	8.59	—	8.55	
O ₂	32	19.63	—	—	
	163	100.00.			

Ich habe mich bisjetzt vergeblich bemüht, das Orthomethoxymandelsäurenitril in das entsprechende Amid umzuwandeln; auch die Orthomethoxymandelsäure selbst habe ich nur als Syrup und nicht in einer für die Analyse geeigneten Form erhalten. Bei den Versuchen zur Verseifung des Nitrils wurden immer grosse Mengen desselben in rothe Harze umgewandelt, welche von der gebildeten Säure nicht völlig zu trennen waren. Ich glaube daher davon Abstand nehmen zu sollen, die von mir erhaltene Säure weiter zu charakterisiren.

o-Methoxyphenylimidoessigsäurenitril,



Um das *o*-Methoxymandelsäurenitril in das Nitril der entsprechenden Amidosäure umzuwandeln, habe ich dasselbe mit der äquivalenten Menge einer 10 procentigen Lösung von Ammoniak in Alkohol 6 bis 7 Stunden in einer verschlossenen Selterwasserflasche bei $60-70^\circ$ digerirt. Wenn man aus dem Reactionsproduct den Alkohol verdunstet, so hinterbleibt eine krystallinische, mit einem gelbrothen Harze durchsetzte Masse, aus welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkohol schöne, weisse, durchsichtige Krystalltäfelchen gewonnen werden. Dieselben schmelzen frisch bereitet um 123° , verändern sich

aber bereits bei längerem Liegen an der Luft und zeigen dann einen höher liegenden Schmelzpunkt. Sie sind unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und sehr leicht löslich in Alkohol.

Die angestellte Elementaranalyse zeigt, dass die beschriebene Verbindung nicht das erwartete Amidonitril, sondern das Imidonitril der *o*-Methoxyphenyllessigsäure ist.

Elementaranalyse:

	Theorio		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C ₁₈	216	70.36	70.45	—	
H ₁₇	17	5.54	5.87	—	»
N ₃	42	13.68	—	13.90	»
O ₂	32	10.42	—	—	»
	307	100.00			

Das fragliche Amidonitril, C₆H₄(OCH₃)(CH(NH₂)¹·CN)², verlangt:

C ₉	108	66.66 pCt.
H ₁₀	10	6.17 »
N ₂	28	17.28 »
O	16	9.89 »
	162	100.00.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass das aus dem Methylsalicylaldehyd sich bildende Imidonitril den aus anderen Aldehyden unter analogen Bedingungen entstehenden Imidonitrilen analog und mithin nach der oben angeführten Formel zusammengesetzt ist. Bisjetzt ist mir eine glatte Verseifung des beschriebenen Imidonitrils nicht gelungen.

o-Methoxyphenylanilidessigsäurenitril,



F. Tiemann¹⁾ hat neuerdings im Verein mit einigen seiner Schüler dargethan, dass die Cyanhydrine der Aldehyde ihr Hydroxyl noch glatter gegen den Anilinrest (NHC₆H₅) als gegen den unveränderten Ammoniakrest (NH₂) austauschen. Ich habe das Cyanhydrin des Methylsalicylaldehyds nach der gleichen Richtung untersucht.

Wenn man 1 Mol. von dem fraglichen Cyanhydrin mit 1 Mol. Anilin, in wenig Alkohol gelöst, in einer verschlossenen Selterwasserflasche etwa drei Stunden bei 100° digerirt, so theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die obere fast farblose aus wässerigem Alkohol und die untere roth gefärbte aus dem gesuchten Anilidonitril

¹⁾ Siehe die weiter unten abgedruckten Abhandlungen von Tiemann, Tiemann und Piest und Tiemann und Stephan.

besteht. Das rothe Oel erstarrt, nachdem man es von dem verdünnten Alkohol getrennt hat, zu einer Krystallmasse. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird daraus das *o*-Methoxyphenylanilidoessigsäurenitril in farblosen, sechsseitigen, bei 61° schmelzenden Tafeln gewonnen.

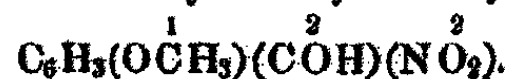
Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht löslich und unlöslich in Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C ₁₅	180	75.63	75.51	—	»
H ₁₄	14	5.84	6.01	—	»
N ₂	28	11.76	—	11.81	»
O	16	6.77	—	—	»
	238	100.00.			

Bei den Versuchen, das beschriebene Anilidonitril mit concentrirten und verdünnten Säuren zu verseifen, trat stets starke Verharzung ein, und ist es mir bisjetzt nicht gelungen, das demselben entsprechende Amid, sowie die correspondirende Säure zu isoliren. Immerhin bestätigen meine Beobachtungen die früher erwähnte Erfahrung, dass die Hydroxylgruppe der Aldehydcyanhydrine sich glatter gegen den Anilinrest (NHC₆H₅) als gegen einen unveränderten Ammoniakrest (NH₂) austauschen lässt.

Nitromethylsalicylaldehyd,



Bereits Perkin¹⁾ erwähnt eine nitrirte, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylsalicylaldehyd bereitete Verbindung, hat dieselbe jedoch nicht näher charakterisirt. Wenn man Methylsalicylaldehyd in rauchender Salpetersäure löst und die Lösung in Wasser giesst, so scheidet sich alsbald ein krystallinischer Körper ab, welcher durch Umkrystallisiren aus Wasser in feinen, weissen, bei 88° schmelzenden Nadeln erhalten wird.

Die Substanz ist in Alkohol und Aether leicht und in Wasser schwer löslich. Sie ist ein Mononitromethylsalicylaldehyd, wie die nachstehenden, bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen zeigen:

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C ₈	96	53.03	53.23	—	»
H ₇	7	3.87	4.25	—	»
N	14	7.74	—	8.12	»
O ₄	64	35.36	—	—	»
	181	100.00.			

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLV; 305.

Weitere Versuche werden zur Zeit im Berl. Univ.-Laborat. angestellt, um die relative Stellung der Nitrogruppe in dieser Verbindung, sowie ihre Beziehungen zu den zuletzt von Mazzara¹⁾ untersuchten beiden Mononitroderivaten des Salicylaldehyds zu ermitteln.

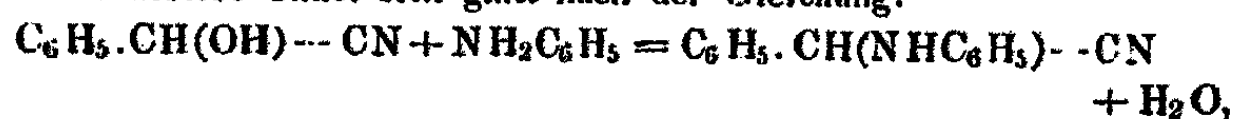
412. Ferd. Tiemann und K. Piest: Ueber Phenylanilidoessigsäure, ihr Amid und Nitril.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXVI; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juni von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit haben wir mitgetheilt²⁾, dass bei der Einwirkung von Methylamin auf Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril) das Nitril des Phenylsarkosins: $C_6H_5 \cdot CH(NHCH_3) \cdots CN$, entsteht, und dass daraus das entsprechende Amid, sowie das Phenylsarkosin selbst, $C_6H_5 \cdot CH(NHCH_3) \cdots COOH$, ohne Schwierigkeit bereitet werden können. Wir haben gleichzeitig angeführt, dass die Einwirkung von Methylamin auf Benzaldehydcyanhydrin nicht mehr so leicht und vollständig wie die des Ammoniaks erfolgt, dass das Dimethylamin noch träger reagiert, dass aber durch Digeriren von Benzaldehydcyanhydrin mit Anilin unschwer eine schön krystallisirte Verbindung erhalten werden kann. Wir berichten heute über die Resultate, welche wir bei der Untersuchung dieser Substanz erhalten haben.

Phenylanilidoessigsäurenitril, $C_6H_5 \cdot CH(NHC_6H_5) \cdots CN$.

Dasselbe bildet sich glatt nach der Gleichung:



wenn man gleiche Moleküle von Benzaldehydcyanhydrin und Anilin, in wenig Alkohol gelöst, in einer verschlossenen Selterwasserflasche zwei Stunden auf 100° erhitzt. Man fügt dem Reactionsproducte Wasser hinzu, welches eine röthlich gefärbte Krystallmasse abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird das Phenylanilidoessigsäurenitril im reinen Zustande gewonnen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwierig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich aber in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Die Verbindung schmilzt bei 85°, sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, aus absolutem Alkohol in derben Prismen.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 1876, 460.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1982.

Elementaranalyse:

	Theorie			Versuch			
C ₁₄	168	80.77	80.64	80.62	80.48	—	—
H ₁₂	12	5.77	6.01	5.69	5.92	—	—
N ₂	28	13.46	—	—	—	13.81	13.12
	208	100.00					

Dieselbe Substanz ist früher bereits von C. O. Cech¹⁾ beschrieben worden, welcher sie durch Einwirkung von Blausäure auf Benzylidenanilid $C_6H_5 \cdot CH(NC_6H_5)$ dargestellt hat. Auf diesem Wege kann man die Verbindung in der That ebenso leicht als auf dem von uns eingeschlagenen gewinnen.

Man löst zu dem Ende am besten reines Benzylidenanilid²⁾, welches bei 48–49° und nicht, wie C. O. Cech angiebt, bei 42° schmilzt, in wenig Alkohol, giesst die Lösung auf eine concentrirte, wässrige Lösung der äquivalenten Menge Cyankaliums und lässt tropfenweise und unter Abkühlen die zur Zersetzung des letzteren erforderliche Menge rauchender Salzsäure hinzufliessen. Die zu einem Krystallbrei erstarrte Flüssigkeit wird behufs Auflösung des gebildeten Chlorkaliums mit viel Wasser versetzt, wonach man die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt. Durch Auflösen in Alkohol, Füllen mit Wasser und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Substanz im reinen Zustande erhalten. Sie zeigt dann genau dieselben Eigenschaften, wie die aus dem Benzaldehydcyanhydrin bereitete Verbindung. Sie ist nur sehr wenig mit Wasserdämpfen flüchtig und schmilzt etwas höher als C. O. Cech angiebt, nämlich nicht bei 82, sondern, wie bereits erwähnt, bei 85°. Für sich erhitzt, zersetzt sie sich unter Abgabe von Blausäure in ein schwierig krystallisirbares Polymeres vom Benzylidenanilid.

Die betreffende Substanz ist das Nitril der Phenylanilidoessigsäure. Sie lässt sich jedoch nicht ebenso leicht wie die Nitrile anderer Säuren verseifen. Durch concentrirte Salzsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, bei dem Erhitzen mit concentrirter oder

¹⁾ Diese Berichte XI, 246.

²⁾ Das zu den obigen Versuchen benutzte, bei 48–49° schmelzende Benzylidenanilid hat bei der damit angestellten Elementaranalyse die nachstehenden Zahlen geliefert:

	Theorie		Versuch
C ₁₃	156	86.19	86.14
H ₁₁	11	6.08	6.51
N	14	7.73	—
	181	100.00	

verdünnter Salzsäure zersetzt sie sich unter Entwicklung von Blausäure in salzsaures Anilin und Bittermandelöl, resp. harzige Condensationsproducte der letzteren Verbindung. Bei mehrtägigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge spaltet sich Anilin ab, indem gleichzeitig Mandelsäure gebildet wird. Die Verseifung geht dagegen in erwünschter Weise von statten, wenn man concentrirte Schwefelsäure auf das fragliche Nitril einwirken lässt.

Phenylanilidoessigsäureamid, $C_6H_5 \cdot CH(NHC_6H_5) \cdots CONH_2$.

Man übergiesst zu dem Ende das Phenylanilidoessigsäurenitril mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure, lässt zwei Tage stehen, erwärmt gelinde, wenn sich nach Ablauf dieser Zeit noch kleine Mengen des Nitrils ungelöst in der Flüssigkeit befinden, jedoch so, dass die letztere sich dabei nicht bemerkenswerth färbt; giesst die klare Lösung in das sechsfache Volum reinen Wassers und fügt unbeschadet einer schon hierbei entstehenden geringen Fällung Ammoniak bis zur neutralen Reaction hinzu. Der gebildete Niederschlag wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so nahezu quantitative Ausbeuten von einer in seiden-glänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung. Dieselbe ist das Amid der Phenylanilidoessigsäure, wie die folgenden, bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen zeigen:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{14}	168	74.34	74.09	—
H_{14}	14	6.19	6.54	—
N_2	28	12.39	—	12.81
O	16	7.08	—	—
	226	100.00		

Das Phenylanilidoessigsäureamid ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und nahezu unlöslich in Ligroin. Von concentrirten Säuren wird es leicht aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Ammoniak wieder gefällt.

Phenylanilidoessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH(NHC_6H_5) \cdots COOH$.

Wenn man das Phenylanilidoessigsäureamid mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist, die Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt und genau mit Ammoniak neutralisirt, so scheidet sich die Phenylanilidoessigsäure als weisser Niederschlag ab. Sie ist durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht zu reinigen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₁	168	74.01	74.11	—
H ₁₃	13	5.73	6.11	—
N	14	6.17	—	6.49
O ₂	32	14.09	—	—
	227	100.00		

Die Phenylanilidoessigsäure löst sich leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser, Aether und Benzol, sie ist unlöslich in Ligroin und sublimiert zwischen 173—175° in feinen, weissen Nadeln. Sie bildet mit Säuren und Basen Salze, von denen die mit Säuren sehr unbeständig sind. Durch Auflösen in Ammoniak ist sie unschwer von ihrem Amid zu trennen.

In der wässrigen Auflösung ihres Ammoniaksalzes ruft Silbernitrat einen weissen, sich an der Luft leicht schwärzenden Niederschlag hervor, Kupfersulfat erzeugt eine grüne, Zinksulfat eine weisse krystallinische, Bleiacetat eine weisse amorphe Fällung, welche letztere sich beim Erhitzen unter geringer Verharzung löst und beim Erkalten wieder abscheidet.

Die zuletzt von L. Friedländer und dem einen von uns¹⁾ untersuchte Phenylamidoessigsäure spaltet sich bei raschem Erhitzen gerade auf in Benzylamin und Kohlensäure. Die unter gleichen Bedingungen erfolgende Zersetzung von Phenylanilidoessigsäure geht nicht so glatt von statten; es bilden sich dabei neben Anilin viel harzige Producte, ausserdem aber auch kleine Mengen (etwa 5 pCt.) von Benzylphenylamin (C₆H₅)(C₇H₇)HN), wie die nachstehende Analyse des auf diese Weise gewonnenen salzsauren Benzylphenylamins zeigt.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₃	156	71.07	71.04	—
H ₁₄	14	6.38	6.78	—
N	14	6.38	—	—
Cl	35.5	16.17	—	16.23
	219.5	100.00		

Im Anschluss an die gemachten Mittheilungen beschreiben wir noch einige andere, aus dem Phenylanilidoessigsäurenitril dargestellte Verbindungen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1967.

Phenyl- α -dibromanilidoessigsäurenitril,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br}_2) \text{--- CN.}$

Wenn man Phenylanilidoessigsäurenitril in Alkohol löst und zu der Lösung Brom tropft, bis dieselbe sich deutlich gelb färbt, darauf viel Wasser hinzufügt, so scheidet sich ein Oel ab, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, dem man etwas Benzol hinzugesetzt hat, werden daraus hellgelb gefärbte, bei 92° schmelzende Rhomboëder erhalten, welche in Alkohol, Aether und Benzol löslich, in Ligroin wenig löslich und in Wasser unlöslich sind. Die beschriebene Substanz ist, wie die nachstehenden Ergebnisse der damit angestellten Elementaranalyse zeigen, ein dibromirtes Phenylanilidoessigsäurenitril.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{14}	168	45.90	45.97	—
H_{10}	10	2.73	2.90	—
Br_2	160	43.72	—	43.54
N_2	28	7.65	—	—
	366	100.00		

Das beschriebene dibromirte Nitril lässt sich selbst mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr verseifen. Wenn man es damit erwärmt und die erhaltene dunkelgefärbte Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein missfärbiger, flockiger Niederschlag aus und gleichzeitig tritt der Geruch nach Benzaldehyd deutlich auf. Die filtrirte Lösung wurde behufs Entfernung des Benzaldehyds mit Aether ausgeschüttelt und danach erhitzt, um den aufgelösten Aether zu verjagen. Auf Zusatz von Alkali zu der erkalteten Flüssigkeit entstand eine milchige Trübung, welche sich allmählich zu einem krystallinischen Niederschlage zusammensetzte. Durch wiederholtes Auflösen desselben in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak konnte daraus unschwer reines, bei 79° schmelzendes α -Dibromanilin ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{Br})(\text{Br})$) isolirt werden, welches durch die Elementaranalyse weiter als solches charakterisirt wurde.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_6	72	28.69	28.42	—
H_3	5	1.99	2.35	—
Br_2	160	63.74	—	63.87
N	14	5.58	—	—
	251	100.00		

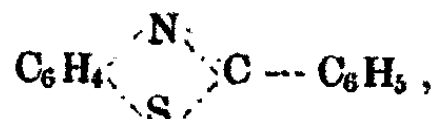
Bei der Bromierung des Phenylanilidoessigsäurenitrils tritt mithin das Brom in den Anilinrest ein. Da aus dem dibromirten Nitril α -Dibromanilin abgespalten wird, so ist die zuerst genannte Verbindung als Phenyl- α -dibromanilidoessigsäurenitril zu bezeichnen.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phenylanilidoessigsäurenitril.

Versuche, das obige Nitril mit Hülfe von Schwefelwasserstoff in das entsprechende Sulfamid zu verwandeln, haben bis jetzt nicht zu dem gewünschten Resultat geführt. Das Phenylanilidoessigsäurenitril verändert sich nicht, wenn man seine mit Schwefelwasserstoff gesättigte, alkoholische Lösung längere Zeit im geschlossenen Rohre bei 100° digerirt. Wenn man das obige Nitril mit einer gesättigten Lösung von Schwefelammonium in Alkohol etwa 5 Stunden auf 140–150° erhitzt, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung zarte, farblose Krystalle ab, welche bei 114° schmelzen. Wir haben diese Verbindung bis jetzt nicht in genügender Menge erhalten, um sie näher charakterisiren zu können.

Einwirkung schmelzenden Schwefels auf Phenylanilidoessigsäurenitril.

Wenn man Phenylanilidoessigsäurenitril mit der gleichen Gewichtsmenge Schwefel in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben während einer Stunde bei der Schmelztemperatur des Schwefels erhält, so findet eine starke Entwicklung von Blausäure und Schwefelwasserstoff statt und gleichzeitig sublimiren geringe Mengen von Schwefelammonium in das Kühlrohr. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die Masse dickflüssig und erstarrt beim Erkalten zu einem schwarzen, schwammigen Kuchen. Salzsäure entzieht der erkalteten Schmelze das von A. W. Hofmann¹⁾ durch Einwirkung schmelzenden Schwefels auf Benzanilid dargestellte, nach Theerosen riechende Benzenyl-*o*-amido-phenylmercaptan:



welches sich im vorliegenden Falle nach der Gleichung:



gebildet hat.

Man kocht die Schmelze mit starker Salzsäure aus, so lange dabei noch gefärbte Lösungen erhalten werden, und fällt die gebildete Verbindung aus den sauren Auszügen durch Zusatz von Wasser und

¹⁾ Diese Berichte XII, 2360.

Natriumcarbonat. Das Benzenyl-*o*-amidophenylmercaptan wurde an dem eigenartigen Geruch, an dem bei 115° liegenden Schmelzpunkt und den charakteristischen Formen seines Platindoppelsalzes als solches erkannt; eine mit der von uns bereiteten Verbindung angestellte Elementaranalyse lieferte das nachstehende Ergebniss:

	Theorie	Versuch
C ₁₃	73.93	73.79
H ₉	4.27	4.58
N	6.64	—
S	15.16	—
	100.00	

Wenn man Phenylanilidoessigsäurenitril mit Schwefel rasch auf eine hohe Temperatur erhitzt, so tritt eine weitergehende Zersetzung ein; unter den Producten derselben erscheint zumal auch Schwefelkohlenstoff; Benzenylamidophenylmercaptan wird in diesem Falle gar nicht oder nur in äusserst geringer Menge gebildet.

413. Ferd. Tiemann und R. Stephan: Ueber die Nitrile der α -Anilido-, α -*p*-Toluido- und α -*o*-Toluidopropionsäure und die diesen Nitrilen entsprechenden Amide und Säuren.

(Aus d. Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXVII; vorgetr. von Hrn. Tiemann.)

Die grosse Leichtigkeit, mit welcher sich der Austausch der Hydroxylgruppe des Benzaldehydcyanhydrins gegen den Anilinrest (NHC₆H₅) vollzieht, macht es wahrscheinlich, dass analoge, glatt verlaufende Reactionen auch bei der Einwirkung von Anilin, bezw. Toluidin auf die Cyanhydrine der aliphatischen Aldehyde eintreten. Wir beschreiben im Folgenden einige nach dieser Richtung mit dem Cyanhydrin des Acetaldehyds angestellte Versuche. Wir haben die fragliche Verbindung stets durch Digestion von käuflichem Acetaldehyd mit der äquivalenten Menge 45—50procentiger Blausäure in verschlossenen Gefässen dargestellt. Man hat dabei die Temperatur sehr allmählich bis zur Siedehitze des Wassers zu steigern. Die Reaction ist gewöhnlich nach vier bis fünf Stunden beendet und in erwünschter Weise verlaufen, wenn als Product derselben eine selbst nach längerer Zeit klar und farblos bleibende Flüssigkeit erhalten wird, welche nur schwach nach Blausäure riecht.

α -Anilidopropionitril, CH₃---CH(NHC₆H₅)---CN.

Wenn man die erhaltene wässrige Lösung des Cyanhydrins mit einer dem angewandten Acetaldehyd äquivalenten Menge Anilin ver-

setzt, so tritt die Umsetzung theilweise bereits in der Kälte ein. Man unterstützt die Reaction, indem man das Gemisch in geschlossenen Selterwasserflaschen einige Stunden, schliesslich bis zur Siedetemperatur des Wassers erhitzt. Bei dem Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit schwach gelb gefärbten Krystallen des gebildeten α -Anilidopropionitrils. Dasselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, leichter löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und verdünntem Alkohol wird es in weissen, bei 92° schmelzenden Blättchen erhalten. Die Verbindung ist eine schwache Base; sie löst sich in concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur unverändert und wird aus dieser Lösung schon durch Wasser, vollständiger aber durch Ammoniak wieder gefällt. Erhitzt man die salzsaure Lösung, so findet sehr allmählich Zersetzung unter Entwicklung von Blausäure und Bildung von salzsaurem Anilin statt. Auch bei längerem Kochen des α -Anilidopropionitrils mit Wasser spalten sich daraus geringe Mengen von cyanwasserstoffsäurem Anilin ab.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₉	108	73.97	73.37	73.89	—
H ₁₀	10	6.85	6.96	7.13	—
N ₂	28	19.18	—	—	19.56
	146	100.00			

α -Anilidopropionsäureamid, $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{---CONH}_2$.

Das α -Anilidopropionitril lässt sich in das entsprechende Amid durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure überführen. Man trägt Sorge, dass die Flüssigkeit sich dabei nicht erheblich erwärmt. Man lässt einige Zeit stehen und prüft, ob bei dem Eingiessen einer Probe der schwefelsauren Lösung in Wasser noch eine Ausscheidung des Nitrils stattfindet. Die Umsetzung ist beendet, sobald die erkaltete, wässrige Lösung vollständig klar bleibt. Man verdünnt darauf die Gesamtmenge des Reactionsproductes mit Wasser und füllt aus der erhaltenen, klaren, wässrigen Lösung das gebildete Anilidopropionsäureamid durch Ammoniak. Das Amid ist unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und wird auch von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unschwer aufgenommen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in Blättchen, welche bei $140\text{--}141^\circ$ schmelzen. Bei dem Kochen mit concentrirter Kalilauge zersetzt sich das Amid, indem Ammoniak entwickelt wird und Anilin sich abspaltet. Voraussichtlich entsteht dabei gleichzeitig Milchsäure.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₉	108	65.85	65.24	65.12	—
H ₁₂	12	7.32	7.54	7.99	—
N ₂	28	17.07	—	—	17.47
O	16	9.76	—	—	—
	164	100.00			

 α -Anilidopropionsäure, CH₃---CH(NHC₆H₅)---COOH.

Das α -Anilidopropionsäureamid ist in die correspondirende Säure am besten durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure umzuwandeln. Die Reaction ist beendet, sobald der beim Versetzen einer Probe der salzsauren Lösung entstehende Niederschlag sich in überschüssigem Ammoniak leicht wieder löst. Man neutralisirt darauf die saure Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak, wobei die α -Anilidopropionsäure sich als weisse Krystallmasse ausscheidet. Sie löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in Blättchen, welche bei 162° schmelzen und sich in Berührung mit der Luft hell roth färben. Die wässerige Auflösung der Säure reagirt schwach sauer. Von Alkohol wird die α -Anilidopropionsäure leicht, von Aether, Benzol und Chloroform schwierig aufgenommen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie unzersetzt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₉	108	65.46	65.59	—	—
H ₁₁	11	6.67	7.06	—	—
N	14	8.48	—	9.01	8.87
O ₂	32	19.39	—	—	—
	165	100.00			

Die α -Anilidopropionsäure besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Aus ihrer Auflösung in heisser, concentrirter Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz derselben in kleinen, gekreuzten Prismen ab. Dasselbe wird durch Wasser in Salzsäure und die freie Anilidosäure zerlegt.

Aus einer Auflösung der α -Anilidopropionsäure in verdünntem Ammoniak werden durch Bleiacetat, Silbernitrat, Zinksulfat und Quecksilberchlorid weisse Niederschläge gefällt. Das Silbersalz zersetzt sich leicht beim Erhitzen. Durch Kochen der α -Anilidopropionsäure mit Wasser und Calciumcarbonat bzw. Baryumcarbonat lässt sich das Calcium-, resp. Bariumsalz derselben darstellen; beide sind in krystallisirtem Zustande zu erhalten, wenn man aus ihren wässerigen Lösungen das Wasser bei niedriger Temperatur verdunsten lässt.

Genau ebenso wie die beschriebenen Anilinderivate können die entsprechenden *p*- und *o*-Toluidinderivate der Propionsäure gewonnen werden. Die bei der Darstellung derselben in Frage kommenden Reactionen verlaufen in durchaus gleicher Weise, wie die soeben geschilderten; wir beschränken uns daher im Folgenden darauf, die Eigenschaften der bezüglichen Verbindungen kurz anzuführen.

α-p-Toluidopropionitril, $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{---CN}$.

Das *α-p*-Toluidopropionitril krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, welche bei 81–82° schmelzen. Die Verbindung ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, von siedendem Wasser wird sie nur schwierig aufgenommen, indem ein kleiner Theil derselben unter Abspaltung von cyanwasserstoffsäurem Toluidin zersetzt wird. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst sich die Substanz leicht. Aus der Auflösung in kalter, concentrirter Salzsäure wird sie durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. Erhitzt man die Lösung, so entwickelt sich Blausäure und in der Lösung ist salzsaures *p*-Toluidin nachzuweisen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	75.00	74.75	—
H ₁₂	12	7.50	7.87	—
N ₂	28	17.50	—	17.91
	160	100.00		

α-p-Toluidopropionsäureamid, $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{---CONH}_2$.

Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in platten Nadeln, welche bei 145° schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwierig in kaltem und leichter in siedendem Wasser. Schon beim Kochen mit Wasser und noch leichter beim Erhitzen mit Alkalilauge spalten sich daraus geringe Mengen von *p*-Toluidin ab.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	67.41	67.13	—
H ₁₄	14	7.87	7.94	—
N ₂	28	15.73	—	16.17
O	16	8.99	—	—
	178	100.00		

α-p-Toluidopropionsäure, $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{---COOH}$.

Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 152° schmelzenden Blättchen, welche leicht Wasser anziehen und an

der Luft gelb werden. Sie löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, aber schwierig in Aether. Bei vorsichtigem Erhitzen ist sie unzersetzt sublimierbar und verbreitet dabei einen äusserst unangenehmen Geruch.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₀	120	67.04	67.18	66.90	—
H ₁₃	13	7.26	8.08	7.63	—
N	14	7.82	—	—	8.57
O ₂	32	17.88	—	—	—
	179	100.00			

Die wässrige Lösung der α -*p*-Toluidopropionsäure reagiert deutlich sauer. Die Substanz verbindet sich mit Säuren zu unbeständigen, durch Wasser leicht zerlegbaren Salzen. Aus ihrer Lösung in verdünntem Ammoniak wird durch Bleiacetat ein weisses, amorphes Bleisalz, durch Silbernitrat ein weisses, leicht zersetzbares Silbersalz, durch Zinksulfat ein sehr voluminöses Zinksalz und durch Kupfersulfat ein in schönen, blaugrün gefärbten Blättchen krystallisirendes Kupfersalz gefällt.

α -*o*-Toluidopropionitril, CH₃---CH(NHC₇H₇)---CN.

Die Verbindung wird nicht sofort krystallisiert, sondern zunächst als Oel erhalten, wenn man die mit *o*-Toluidin digerirte wässrige Lösung von Acetaldehydcyanhydrin erkalten lässt. Die Krystallisation tritt aber ein, sobald man geringe Mengen von *o*-Toluidin, welche sich in dem ausgeschiedenen Oel noch befinden, durch Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure in Lösung bringt. Das α -*o*-Toluidopropionitril schmilzt bei 72—73° und zeigt im Uebrigen dieselben Eigenschaften wie die analog zusammengesetzte *p*-Toluido-Verbindung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	75.00	74.96	—
H ₁₂	12	7.50	7.86	—
N ₂	28	17.50	—	17.67
	160	100.00		

α -*o*-Toluidopropionsäureamid,
CH₃---CH(NHC₇H₇)---CONH₂.

Behufs Umwandlung des Nitrils in diese Verbindung muss man das erstere sehr allmählich in kalt gehaltene, concentrirte Schwefelsäure eintragen und die Lösung längere Zeit (ca. 36 Stunden) sich

selbst überlassen, bevor man sie in Wasser giesst und das gebildete Amid mit Ammoniak fällt. Wenn man die Lösung in concentrirter Schwefelsäure auch nur gellende erwärmt, so tritt eine tiefgreifende Zersetzung ein. Das α -*o*-Toluidopropionsäureamid krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, welche bei 125° schmelzen. Es stimmt sonst in seinen Eigenschaften mit dem α -*p*-Toluidopropionsäureamid überein.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	67.41	67.16	—
H ₁₄	14	7.87	8.32	—
N ₂	28	15.73	—	16.09
O	16	8.99	—	—
	178	100.00		

α -*o*-Toluidopropionsäure, CH₃—CH(NHC₆H₇)—COOH.

Die α -*o*-Toluidopropionsäure ist bis jetzt nur als weisse, krystallinische Masse erhalten worden. Sie ist weit leichter zersetzlich als die entsprechende *p*-Toluidosäure, stimmt aber abgesehen davon in ihren Eigenschaften mit dieser überein.

Die angeführten Versuche zeigen zur Genüge, dass auch das Hydroxyl des Acetaldehydeyanhydrins sich leicht gegen einen Rest des Anilins, sowie der Toluidine austauschen lässt.

Da die Homologen des Acetaldehyds sich fast immer ebenso wie der Acetaldehyd verhalten, so darf man erwarten, dass mit Hilfe der beschriebenen Reactionen sich allgemein Anilido- und Toluidosäuren aus aliphatischen Aldehyden darstellen lassen.

414. Ferd. Tiemann: Ueber α -Anilidoisobuttersäure, ihr Amid und Nitril.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXVIII; vorgetr. vom Verfasser.)

Es erübrigt noch, darzuthun, ob die Cyanhydrine der Ketone sich in ähnlich glatter Weise, wie die Cyanhydrine der Aldehyde, mit Anilin zu Anilidonitrilen umsetzen. Ich habe zu dem Ende einige Versuche mit dem Cyanhydrin des Acetons angestellt, über welche ich im Folgenden berichte.

Das von mir benutzte Acetoneyanhydrin ist durch Einwirkung von Salzsäure auf gepulvertes, mit einer concentrirten, ätherischen Lösung von Aceton überschichtetes Cyankalium dargestellt worden.

α -Anilidoisobuttersäurenitril, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5) \cdots \text{CN}$.

Wenn man die erhaltene ätherische Lösung des Acetonecyanhydrins mit Anilin in einer verschlossenen Selterwasserflasche einige Stunden bei 100° digerirt, indem man auf 3 Moleküle des zur Bereitung des Acetonecyanhydrins angewandten Acetons ca. 2 Moleküle Anilin einwirken lässt, so scheidet sich Wasser ab, und beim Verdunsten des Aethers aus der darüber stehenden ätherischen Lösung bleibt eine Krystallmasse zurück, welche aus nahezu reinem α -Anilidoisobuttersäurenitril besteht.

Die Verbindung ist durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht zu reinigen; sie wird dadurch in langen, weissen, glänzenden Prismen erhalten, die bei $93\text{--}94^\circ$ schmelzen. Sie löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether und Benzol. Schon beim Kochen mit Wasser tritt eine theilweise Zersetzung der Substanz unter Abspaltung von Blausäure und Anilin ein; durch einen Zusatz von Alkalilauge oder Salzsäure zu der heissen Flüssigkeit wird das Zerfallen der Verbindung in Aceton, Blausäure und Anilin erheblich beschleunigt. In kalter concentrirter Salzsäure aber löst sich der Körper auf, ohne Zersetzung zu erleiden, und wird aus dieser Auflösung durch Ammoniak oder Alkalien unverändert wieder gefällt.

Elementaranalysen:

Theorie			Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	120	75.00	74.16	74.82	—	—
H_{12}	12	7.50	8.02	7.87	—	—
N_2	28	17.50	—	—	18.09	17.34
	160	100.00				

Die Substanz ist äusserst schwer verbrennlich. Sie ist häufig analysirt worden. Für den Kohlenstoff wurden dabei mehrfach Werthe gefunden, welche zwischen 73.3 und 74.2 pCt. schwankten. Diese Ergebnisse der Analyse hatten mich zunächst zu der Vermuthung geführt, dass die fragliche Verbindung ein nach der Formel:

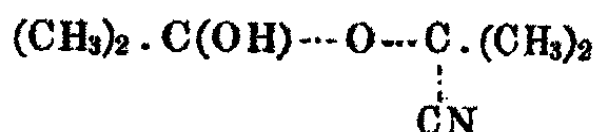


zusammengesetztes, phenylirtes Imidonitril sei, welchem die folgenden Zahlen entsprechen würden:

C_{14}	168	74.00
H_{17}	17	7.50
N_3	42	18.50
	227	100.00

Da die Umsetzung des Anilins mit dem Cyanhydrin des Acetons unter geeigneten Bedingungen äusserst glatt erfolgt, ohne dass dabei eine Spur von Anilin unzersetzt bleibt, so lässt sich die soeben aufgeworfene Frage besser noch als durch die Elementaranalyse entscheiden, indem man quantitativ bestimmt, wieviel von dem krystallisierten Reactionsproducte aus einer bestimmten Menge Anilin erhalten wird. Man muss hierbei von dem Anilin ausgehen und einen Ueberschuss von dem Acetonecyanhydrin anwenden, da, wie weiter unten näher erläutert werden soll, das zum Versuch angewandte Aceton niemals vollständig in das entsprechende Cyanhydrin umgewandelt wird. Der Versuch ergab nun, dass unter diesen Bedingungen aus 16 g Anilin 26 g von der bei 93—94° schmelzenden Substanz erhalten werden. Wenn das Anilin in das α -Anilidoisobuttersäurenitril umgewandelt wird, so soll das Reactionsproduct 27.5 g wiegen, während sein Gewicht 39.05 g betragen müsste, wenn das fragliche phenylierte Imidonitril entstanden wäre. In der von dem Reactionsproduct abfiltrirten Flüssigkeit liessen sich irgend wie erhebliche Mengen von dem Reactionsproduct oder von unzersetztem Anilin nicht mehr nachweisen. Das erhaltene Resultat spricht daher unzweideutig dafür, dass das α -Anilidoisobuttersäurenitril und nicht das oben erwähnte, hypothetische, phenylierte Imidonitril das Product der bezüglichen Reaction ist.

Es ist bereits erwähnt worden, dass man bei der Bereitung des α -Anilidoisobuttersäurenitrils auf 3 Moleküle Aceton nur etwa 2 Moleküle und nicht genau die äquivalente Menge von Anilin anwenden darf, da das Aceton niemals vollständig in das entsprechende Cyanhydrin umgewandelt wird. Die Beobachtung, dass bei Verwendung genau äquivalenter Mengen von Aceton und Anilin immer eine beträchtliche Quantität des letzteren unzersetzt bleibt, liess es fraglich erscheinen, ob bei der Einwirkung von Blausäure auf Aceton überhaupt das normale, nach der Formel: $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) - \text{CN}$, zusammengesetzte Cyanhydrin gebildet werde oder ob dabei das von F. Urech ¹⁾ beschriebene Diacetonecyanhydrin:



als alleiniges Reactionsproduct entstehe. Auch diese Frage habe ich mit Hilfe der obigen Reaction zu entscheiden versucht.

Wenn das Aceton bei der Einwirkung von Blausäure ausschliesslich in Diacetonecyanhydrin übergeht und dieses sich mit Anilin zu dem obigen Nitril umsetzt, so sollten aus 20 g Aceton durch Behandlung mit Blausäure und Digeriren des Reactionsproductes mit überschüssigem Anilin nur 27.6 g α -Anilidoisobuttersäurenitril entstehen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 255.

Unter den angegebenen Bedingungen sind aber aus 20 g Aceton 37.2 g von der fraglichen Verbindung erhalten worden. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Blausäure auf Aceton auch das normale Cyanhydrin desselben gebildet wird, wie ich¹⁾ dies bereits aus den Ergebnissen früherer Versuche gefolgert habe. Dass aber die Umwandlung eine nur unvollständige ist, erhellt ebenfalls aus dem soeben mitgetheilten Versuchsergebniss, da, eine vollständige Umwandlung vorausgesetzt, aus 20 g Aceton 55.15 g α -Anilidoisobuttersäurenitril entstehen sollten, während davon thatsächlich, wie angeführt, nur 37.2 g erhalten worden sind.

α -Anilidoisobuttersäureamid, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5) \cdots \text{CONH}_2$.

Das α -Anilidoisobuttersäurenitril wird durch concentrirte Schwefelsäure leicht in das entsprechende Amid umgewandelt. Man verfährt genau wie bei der Darstellung von α -Anilidopropionsäureamid aus α -Anilidopropionitril²⁾. Das α -Anilidoisobuttersäureamid ist eine in farblosen Nadeln krystallisirende Substanz, deren Schmelzpunkt bei 137° liegt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser und Säuren und wird aus sauren Auflösungen durch Ammoniak gefällt.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₀	120	67.41	67.18	67.34	—
H ₁₄	14	7.87	8.40	7.98	—
N ₂	28	15.73	—	—	16.30
O	16	8.99	—	—	—
	178	100.00			

α -Anilidoisobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5) \cdots \text{COOH}$.

Das α -Anilidoisobuttersäureamid geht in die entsprechende Säure über, wenn man dasselbe in Salzsäure löst und die Auflösung am Rückflusskühler mehrere Stunden gelinde erhitzt. Man dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht aus dem Rückstande den darin vorhandenen Salmiak mit Wasser aus. Die dabei ungelöst bleibende α -Anilidoisobuttersäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in concentrisch gruppirten, strahligen, farblosen Nadeln erhalten, welche bei 184—185° schmelzen. Sie löst sich in Wasser ziemlich leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. Wässerige Lösungen derselben setzen erst nach starkem Eindampfen Krystalle ab. Die Verbindung wird auch von Alkohol, sowie Aether leicht aufgenommen und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1971.

²⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung von Ferd. Tiemann und R. Stephan.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₀	120	67.04	67.04	—	—
H ₁₃	13	7.26	7.55	—	—
N ₄	14	8.82	—	8.37	8.94
O ₂	32	17.88	—	—	—
	179	100.00			

Eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) giebt die folgenden Reactionen:

Zinksulfat fällt ein weisses, krystallinisches Zinksalz, welches sich auf Zusatz von Wasser löst. Kupfersulfat erzeugt eine tiefgrüne Färbung, die selbst in äusserst verdünnten Lösungen von α -anilidoisobuttersaurem Ammoniak noch eintritt; Silbernitrat ruft eine weisse Fällung hervor, welche sich in Wasser löst; die Lösung scheidet nach einiger Zeit einen prachtvollen Silberspiegel ab. Bleiacetat fällt ein sehr schwer lösliches, weisses, krystallinisches Bleisalz.

Die α -Anilidoisobuttersäure wird auch von Salzsäure leicht aufgenommen, das salzsaure Salz derselben ist aber eine äusserst unbeständige Verbindung.

Die im Vorstehenden erläuterten Reactionen dürften sich allgemein zur Darstellung von Anilidosäuren aus den Cyanhydrinen von Ketonen verwenden lassen. Durch Versuche, welche ich gemeinschaftlich mit K. Piest¹⁾ ausgeführt habe, ist nachgewiesen worden, dass das Phenylsarkosin, $C_6H_5 \cdots CH(NHCH_3) \cdots COOH$, aus dem Benzaldehydcyanhydrin zu erhalten ist; weitere Versuche sollen angestellt werden, um zu ermitteln, ob man auch von den Cyanhydrinen der aliphatischen Aldehyde, sowie von denen der Ketone aus zu alkylsubstituirten Amidosäuren gelangen kann.

415. Ferd. Tiemann und R. Ludwig; Ueber den Metoxybenzaldehyd und einige seiner Derivate.

[Aus d. Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXIX; vorgetr. von Hrn. Tiemann.]

Der Metoxybenzaldehyd ist vor einiger Zeit auf Veranlassung des einen von uns von B. Sandmann²⁾ durch partielle Reduction von Metoxybenzoesäure in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam dargestellt worden. Er bildet sich in diesem Falle neben dem von v. d. Velden³⁾ näher untersuchten Metoxybenzylalkohol, von welchem er durch Ueberführen in die Natriumbisulfit-Doppelverbindung zu

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1982.

²⁾ Diese Berichte XIV, 969.

³⁾ Journ. prakt. Chemie, N. F., XV, 165.

trennen ist. In der angezogenen Abhandlung sind die Eigenschaften der auf dem angegebenen Wege erhaltenen Verbindung kurz charakterisirt und weitere Untersuchungen derselben in Aussicht gestellt. Einige Monate später haben die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a./M. ¹⁾, in der Beschreibung eines auf die Darstellung von Vanillin aus dem Benzaldehyd genommenen Patentes angegeben, dass der Metanitrobenzaldehyd sich durch Amidirung, Diazotirung u. s. f. unschwer in Metoxybenzaldehyd überführen lasse. Wir haben uns überzeugt, dass der Metoxybenzaldehyd auf diesem Wege in der That weit leichter als nach der früher von dem einen von uns benutzten Methode im reinen Zustande erhalten werden kann und haben daher die für unsere Untersuchung erforderlichen Mengen desselben später ausschliesslich aus dem Benzaldehyd bereitet. Wir haben dabei die folgenden Bedingungen innegehalten.

Darstellung von Metoxybenzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_4(\overset{1}{\text{COH}})(\overset{3}{\text{OH}})$.

Wenn man nach den Angaben von P. Friedländer und R. Henriques ²⁾ 1 Mol. Benzaldehyd in eine abgekühlte Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrat in concentrirter Schwefelsäure mit der Vorsicht einträgt, dass die Temperatur während der Reaction niemals 30° übersteigt, die Flüssigkeit in das zehnfache Volum Wasser giesst und das ausgeschiedene, nach einiger Zeit krystallinisch gewordene Nitroproduct scharf abpresst, so gewinnt man aus 100 Gewichtstheilen Benzaldehyd mindestens 100 Gewichtstheile eines Pressrückstandes, welcher fast ausschliesslich aus *m*-Nitrobenzaldehyd besteht und alsbald auf *m*-Amidobenzenaldehyd weiter verarbeitet werden kann.

Es ist das eine zur Zeit noch unbekannte und schwierig im reinen Zustande darstellbare Verbindung. Nach den von uns gemachten Erfahrungen gelingt es noch am leichtesten, sie zu isoliren, wenn man die bei längerer Einwirkung von Zinn und Eisessig auf *m*-Nitrobenzaldehyd erhaltene Lösung mit Natronlauge übersättigt, die alkalische Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt, den Rückstand von dem Aetheranszuge in Salzsäure aufnimmt und die saure Lösung mit Natronlauge füllt. Man erhält den *m*-Amidobenzenaldehyd so als gelbe, amorphe, in Säuren leicht lösliche Substanz, aus deren salzsaurer Lösung durch Platinchlorid eine schwer lösliche Doppelverbindung gefällt wird. Eine Platinbestimmung in derselben hat uns annähernd mit der Formel $2[\text{C}_6\text{H}_4(\overset{1}{\text{COH}})(\overset{3}{\text{NH}_2})\text{HCl}]$, Pt Cl_4 übereinstimmende Werthe ergeben.

¹⁾ Deutsches Reichspatent No. 18016 vom 20. September 1881.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2802.

Behufs Umwandlung des *m*-Nitrobenzaldehyds in Methoxybenzaldehyd braucht man jedoch den bei der Einwirkung reducirender Agentien auf die erstere Verbindung entstehenden *m*-Amidobenzaldehyd nicht zu isoliren, sondern man kann dabei alsbald in folgender Weise verfahren:

Man übergiesst *m*-Nitrobenzaldehyd mit einer zur Reduction der Nitrogruppe genau ausreichenden Menge einer Auflösung von 150 g Zinnchlorür $\text{SnCl}_2 + 2 \text{ aq}$ in 1 L concentrirter Salzsäure und erwärmt das Gemisch unter häufigem Umschütteln auf 40—50°. Der *m*-Nitrobenzaldehyd löst sich dabei mit weingelber Farbe auf, die später in eine rothe übergeht. Die Umwandlung desselben in *m*-Amidobenzaldehyd ist beendet, sobald Zinnchlorür sich in der Lösung durch Quecksilberchlorid nicht mehr nachweisen lässt. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich gewöhnlich geringe Mengen eines rothen, zinnhaltigen, amorphen Niederschlages ab, welche man durch Filtriren entfernt.

Fügt man nun eine wässrige Lösung von Natriumnitrit zu der stark abgekühlten, filtrirten, salzsauren Lösung, bis in einer Probe derselben durch Jodzinkstärkelösung ein geringer Ueberschuss von salpetriger Säure nachzuweisen ist, und versetzt man danach mit einer weiteren Menge starker Salzsäure, so erstarrt die Lösung nach einiger Zeit zu einem aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei.

Die durch Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser leicht zu isolirende Substanz bräunt sich schwach beim Trocknen an der Luft; sie ist eine nach der Formel: $2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COH})(\text{N}^1\text{N}^3\text{Cl})], \text{SnCl}_4$ zusammengesetzte Doppelverbindung von Zinnchlorid mit dem Chlorid des *m*-Diazobenzaldehyds. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzt sich bereits bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Methoxybenzaldehyd. Sie zeigt keine besonders explosiven Eigenschaften und verpufft ganz gelinde, wenn man sie über einer offenen Flamme erhitzt.

Der Stickstoff lässt sich darin unschwer auf folgende Weise bestimmen:

Man übergiesst die Substanz in einem Kölbchen mit ausgekochtem Wasser und verbindet das Kölbchen einerseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat, andererseits mit einem Gasableitungsrohre. Nachdem man durch Zuleiten von Kohlensäure die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt hat, bringt man das Gasableitungsrohr unter ein mit Kalilauge gefülltes Eudiometer und überzeugt sich, dass das eintretende Gas völlig absorbirt wird. Man erhitzt darauf die im Kolben befindliche Flüssigkeit anfangs gelinde, später bis zum Sieden. Wenn die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, leitet man wieder Kohlensäure hinzu, bis sich im Eudiometer die gesammte Menge des entwickelten

Stickstoffs befindet. Das Volum und Gewicht desselben werden in bekannter Weise bestimmt.

Die mitgetheilte Formel der obigen Doppelverbindung wird durch die folgenden, bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen bestätigt.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₄	168	28.15	28.08	—	—
H ₁₀	10	1.68	1.85	—	—
N ₄	56	9.38	—	9.32	—
Cl ₆	213	35.69	—	—	36.37
Sn	117.8	19.74	—	—	—
O ₂	32	5.36	—	—	—
	596.8	100.00.			

Wenn man die durch Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft von überschüssiger Salzsäure befreite Doppelverbindung durch wenig Wasser zersetzt und die dabei erhaltene Lösung erkalten lässt, so krystallisirt der gebildete Metoxybenzaldehyd aus. Derselbe wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Will man bei der Darstellung des Metoxybenzaldehyds die obige Doppelverbindung nicht isoliren, so versetzt man die Zinnchlorid enthaltende, salzsaure Lösung des *m*-Anidobenzaldehyds mit dem doppelten Volum Wasser, fügt Natriumnitrit in der beschriebenen Weise hinzu, erhitzt auf 60°, wobei eine lebhafte Stickstoffentwicklung eintritt, und später zum Sieden, filtrirt die erkaltete Lösung von ausgeschiedenen, harzigen Reactionsproducten ab und schüttelt mit Aether aus. Dieser nimmt neben Metoxybenzaldehyd reichliche Mengen von Zinnchlorid auf. Um letzteres zu entfernen, versetzt man die ätherische Lösung mit Wasser und siedet darauf den Aether ab. Aus der zurückbleibenden wässerigen Lösung wird das Zinn durch Ammoniak als Zinnsäurehydrat gefällt. Man saugt die Lösung von dem voluminösen Zinnniederschlag ab, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und extrahirt den darin vorhandenen Metoxybenzaldehyd mit Aether. Dem Zinnniederschlag sind weitere Mengen von Metoxybenzaldehyd durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol zu entziehen.

Der reine Metoxybenzaldehyd löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, bei 104° schmelzenden Nadeln. Er ist leicht löslich auch in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich dagegen in Ligroin. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt und durch neutrales Bleiacetat gefällt. Durch dieses Verhalten zumal unterscheidet sich der Metoxybenzaldehyd von dem Paroxybenzaldehyd, in dessen wässeriger Lösung Bleiacetat keinen Niederschlag erzeugt.

Der Metoxybenzaldehyd bildet mit saurem, schwefligsaurem Natrium eine in Wasser leicht lösliche Doppelverbindung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₇	84	68.85	68.63
H ₆	6	4.92	4.93
O ₂	32	26.23	—
	122	100.00.	

Um die beschriebene Verbindung mit Sicherheit als Metoxybenzaldehyd zu charakterisiren, haben wir constatirt, dass dieselbe durch schmelzendes Kaliumhydrat in Metoxybenzoësäure übergeführt wird und bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ihre wässrige Lösung in Metoxybenzylalkohol übergeht.

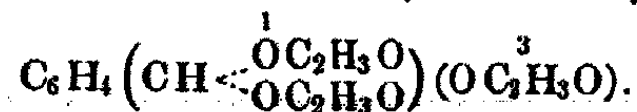
Acetmetoxybenzaldehyd, C₆H₄(COH)(OC₂H₃O).

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 2 Theile Metoxybenzaldehyd und 1 Theil Kaliumhydrat in Wasser auf und verdampft die Lösung zur Trockne. Man suspendirt das erhaltene Kaliumsalz in wasserfreiem Aether und fügt die genau äquivalente Menge von Essigsäureanhydrid hinzu. Man schüttelt häufig um und filtrirt nach etwa 24 Stunden die ätherische Lösung von dem gebildeten essigsäuren Kalium ab. Beim Verdunsten des Aethers bleibt der Acetmetoxybenzaldehyd als Oel zurück, welches bei 263° farblos und unzersetzt destillirt und mit saurem, schwefligsaurem Natrium eine schwer lösliche Doppelverbindung bildet.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	65.85	65.73
H ₈	8	4.87	4.99
O ₃	48	29.28	—
	164	100.00.	

Essigsäureacetmetoxybenzaldehyd,



Diese Verbindung entsteht, wenn man Metoxybenzaldehyd in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3—4 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reactionsproduct wird zur Entfernung überschüssigen Essigsäureanhydrids in Wasser gegossen. Dabei scheidet sich ein Oel ab, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Aus der durch Abpressen zwischen Fliesspapier von dem Oel befreiten Masse wird der Essigsäureacetmetoxybenzaldehyd

durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen erhalten, welche bei 76° schmelzen. Die Verbindung löst sich schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₃	156	58.65	55.46
H ₁₄	14	5.26	5.31
O ₆	96	36.09	—
	266	100.00.	

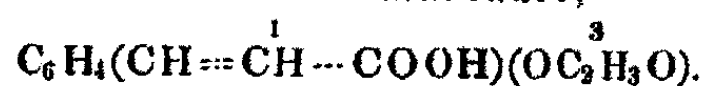
Methylmetoxybenzaldehyd, C₆H₄(C¹OH)(O³CH₃).

Die Darstellungsweise, sowie die Eigenschaften dieser Verbindung sind bereits in der angezogenen Patentbeschreibung kurz angeführt worden. Wir haben den Methylmetoxybenzaldehyd durch vierstündiges Digeriren einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. Metoxybenzaldehyd, 1 Mol. Kaliumhydrat und etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl in geschlossenen Gefässen bei 100° bereitet. Man verjagt nach Zusatz von Wasser den Methylalkohol und treibt das sich dabei abscheidende Oel im Dampfströme über. Das aus dem Destillat isolirte Oel siedet unzersetzt bei 230°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether und fast unlöslich in Wasser, besitzt einen angenehmen Geruch und bildet mit saurem, schwefligsaurem Natrium eine schwer lösliche Doppelverbindung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	70.59	70.39
H ₈	8	5.88	6.22
O ₂	32	23.53	—
	136	100.00.	

Acetmetacumarsäure,



Behufs Darstellung dieser Verbindung wird ein Gemisch aus 1 Theil Metoxybenzaldehyd, 7 Theilen wasserfreien, gepulverten Natriumacetats und 5 Theilen Essigsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben fünf Stunden lang im Sieden erhalten. Das Reactionsproduct wird, bevor es erstarrt, in heisses Wasser gegossen, welches das vorhandene Natriumacetat auflöst und das überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt, während sich ein dunkles Oel abscheidet. Man trennt davon die wässrige Lösung durch Decantiren, nimmt das Oel in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung, um unzersetzten Metoxybenzaldehyd, resp. gebildeten Acetmetoxybenzaldehyd zu ent-

fernen, mit einer Lösung von Natriumbisulfat. Man entzieht darauf der ätherischen Lösung die darin vorhandene Acetmetacumarsäure durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung. Bei dem Ansäuern der letzteren mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die Acetmetacumarsäure in Form weisser Krystallnadeln ab, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser constant bei 151° schmelzen. Man darf die Säure nicht allzulange mit Wasser kochen, wenn man die Abspaltung der Acetylgruppe völlig vermeiden will.

Die Acetmetacumarsäure löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether sowie Benzol und wird aus der Auflösung in Benzol durch Ligroin gefällt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₁	132	64.08	64.43	64.27
H ₁₀	10	4.85	5.12	5.06
O ₄	64	31.07	—	—
	206	100.00.		

Eine neutrale Lösung von acetmetacumarsaurem Ammoniak (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) giebt die folgenden Reactionen:

Zinksulfat fällt daraus ein weisses Zinksalz, welches sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lässt. Kupfersulfat erzeugt einen weissgrünen, in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löslichen Niederschlag. Auf Zusatz von Silbernitrat scheidet sich ein weisses Silbersalz aus, das aus einer Auflösung in siedendem Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Bleiacetat giebt einen weissen Niederschlag, der sich beim Erhitzen harzig zusammenzieht.



Die Acetmetacumarsäure lässt sich durch Erhitzen mit Alkalilauge leicht entacetylire. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich die Metacumarsäure auf Zusatz von Schwefelsäure als braune Krystallmasse ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewinnt man sie in Form starker, weisser Prismen, die bei 191° schmelzen. Die Metacumarsäure ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe, welche beim Erhitzen in ein dunkles Roth übergeht.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
	I.	II.	I.
C ₉	108	65.85	65.76
H ₈	8	4.87	4.93
O ₃	48	29.28	—
	164	100.00.	

Eine wässrige Lösung ihres neutralen Ammoniaksalzes (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) giebt die folgenden Reactionen:

Zinksulfat fällt daraus ein selbst in siedendem Wasser schwer lösliches Zinksalz. Kupfersulfat erzeugt einen hellgrünen und Bleiacetat einen voluminösen, weissen Niederschlag. Auf Zusatz von Silbernitrat scheidet sich ein weisses, krystallinisches Silbersalz ab, das sich beim Kochen nur langsam schwärzt.

Die Metacumarsäure lässt sich unschwer auch erhalten, wenn man das schön krystallisirte salpetersaure Salz der Metadiazozimmtsäure,

$C_6H_4(COOH)(N \equiv N \cdots N O_3)$, welches kaum explosive Eigenschaften besitzt, mit Wasser kocht. Das soeben erwähnte Salz bildet sich, wie S. Gabriel neuerdings im hiesigen Laboratorium beobachtet hat, leicht, wenn man *m*-Amidozimmtsäure in Salpetersäure suspendirt, die zur Diazotirung erforderliche Menge salpetrigsauren Natriums hinzubringt und die entstandene Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Salpetersäure versetzt.

Hydrometacumarsäure, $C_6H_4(CH_2 \cdots CH_2 \cdots COOH)(OH)$.

Wenn man 1 Theil Metacumarsäure mit 40—50 Theilen Wasser und 40 Theilen festen, 4procentigen Natriumamalgams eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, die vom Quecksilber abgegossene, alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure ansäuert und mit Aether ausschüttelt, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers die Hydrometacumarsäure in langen, spiessigen Nadeln. Die Verbindung scheidet sich im reinen Zustande ab, wenn man ihre Auflösung in Benzol mit Ligroin versetzt. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich und schmilzt im reinen Zustande bei 111° .

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	65.06	64.89
H ₁₀	10	6.02	6.27
O ₃	48	28.92	—
	166	100.00	

Eine wässrige Auflösung des neutralen Ammoniaksalzes der Hydrometacumarsäure (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) giebt die folgenden Reactionen:

Zinksulfat erzeugt einen weissen, flockigen, beim Kochen der Flüssigkeit ungelöst bleibenden Niederschlag, Kupfersulfat ruft eine grüne und Bleiacetat eine weisse, krystallinische Fällung hervor. Silbernitrat fällt ein weisses Silbersalz, welches sich beim Kochen nicht schwärzt, in siedendem Wasser löslich ist und sich daraus beim Erkalten krystallinisch wieder abscheidet.

Die Hydrometacumarsäure ist bereits vor einigen Jahren von J. Braunstein¹⁾ durch Schmelzen von *m*-sulfohydrozimmtsäurem Natrium mit Kaliumhydrat dargestellt worden. Die beschriebenen Eigenschaften der Säure stimmen mit den von J. Braunstein beobachteten überein.

Methylmetacumarsäure, $C_6H_4(CH=CH^1\cdots COOH)(OCH_3^3)$.

Dieselbe kann durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Methylmethoxybenzaldehyd bereitet werden.

Bessere Ausbeuten als auf diesem Wege erhält man, wenn man eine methylalkoholische Lösung von 2 Theilen Metacumarsäure, 1 Theile Kaliumhydrat und 5 Theilen Methyljodid in verschlossenen Gefässen einige Stunden bei 100° digerirt. Man versetzt das Reactionsproduct mit Wasser, verdunstet den Methylalkohol, nimmt das ausgeschiedene Oel in Aether auf, verdunstet den Aether und erhitzt den Rückstand, welcher aus dem Methyläther der Methylmetacumarsäure besteht, mit verdünnter Kalilauge, bis man eine klare Lösung erhält. Salzsäure scheidet daraus die durch Verseifen des Methyläthers gebildete Methylmetacumarsäure ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird dieselbe in langen, weissen Nadeln erhalten, welche bei 115° schmelzen.

Die Methylmetacumarsäure löst sich unschwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	67.42	67.57
H ₁₀	10	5.61	5.71
O ₃	48	26.97	—
	178	100.00	

Aus einer mit Ammoniak genau neutralisirten, wässerigen Lösung der Methylmetacumarsäure (Löslichkeitsverhältniss 1:50) wird durch Zinksulfat ein weisses, flockiges, sehr schwer lösliches Zinksalz, durch Kupfersulfat ein hellgrünes, krystallinisches Kupfersalz, durch Bleiacetat ein weisses, in viel siedendem Wasser lösliches Bleisalz und durch Silbernitrat ein weisses Silbersalz gefällt, das sich aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisiren lässt.

Methylhydrometacumarsäure,

$C_6H_4(CH_2\cdots CH_2^1\cdots COOH)(OCH_3^3)$.

Ebenso wie die Metacumarsäure wird auch die Methylmetacumarsäure in eine um zwei Wasserstoffatome reichere, sogenannte Hydrosäure

¹⁾ Inaugural-Dissertation (Zürich). Gedruckt in München (Theodor Ackermann) 1876.

umgewandelt, wenn man ihre wässrige Lösung mit Natriumamalgam erhitzt. Säuert man nach Beendigung der Reaction die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, so erhält man durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des Aethers aus dem Aetherauszuge die Methylhydrometacumarsäure in Form eines schwerflüssigen Oeles, welches bei mehrtägigem Verweilen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure zu langen, durchsichtigen Nadeln erstarrt. Die Verbindung ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so leicht löslich, dass man sie durch Umkrystallisiren nicht wohl reinigen kann. Wir haben die Substanz zwischen Fliesspapier gut abgepresst und das dadurch erhaltene, bei 51° schmelzende Krystallpulver alsbald der Elementaranalyse unterworfen.

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	66.66	66.13
H ₁₂	12	6.67	6.66
O ₃	48	26.67	—
	180	100.00	

Eine wässrige Lösung des neutralen Ammoniaksalzes der Methylhydrometacumarsäure (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) giebt die folgenden Reactionen:

Zinksulfat fällt daraus ein schwer lösliches, weisses Zinksalz, Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz, Bleiacetat einen weissen, krystallinischen Niederschlag und Silbernitrat ein weisses Silbersalz, das sich aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisiren lässt.

In der Beschreibung des früher erwähnten Patentes und besonders in der Beschreibung eines am 27. Mai dieses Jahres ausgelegten Zusatzpatentes (F. 1308) ist angegeben, dass bei der Nitrirung von Metoxybenzaldehyd drei isomere Mononitroproducte erhalten werden, und dass durch Nitrirung des Methylmetoxybenzaldehyds ebenfalls drei isomere Mononitroproducte entstehen. Wir können diese Angaben zum Theil bestätigen, zum Theil haben wir aber durchaus abweichende Resultate erhalten und glauben daher auch unsere, nach dieser Richtung gemachten Beobachtungen etwas ausführlicher darlegen zu sollen.

Nitrirung des Metoxybenzaldehyds.

Wenn man nach der Patentvorschrift 1 Theil Metoxybenzaldehyd in 5 Theile gut abgekühlter Salpetersäure von 1.4 Volumgewicht einträgt, oder wenn man 1 Theil Metoxybenzaldehyd mit 10 Theilen Salpetersäure von 1.1 Volumgewicht erwärmt und nach beendigter Reaction die Flüssigkeit in Wasser giesst, resp. mit Wasser verdünnt,

so scheidet sich eine gelbe Krystallmasse in reichlicher Menge aus, welche sich nach dem Trocknen nur zum Theil in Benzol resp. Chloroform löst. Der in diesen Lösungsmitteln unlösliche Theil schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 166° , wir bezeichnen denselben als β -Nitrometoxybenzaldehyd. Der in Chloroform, resp. Benzol lösliche Theil erwies sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge zweier verschiedener Verbindungen, welche zweckmässig durch ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen von Benzol und Ligroin von einander getrennt werden. In diesem ist ein bei 138° schmelzender Körper schwer löslich, während die sich darin leicht lösende Verbindung nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 128° schmilzt. Wir nennen die letztere α -Nitrometoxybenzaldehyd und die bei 138° schmelzende Substanz γ -Nitrometoxybenzaldehyd.

Die drei isomeren Verbindungen lassen sich auch nach einer in der Beschreibung des Zusatzpatentes enthaltenen Vorschrift trennen.

Wenn man das Product der Nitrirung von Metoxybenzaldehyd in heissem Wasser löst, die Krystallblättchen, welche sich ausscheiden, solange die Temperatur der Lösung nicht unter 50° gesunken ist, rasch auf einem Filter sammelt und sie mehrfach umkrystallisirt, so erhält man reinen, bei 128° schmelzenden α -Nitrometoxybenzaldehyd. Aus der von dieser Verbindung abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich bei weiterem Erkalten ein Gemenge von Nadeln und Prismen ab. Behandelt man dasselbe mit siedendem Chloroform, so bleibt der in Nadeln krystallisirende, bei 166° schmelzende β -Nitrometoxybenzaldehyd ungelöst zurück. Die Chloroformlösung hinterlässt einen Rückstand, aus welchem durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin der in Prismen krystallisirende, bei 138° schmelzende γ -Nitrometoxybenzaldehyd isolirt werden kann.

α -Nitrometoxybenzaldehyd, $C_6H_3(COH)(OH)(NO_2)$.

Die Verbindung krystallisirt in gelben Blättchen, welche bei 128° schmelzen, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter und leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin löslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₇	84	50.294	49.92	—
H ₅	5	2.994	3.32	—
N	14	8.382	—	8.17
O ₄	64	38.330	—	—
	167	100.000.		

β -Nitromethoxybenzaldehyd, $C_6H_3(COH)(OH)(NO_2)$.

Die Substanz ist in Wasser leichter löslich als die soeben beschriebene isomere Verbindung, löst sich auch in Alkohol und Aether, ist aber sehr schwer löslich in Benzol sowie Chloroform und krystallisirt in Nadeln, die bei 166° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	50.29	49.98 pCt.
H	2.99	3.29 »
N	8.38	8.49 »

 γ -Nitromethoxybenzaldehyd, $C_6H_3(COH)(OH)(NO_2)$.

Dieser Körper krystallisirt in Prismen, ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht und in Ligroin schwer löslich. Er schmilzt bei 138° .

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	50.29	50.16 pCt.
H	2.99	3.19 »
N	8.38	8.08 »

Die drei beschriebenen isomeren Nitromethoxybenzaldehyde lassen sich ohne Schwierigkeit in drei isomere Nitromethylmethoxybenzaldehyde umwandeln, wenn man sie in methylalkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Kaliumhydrat und einem geringen Ueberschusse von Jodmethyl digerirt, nach beendeter Einwirkung Wasser hinzufügt, den Methylalkohol verjagt und die sich dabei ausscheidende Krystallmasse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

 α -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, $C_6H_3(COH)(OCH_3)(NO_2)$.

Die aus dem α -Nitromethoxybenzaldehyd erhaltene Verbindung ist eine in verfilzten, weissen Nadeln krystallisirende, bei 107° schmelzende Substanz, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, und schwer in Wasser löst.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	53.04	52.87
H ₇	7	3.87	4.10
N	14	7.73	—
O ₄	64	35.36	—
	181	100.00.	

β -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, $C_6H_3(COH(OCH_3)(NO_2))$.

Das aus dem β -Nitromethoxybenzaldehyd erhaltene Methylproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen, welche bei 82—83° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer aber in Wasser.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	53.04	52.77 pCt.
H	3.87	4.01 »

γ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, $C_6H_3(COH)(OCH_3)(NO_2)$.

Das Methylderivat des γ -Nitromethoxybenzaldehyds krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, welche bei 98° schmelzen, in Alkohol, Aether, sowie Benzol löslich und in Wasser schwer löslich sind.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	53.04	52.96 pCt.
H	3.87	4.22 »

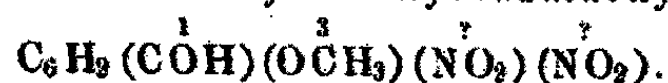
Die beschriebenen drei isomeren Nitromethylmethoxybenzaldehyde sind diejenigen, welche nach der Beschreibung des Zusatzpatentes auch bei der Nitrirung von Methylmethoxybenzaldehyd entstehen sollen. Wir haben die drei genannten Verbindungen auf diesem Wege bislang nicht erhalten; die einschlägigen Versuche haben vielmehr zu den im Nachstehenden beschriebenen Ergebnissen geführt:

Nitrirung von Methylmethoxybenzaldehyd.

Wenn man Methylmethoxybenzaldehyd (1 Mol.) in eine gut gekühlte Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrat in concentrirter Schwefelsäure tropfenweise einträgt und dafür Sorge trägt, dass die Temperatur während der Nitrirung 20° niemals übersteigt, so erhält man beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser eine sehr reichliche Ausscheidung einer weissen Krystallmasse, welche sich bei der Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln alsbald als ein Gemisch von zwei verschiedenen Verbindungen zu erkennen giebt. Die eine derselben ist in siedendem Wasser leicht löslich, die andere darin nahezu unlöslich. Der unlösliche Theil wird durch Umkrystallisiren aus Benzol, in starken, bei 155° schmelzenden Prismen, der lösliche Theil nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser in weissen, bei 110° schmelzenden Nadeln erhalten. Da der Schmelzpunkt beider Körper sich bei dem Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungs-

mitteln nicht mehr ändert, so glauben wir, beide als chemische Individuen ansprechen zu dürfen. Die Elementaranalyse hat ergeben, dass beide Dinitroderivate des Methylmethoxybenzaldehyds sind. Wir bezeichnen die bei 110° schmelzende Substanz als α -, den bei 155° schmelzenden Körper als β -Dinitromethylmethoxybenzaldehyd.

α -Dinitromethylmethoxybenzaldehyd,



Der bei 110° schmelzende α -Dinitromethylmethoxybenzaldehyd krystallisirt aus Wasser in schönen, weissen Nadeln. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr schwer aber in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₉	96	42.48	42.37	—
H ₆	6	2.65	3.02	—
N ₂	28	12.39	—	12.15
O ₆	96	42.48	—	—
	226	100.00.		

In weit grösserer Menge bildet sich der

β -Dinitromethylmethoxybenzaldehyd,



Die bei 155° schmelzende Verbindung löst sich, wie schon bemerkt, fast nicht in Wasser; von Alkohol, Chloroform und Benzol wird sie beim Erwärmen aufgenommen und scheidet sich aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel beim Erkalten in derben, weissen Prismen wieder ab.

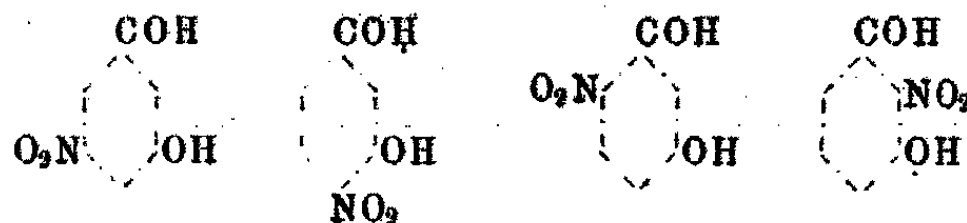
Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	42.48	42.61 pCt.
H	2.65	2.90 »
N	12.39	12.27 »

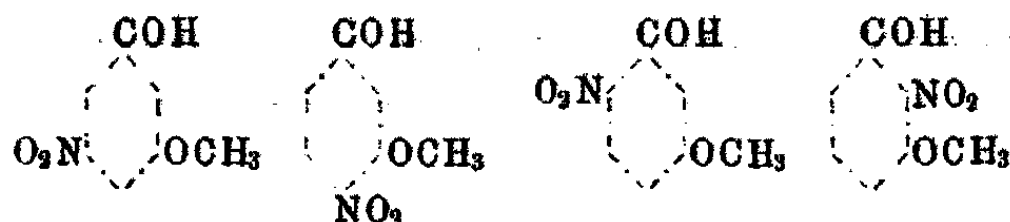
Wir haben den Methylmethoxybenzaldehyd unter den verschiedensten Bedingungen zu nitriren versucht, Salpetersäure von den verschiedensten Concentrationen und bei den verschiedensten Temperaturen darauf einwirken lassen, bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure oder einer Auflösung von Salpeter in Schwefelsäure jeden Ueberschuss von Salpetersäure resp. Salpeter sorgfältig vermieden, dabei aber immer die beiden oben erwähnten Dinitroderivate des Methylmethoxybenzaldehyds und niemals einen der aus den drei isomeren Mononitro-

metoxybenzaldehyden unschwer darstellbaren drei isomeren Mononitromethylmethoxybenzaldehyde erhalten.

Was nun die Stellung der Nitrogruppe in den nitrierten Metoxybenzaldehyden anlangt, so können der Theorie nach aus dem Metoxybenzaldehyd vier isomere Mononitroderivate entstehen, deren Constitution die folgenden vier Schemata veranschaulichen:

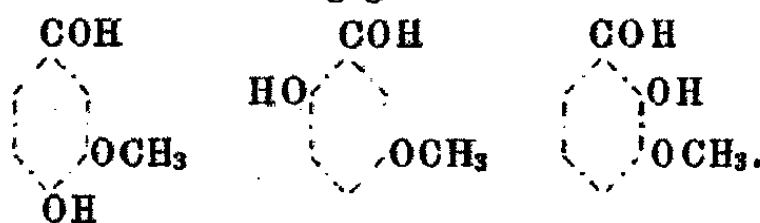


und denen vier Mononitromethylmethoxybenzaldehyde von den Formeln:



entsprechen.

Da bei der Nitrierung phenolartiger Körper die Nitrogruppe gewöhnlich in die Ortho- oder Parabeziehung zum Phenolhydroxyl tritt, so hat man für die aus dem Metoxybenzaldehyd dargestellten drei isomeren Nitromethoxybenzaldehyde und für die daraus erhaltenen drei isomeren Nitromethylmethoxybenzaldehyde in erster Linie die in beiden Reihen zuletzt aufgeführten drei Formeln ins Auge zu fassen. Den fraglichen drei nitrierten Methylmethoxybenzaldehyden entsprechen drei hydroxylierte Methylmethoxybenzaldehyde, deren Constitution durch die nachstehenden Schemata wiedergegeben wird:



Die erste Formel kommt dem Vanillin, die zweite dem von W. H. Max Müller und dem einen von uns¹⁾ aus Methylhydrochinon dargestellten α -Metamethoxysalicylaldehyd und die dritte dem von P. Koppe und dem einen von uns²⁾ neben Vanillin aus dem Guajacol bereiteten β -Metamethoxysalicylaldehyd zu.

Sind daher die beschriebenen Nitromethylmethoxybenzaldehyde nach den fraglichen drei Formeln zusammengesetzt, so müssen sie in Vanillin, sowie α - und β -Metamethoxysalicylaldehyd übergehen,

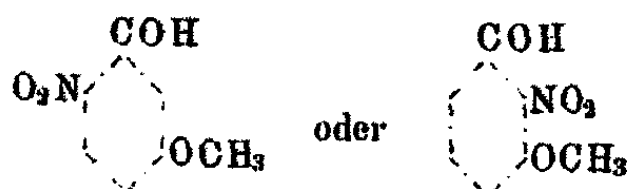
¹⁾ Diese Berichte XIV, 1990.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2022.

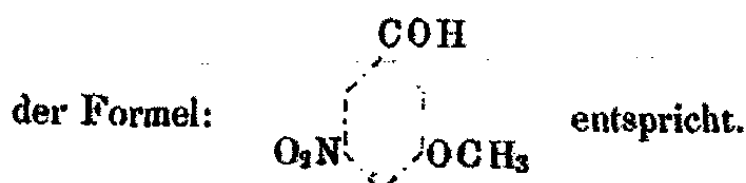
wenn sie unter analogen Bedingungen, wie diese für die Umwandlung von *m*-Nitrobenzaldehyd in Methoxybenzaldehyd angegeben sind, amidirt, diazotirt und darauf hydroxyliert werden.

Die erwähnten Reactionen verlaufen bei den drei isomeren Nitromethylmethoxybenzaldehyden nicht mehr so glatt, wie bei dem *m*-Nitrobenzaldehyd. In der That erhält man jedoch auf diese Weise aus dem bei 98° schmelzenden γ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, welcher durch Methylierung des bei 138° schmelzenden γ -Nitromethoxybenzaldehyds entstanden ist, ein nach Vanillin riechendes Product. Obschon uns die Bereitung völlig reinen Vanillins auf dem angegebenen Wege bis jetzt nicht gelungen ist, so halten wir doch die Darstellbarkeit dieser Verbindung aus dem γ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd für genügend sicher nachgewiesen, um daraus die Stellungenbeziehung der Nitrogruppe zu dem Aldehydrest (COH) in der zuletzt genannten Substanz folgern zu können. Da das Vanillin ein parahydroxylierter Methylmethoxybenzaldehyd ist, so muss der γ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd als paranitrirter Methylmethoxybenzaldehyd und der γ -Nitromethoxybenzaldehyd als paranitrirter Methoxybenzaldehyd aufgefasst werden. Wir haben demgemäss die Stellung der Nitrogruppe in den Formeln der zuletzt erwähnten beiden Verbindungen bezeichnet. Das mehrfach angeführte Patent basirt auf der soeben discutirten Darstellungsweise des Vanillins.

Am glattesten verläuft der Process der Amidirung, Diazotirung u. s. w. mit dem bei 82—83° schmelzenden β -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, welcher sich aus dem bei 166° schmelzenden β -Nitromethoxybenzaldehyd gewinnen lässt. Das daraus bis jetzt erhaltene Product stimmt jedoch in seinen Eigenschaften weder mit dem α -, noch mit dem β -Metamethoxysalicylaldehyd überein. Es erscheint uns daher zweifelhaft, ob die Zusammensetzung des β -Nitromethylmethoxybenzaldehyds in der That durch eine der beiden Formeln:



auszudrücken ist; wir halten es vielmehr für möglich, dass dieselbe



Aus dem bei 107° schmelzenden α -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, welcher aus dem bei 128° schmelzenden α -Nitromethoxybenzaldehyd gewonnen wird, haben wir bislang durch Amidirung, Diazotirung u. s. f. nur undefinirbare, harzige Producte erhalten.

In der Beschreibung des mehrfach erwähnten Zusatzpatentes sind der α - und β -Nitromethoxybenzaldehyd resp. deren Methylderivate als α - und β -*o*-Nitromethoxybenzaldehyde, bzw. als α - und β -*o*-Nitromethoxymethoxybenzaldehyde bezeichnet. Wir haben daher geprüft, ob diese Körper nicht vielleicht durch andere Reactionen als Derivate des Orthonitrobenzaldehyds gekennzeichnet sind. Durch ein von der badischen Anilin- und Sodafabrik ¹⁾ genommenes Patent ist es bekannt geworden, dass in glattester Weise krystallisirter Indigo entsteht, wenn man eine Auflösung des *o*-Nitrobenzaldehyds in Aceton mit Alkalilauge gelinde erwärmt. Wir haben den α - und β -Nitromethoxymethoxybenzaldehyd der gleichen Reaction unterworfen, dabei aber bislang nur amorphe, tiefgefärbte Harze und nicht krystallisirte Farbstoffe erhalten, welche sich ohne Weiteres als Abkömmlinge des Indigo charakterisiren lassen. Wir haben unsere Versuche nach dieser Richtung zunächst nicht fortgesetzt, um nicht in unberechtigter Weise in eine von anderer Seite begonnene Untersuchung einzugreifen und beschränken uns zur Zeit darauf, zu constatiren, dass die Auffassung des α - und β -Nitromethoxybenzaldehyds als Derivate des *o*-Nitrobenzaldehyds der weiteren experimentellen Begründung bedarf.

416. Ferd. Tiemann und R. Kraas: Zur Constitution des Eugenols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat D; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juni von Hrn. Tiemann.)

Der eine von uns ist durch die von ihm in Gemeinschaft mit N. Nagai ²⁾ nachgewiesene Bildung von Acetvanillin aus Aceteugenol, welche unter analogen Bedingungen wie die Bildung von Benzaldehyd aus den Gliedern der Zimmtreihe und wie die Bildung von Anisaldehyd aus dem Anethol erfolgt, früher zu der Ansicht geführt worden, dass die von E. Erlenmeyer und M. Wassermann ³⁾ gemachte Annahme, das Eugenol $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(OH)$ enthalte eine nach der Formel: $---CH::CH---CH_3$, zusammengesetzte Kohlenstoffseitenkette, die richtige sei. Nachdem N. Nagai und der eine von uns ⁴⁾ gezeigt

¹⁾ Deutsches Patent, unter No. 8384 am 23. Februar 1882 angemeldet.

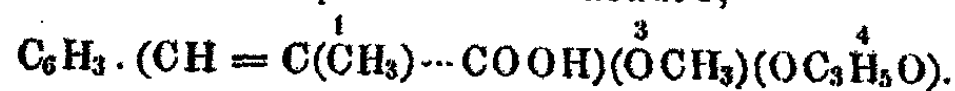
²⁾ Diese Berichte IX, 52.

³⁾ Sitzungsberichte der Bayr. Akad. d. Wissenschaften 1875, 114. Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 387.

⁴⁾ Diese Berichte X, 201.

hatten, dass das Aceteugenol $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(OC_2H_5O)$ unter geeigneten Bedingungen bei der Oxydation in die nach der Formel: $C_6H_3(CH_2COOH)(OCH_3)(OC_2H_5O)$ zusammengesetzte Acetalphahomovanillinsäure übergeht, ist E. Erlenmeyer¹⁾ von der soeben erwähnten Ansicht zurückgekommen und hat die Annahme: »die Kohlenstoffseitenkette des Eugenols sei nach der Formel $---CH_2 \cdot CH::CH_2$ zusammengesetzt«, für die wahrscheinlichste erklärt. Der eine von uns hat später²⁾ die Gründe dargelegt, welche ihn verhindert haben, alsbald den gleichen Schluss zu ziehen, und in der nämlichen Abhandlung weitere Versuche zur Aufklärung der Constitution des Eugenols in Aussicht gestellt. Wir berichten im Folgenden über die dabei bis jetzt erhaltenen Resultate.

Propiohomoferulasäure,



Diese Säure bildet sich, wenn man 1 Theil Vanillin, 1 Theil trockenes, geschmolzenes, propionsaures Natrium und 3 Theile Propionsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben fünf Stunden lang im gelinden Sieden erhält. Beim Eingiessen des Reactionproductes in warmes Wasser scheidet sich am Boden des Gefässes ein braunes Oel ab, welches man durch wiederholtes Erwärmen mit Wasser möglichst von propionsaurem Natrium und Propionsäureanhydrid befreit. Man löst es darauf in Aether, behandelt die ätherische Lösung zur Entfernung von unangegriffenem Vanillin und von gebildetem Propiovanillin mit einer Lösung von Natriumbisulfit und schüttelt sie danach mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium. Diese nimmt die gebildete Propiohomoferulasäure auf, welche sich daraus beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure als gelbes, nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Propiohomoferulasäure in Gestalt schöner, weisser Nadeln gewonnen, die bei 128—129° schmelzen. Sie ist in Wasser und Ligroin unlöslich, wird aber von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₄	168	63.64	63.50
H ₁₆	16	6.06	6.24
O ₅	80	30.30	—
	264	100.00	

¹⁾ Diese Berichte X, 630.

²⁾ Diese Berichte XI, 663.

Wenn man Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zusammen erhitzt und das Reactionproduct mit Wasser auskocht, so erhält man bekanntlich Zimmtsäure.

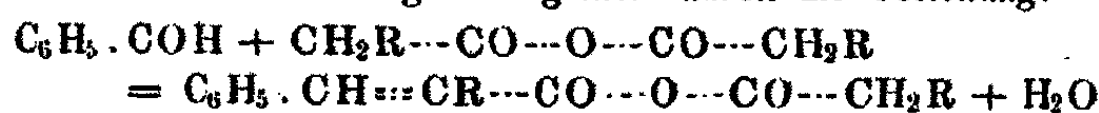
Wenn man an Stelle von Essigsäureanhydrid das Anhydrid eines höheren Homologen der Essigsäure anwendet, so bildet sich, wie die von W. H. Perkin und anderen Chemikern gemachten Erfahrungen lehren, eine Säure, welche man sich durch Austritt von Wasser aus dem Benzaldehyd und dem dem angewandten Anhydrid entsprechenden höheren Homologen der Essigsäure entstanden denken kann.

Wenn man Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und das Natrium-salz einer kohlenstoffreichen Fettsäure auf einander einwirken lässt, so entsteht, wie R. Fittig¹⁾ zuerst gezeigt hat, eine Säure, welche als ein Condensationsproduct aus Benzaldehyd und der dem angewandten Natrium-salz entsprechenden kohlenstoffreichen Fettsäure aufzufassen ist.

Als Endproduct der Reaction wird daher immer ein Condensationsproduct von Benzaldehyd und der kohlenstoffreichsten Säure erhalten, gleichgültig, ob das Natrium-salz derselben in Gegenwart von Essigsäureanhydrid oder ihr Anhydrid in Anwesenheit von Natrium-acetat in Wechselwirkung mit Benzaldehyd tritt.

Da die kohlenstoffärmeren Fettsäuren stärkere Säuren als die kohlenstoffreicheren Fettsäuren sind, so erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass die Natrium-salze der kohlenstoffreicheren Fettsäuren sich bei dem Erhitzen mit den Anhydriden der kohlenstoffärmeren Fettsäuren zunächst zu Natrium-salzen der letzteren und Anhydriden resp. gemischten Anhydriden der kohlenstoffreicheren Fettsäuren umsetzen, und dass die Condensation nicht, wie Fittig²⁾ glaubt, alsbald zwischen Benzaldehyd und den Natrium-salzen der kohlenstoffreicheren Fettsäuren, sondern erst zwischen den gebildeten Anhydriden der kohlenstoffreicheren Säuren und Benzaldehyd stattfindet.

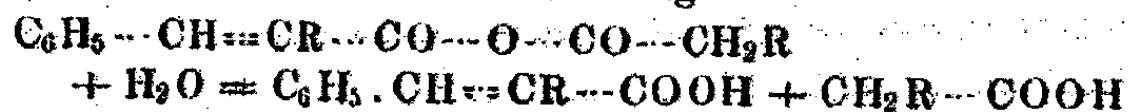
Die gesättigten, einbasischen, kohlenstoffreicheren Säuren der aliphatischen Reihe sind alkylirte Essigsäuren. Bezeichnet man mit R das im Molekül derselben mit dem Essigsäurerest ($-\text{CH}_2-\text{COOH}$) verbundene Alkyl oder ein in der Methylgruppe der Essigsäure vorhandenes Wasserstoffatom und nimmt man ferner an, dass die Reaction bei der Wechselwirkung zwischen Benzaldehyd, Natrium-salzen und Anhydriden der Essigsäurereihe stets in genau analoger Weise verläuft, so lässt sich dieselbe ganz allgemein durch die Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XIV, 1825.

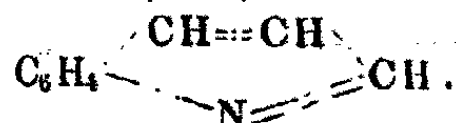
²⁾ loc. cit.

veranschaulichen. Ein zunächst gebildetes gemischtes Anhydrid würde beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:



in seine Componenten zerfallen, und es würde als Endproduct der Reaction immer entweder Zimmtsäure oder eine in der Seitenkette alkylirte Zimmtsäure entstehen.

Die aus dem Benzaldehyd auf dem angegebenen Wege dargestellten Homologen der Zimmtsäure verhalten sich chemisch genau wie die Zimmtsäure; ihre orthohydroxylirten und orthoamidirten Abkömmlinge werden genau unter denselben Bedingungen wie die orthohydroxylirte und die orthoamidirte Zimmtsäure durch Wasserabspaltung in innere Anhydride, sogenannte Cumarine bzw. Carbostyrile umgewandelt; ebenso gehen die orthohydroxylirten und orthoamidirten Derivate der durch Addition von zwei Wasserstoffatomen an die fraglichen Homologen der Zimmtsäure entstehenden Hydrosäuren unter den nämlichen Bedingungen wie die analog zusammengesetzten Abkömmlinge der Hydrozimmtsäure unter Austritt von Wasser in innere Anhydride (Anhydride der homologen *o*-Hydrocumarsäuren, bzw. Hydrocarbostyrile) über. Es ist daher im hohen Grade wahrscheinlich, dass die aus dem Benzaldehyd dargestellten Homologen der Zimmtsäure eine analoge Constitution wie die Zimmtsäure selbst haben. Die Auffassung der fraglichen Homologen der Zimmtsäure als in der Seitenkette alkylirte Zimmtsäuren, und der denselben entsprechenden Homologen der Hydrozimmtsäure als in der Seitenkette alkylirte Hydrozimmtsäuren, trägt diesem Umstande Rechnung. Diese Auffassung wird ferner durch den von A. Baeyer und O. R. Jackson¹⁾ geführten Nachweis gestützt, dass *o*-Amidophenylvaleriansäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---COOH})$, welche keinenfalls in der soeben erläuterten Beziehung zu der Hydrozimmtsäure steht, nicht mehr im Stande ist, ein inneres Anhydrid zu bilden. Ihre Richtigkeit ergibt sich weiter aus den von A. Baeyer, A. Baeyer und O. R. Jackson, sowie Friedländer und Weinberg nachgewiesenen Beziehungen des Hydrocarbostyrils²⁾, der homologen Hydrocarbostyrile³⁾ und des Carbostyrils⁴⁾ zu dem Chinolin:



¹⁾ Diese Berichte XIII, 118.

²⁾ Diese Berichte XII, 1320.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung von P. Friedländer und A. Weinberg.

Es ist demnach kaum zweifelhaft, dass durch die im Vorstehenden angeführte Gleichung tatsächlich der Verlauf der Reaction gekennzeichnet wird, welche bei der Wechselwirkung zwischen Benzaldehyd, Natriumsalzen und Anhydriden von Säuren der Essigsäurereihe eintritt.

Das Vanillin ist ein parahydroxylirter, metamethoxylirter Benzaldehyd. Dasselbe wird unter der Einwirkung von Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid zunächst in Propiovanillin, d. i. einen parapropionoxylirten, metamethoxylirten Benzaldehyd, umgewandelt, welcher sich bei dem Erhitzen mit den genannten Agentien genau in der gleichen Weise, wie Benzaldehyd unter den nämlichen Bedingungen, umsetzt und mithin dadurch schliesslich in eine parapropionoxylirte, metamethoxylirte, in der Kohlenstoffseitenkette methylyrte Zimmtsäure übergeführt wird. Wir haben dieselbe als Propiohomofeulasäure bezeichnet; die mitgetheilte Formel bringt ihre soeben erläuterte Constitution zum Ausdruck.

Säureanhydride werden bei dem Schütteln ihrer ätherischen Lösungen mit Sodalösung meist langsam zersetzt. Aus dem Umstande, dass die ätherische Lösung des nur kurze Zeit mit Wasser gekochten Productes der Reaction von Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat auf Propiovanillin beim Schütteln mit Sodalösung an diese nicht alsbald die gesammte Menge der daraus zu gewinnenden Propiohomofeulasäure abgibt, was der Fall sein würde, wenn dieselbe nur freie Propiohomofeulasäure enthielte, glauben wir daher folgern zu sollen, dass auch bei der geschilderten Darstellung der Propiohomofeulasäure zunächst ein gemischtes Anhydrid entsteht. Die Zersetzung erfolgt in diesem Falle so langsam, dass es sich, behufs Verhütung von Verlusten, empfiehlt, aus der mit Sodalösung geschüttelten ätherischen Lösung des Reactionsproductes den Aether zu verdunsten und den Rückstand mit Alkalilauge zu kochen. Aus der dabei erhaltenen alkalischen Lösung haben wir bei den meisten Darstellungen weitere, häufig nicht unerhebliche Mengen von der hier nach beschriebenen Homofeulasäure gewonnen, welche aus der Propiohomofeulasäure beim Erhitzen mit Alkalilauge entsteht.

Homofeulasäure, $C_6H_3 \cdot (CH \equiv C(CH_3) \cdots COOH)(OCH_3)(OH)$.

Die Homofeulasäure wird erhalten, wenn man die Propiohomofeulasäure mit verdünnter Natronlauge etwa zehn Minuten lang erhitzt. Sie scheidet sich aus der rothbraun gefärbten alkalischen Lösung auf Zusatz von Säuren in Nadeln aus. Man darf zum Verseifen der Propiohomofeulasäure nicht zu starke Natronlauge verwenden und nicht zu lange kochen, da sonst eine weitergehende Zersetzung stattfindet, welche sich besonders durch das Auftreten eines eugenolartigen Geruchs bemerkbar macht. Behufs Reinigung der rohen Homofeula-

säure führt man dieselbe durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat in ihr Bariumsalz über.

Die aus der durch Thierkohle entfärbten Lösung des Bariumsalzes durch Salzsäure abgeschiedene Homoferulasäure wird durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser in schwach gelb gefärbten, rhombisch zugespitzten, grossen, flachen, zum Theil büschelförmig gruppirten Tafeln erhalten, welche bei 167—168°, also fast genau bei derselben Temperatur wie die Ferulasäure (168—169°), schmelzen und bei 154° wieder erstarren.

Die Säure ist in kaltem Wasser und Ligroin nahezu unlöslich, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Chloroform und Benzol wird sie nur schwierig aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Homoferulasäure roth. Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung derselben eine rothbraune Färbung hervor, welche jedoch beim Kochen wieder verschwindet.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₁	132	63.46	63.66	63.59
H ₁₂	12	5.77	5.99	6.02
O ₄	64	30.77	—	—
	208	100.00		

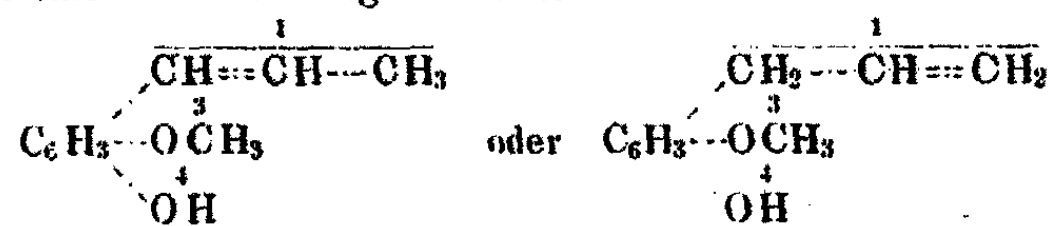
In einer im Verhältniss von 1 : 50 hergestellten, neutralen Lösung des Ammoniaksalzes der Homoferulasäure bewirkt Silbernitrat einen flockigen, weissen Niederschlag, der sich rasch schwärzt; Kupfersulfat bringt eine, in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe lösliche, graugrüne, amorphe Fällung hervor; Bleiacetat erzeugt einen hellgelben Niederschlag; auf Zusatz von Zinksulfat scheiden sich feine, weisse, in siedendem Wasser lösliche Nadeln aus. Das durch Kochen der Homoferulasäure mit Bariumcarbonat dargestellte, in Wasser lösliche Bariumsalz krystallisirt in gelben Nadeln und ist nach der Formel (C₁₁H₁₁O₄)₂Ba zusammengesetzt.

Bei der Bestimmung des Bariums in diesem Salze wurde das folgende Resultat erhalten:

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.86	24.51 pCt.

Abspaltung von Kohlensäure aus der Homoferulasäure.

Wir haben bereits erläutert, dass die Constitution des Eugenols durch eine der beiden folgenden Formeln:



auszudrücken ist. Eine nach der ersten der beiden Formeln zusammengesetzte Verbindung lässt sich durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Homoferulasäure darstellen. Wir haben dieselbe etwas eingehender untersucht, um zu entscheiden, ob dieselbe identisch oder nur isomer mit dem Eugenol ist, ob diesem also die erste oder die zweite der obigen Formeln zukommt.

Wenn man die Homoferulasäure im Kohlensäurestromer erhitzt, so destilliert zwischen 240 und 300° ein rothbraunes Oel, welches zum grösseren Theile aus unzersetzter Substanz und zum kleineren Theile aus der gesuchten Verbindung besteht. Um eine vollständigere Abspaltung der Kohlensäure zu bewirken, haben wir ein inniges Gemisch von 1 Mol. Homoferulasäure und 1 Mol. gebranntem Kalk in Portionen von 3—5 g der trockenen Destillation unterworfen. Man erhält dabei ein gelbbraunes Oel, welches zwischen 250 und 270° übergeht. Durch Auflösen in Aether und Schütteln der ätherischen Lösung mit einer verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat konnte dasselbe von Spuren darin noch vorhandener unzersetzter Homoferulasäure, sowie von färbenden Verunreinigungen befreit werden. Bei der fractionirten Destillation ging der weitaus grösste Theil zwischen 258—262°, ein kleiner Theil unterhalb dieser Temperatur und eine geringe Menge gelber Condensationsproducte über 262° über.

Das zwischen 258 und 262° siedende Hauptproduct ist ein klares, kaum gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel. Dasselbe löst sich schwierig in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Die damit angestellten Elementaranalysen zeigen, dass es in der That die gesuchte Verbindung ist.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₀	120	73.17	75.35	72.68	72.90
H ₁₂	12	7.31	7.85	7.70	7.78
O ₂	32	19.52	—	—	—
	164	100.00			

Die Formel C₁₀ H₁₂ O₂ wird auch durch die Bestimmung der Dampfdichte des Oeles bestätigt, welche zu der nachstehenden, auf Wasserstoff bezogenen Zahl geführt hat:

Berechnet	Gefunden
82	82.66 pCt.

Um festzustellen, ob die etwas niedriger siedenden Antheile des Spaltungsproductes der Homoferulasäure im Wesentlichen noch aus der Verbindung C₁₀ H₁₂ O₂ bestehen, haben wir auch eine zwischen 252 bis 256° siedende Fraction, welche im Uebrigen genau dieselben Eigenschaften wie das bei 258—262° siedende Oel zeigte, der Elementaranalyse unterworfen und dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	73.17	72.75	72.81 pCt.
H	7.31	7.50	7.68 »

Durch die Analyse wird mithin keinerlei Verunreinigung der obigen Fraction angezeigt.

Die aus der Homoferulasäure dargestellte Verbindung besitzt einen Geruch, welcher dem des Eugenols zwar ähnlich, aber davon doch scharf zu unterscheiden ist. Das zum Zweck eines genauen Vergleiches sorgfältig gereinigte Eugenol siedete bei 247—249°, die neue Verbindung, wie angegeben, bei 258—262°. Mit concentrirter Kali- oder Natronlauge übergossen, erstarrt das bei 258—262° siedende Oel ebenso wie Eugenol zu krystallinischen Verbindungen, welche sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol und gar nicht in ätherhaltigem Alkohol lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst das fragliche Oel ebenso wie das Eugenol mit blüthrother Farbe auf. Beim Eingiessen der dicklichen Flüssigkeit in Wasser scheidet sich in beiden Fällen ein blassrothes, in heissem Wasser lösliches Harz aus. Dasselbe wird von verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen. Die im durchfallenden Lichte braune, alkalische Lösung des aus dem Eugenol erhaltenen Productes zeigt eine stark grüne Fluorescenz; diese Erscheinung tritt in der braunen, alkalischen Lösung des Harzes, welches von dem bei 258—262° siedenden Oele her stammt, in weit geringerem Grade auf. Alkoholische Lösungen von Eugenol werden durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt, auf Zusatz von Ammoniak geht die dunkelblaue Färbung in ein schmutziges Roth über. Alkoholische Lösungen der neuen Verbindung werden dagegen durch Eisenchlorid hellgrün und auf Zusatz von Ammoniak schmutzig dunkelviolet gefärbt.

Auffallend verschieden von dem Eugenol verhält sich die neue Substanz bei längerem Aufbewahren. Das Eugenol geht bei der Destillation zwar farblos über, wird aber in der Vorlage bald grün und nach einiger Zeit völlig undurchsichtig. Die ebenfalls farblos überdestillirende neue Verbindung hält sich dagegen beliebig lange völlig unverändert.

Das Volumgewicht des Eugenols ist von Stenhouse¹⁾ zu 1.076, von Williams²⁾ bei 14° zu 1.0684, von Wassermann³⁾ bei 18° zu 1.063 und bei 0° zu 1.0779, sowie von uns bei 14° neuerdings zu 1.0703 gefunden. Die neue Verbindung dagegen hat bei 16° ein Volumgewicht von 1.080.

Die angeführten Verschiedenheiten lassen keinen Zweifel darüber, dass das aus der Homoferulasäure dargestellte Oel mit dem Eugenol

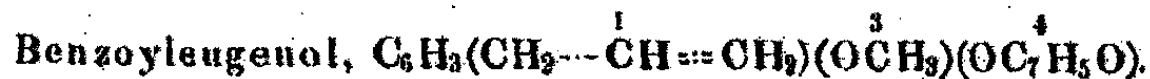
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XCV, 106.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CVII, 240.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 371.

nur isomer und nicht identisch ist; wir haben dasselbe daher im Folgenden als Isoeugenol bezeichnet.

Um das Eugenol und das Isoeugenol noch schärfer als zwei von einander verschiedene Verbindungen zu charakterisiren, haben wir auch ihre Benzoylabkömmlinge einer vergleichenden Untersuchung unterworfen.



Das Benzoyleugenol ist bereits von Cahours ¹⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Eugenol dargestellt worden. Man erhält es leicht, wenn man 1 Volum Eugenol mit etwa 2 Volumen Benzoylchlorid erhitzt, bis die Entwicklung von Salzsäure aufhört. Ueberlässt man das Gemisch danach sich selbst, so scheidet sich nach einiger Zeit das gebildete Benzoyleugenol in Gestalt grosser Krystalle aus, welche durch Waschen mit Alkohol leicht von überschüssigem Benzoylchlorid und unzersetztem Eugenol befreit werden können. Das Benzoyleugenol ist in kaltem Alkohol schwer löslich. Diese Schwerlöslichkeit bedingt, dass dasselbe ausfällt, wenn man das erhitzte Gemisch aus Eugenol und Benzoylchlorid alsbald mit 96procentigem Alkohol versetzt. Es scheidet sich dabei zunächst als Oel ab, welches beim Schütteln erstarrt. Aus einer Lösung in siedendem Alkohol krystallisirt das Benzoyleugenol beim Erkalten in weissen, federartig zusammengewachsenen Nadeln; bei dem langsamen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung erhält man dagegen grosse, glasglänzende, durchsichtige Krystalle des monosymmetrischen Systems. Die reine Verbindung schmilzt bei 69—70° und nicht, wie Cahours angiebt, bereits bei 50—55°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem, hochprocentigem Alkohol und leicht löslich in Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₇	204	76.12	76.04
H ₁₆	16	5.97	6.26
O ₃	48	17.91	—
	268	100.00	

Das Benzoyleugenol erweist sich auffallend beständig bei der Einwirkung siedender Alkalilauge; schmelzendes Alkali erst spaltet daraus Benzoesäure ab. Dieses Verhalten hat Zweifel in uns erweckt, ob dem Benzoyleugenol in der That die oben mitgetheilte Constitution

¹⁾ Ann. chim. phys. LII, 201; Ann. Chem. Pharm. CVIII, 312.

zukommt. In diesem Falle muss es durch oxydierende Agentien in Benzoylvanillinsäure übergeführt werden.

Benzoylvanillinsäure, $C_6H_5 \cdot (COOH)(OCH_3)(OC_7H_5O)$.

Die Kohlenstoffseitenkette des Benzoyl Eugenols ist am besten abzuoxydiren, wenn man auf die Verbindung Kaliumbichromat und Eisessig einwirken lässt. Wir haben zu dem Ende 6 Theile Benzoyl Eugenol mit 10 Theilen gepulverten Kaliumbichromats und 100 Theilen Eisessig in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben unter häufigem Umschütteln 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtrirt man von unangegriffenem Benzoyl Eugenol ab, verdünnt das tiefgrüne Filtrat mit dem zweifachen Volum Wasser und zieht mit Aether aus. Der ätherischen Lösung wird die darin vorhandene Benzoylvanillinsäure durch Schütteln mit Sodalösung entzogen. Die beim Ansäuern der letzteren sich abscheidende Krystallmasse wird durch Ueberführen in das Bariumsalz (durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat), sowie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol im reinen Zustande gewonnen. Sie bildet dann weisse, schimmernde Blättchen, welche bei 178° schmelzen, sich in Wasser schwer, aber in Alkohol und Aether leicht lösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₅	180	66.18	66.31
H ₁₂	12	4.41	4.77
O ₅	80	29.41	—
	272	100.00.	

Durch Kochen mit Alkalilauge wird die Benzoylvanillinsäure in Vanillinsäure und Benzoesäure zerlegt. Es ist somit festgestellt, dass das Benzoyl Eugenol in der That ein Benzoesäureäther des Eugenols von der angegebenen Constitution ist.

Benzoyliso Eugenol, $C_6H_5 \cdot (CH=CH-CH_3)(OCH_3)(OC_7H_5O)$.

Das Benzoyliso Eugenol wurde genau in derselben Weise wie das Benzoyl Eugenol bereitet. Wenn man das mit Benzoylchlorid erhitzte Iso Eugenol nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich ein Oel ab, welches erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Erhitzen mit Alkalilauge können dem Reactionsproduct färbende Verunreinigungen entzogen werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der so gereinigten Substanz aus siedendem Alkohol werden schliesslich hellgelb gefärbte Krystalle erhalten, welche bei $159-160^\circ$ schmelzen und durch die damit angestellten Elementaranalysen als Benzoyliso Eugenol charakterisirt worden sind.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₇	204	76.12	75.96	75.72
H ₁₆	16	5.97	6.31	6.32
O ₃	48	17.91	—	—
	268	100.00.		

Das Benzoylisoegenol ist in Alkohol etwas leichter löslich als das Benzoylengenol und wird von Aether und Benzol ebenso leicht wie dieses aufgenommen. Es theilt mit dem Benzoylengenol ferner eine grosse Beständigkeit bei der Einwirkung heisser Alkalilauge.

Wir haben, da geringe Antheile des aus der Homoferulasäure dargestellten Isoegenols unterhalb von 258—262° siedeten, um jeden Irrthum auszuschliessen, auch diese der Behandlung mit Benzoylchlorid unterworfen und constatirt, dass daraus genau dasselbe bei 159—160° schmelzende Benzoylisoegenol gewonnen wird.

Trotz der angeführten Aehnlichkeiten im Verhalten des Benzoylengenols und Benzoylisoegenols lassen doch die weit auseinander liegenden Schmelzpunkte beider Verbindungen keinen Zweifel darüber, dass dieselben nicht identisch, sonder nur isomer sind.

Da die Formel $C_6H_3---(CH=CH-CH_3)(OCH_3)(OH)$ dem Isoegenol zukommt, so kann dem Eugenol selbst nur noch die Formel $C_6H_3(CH_2-CH=CH_2)(OCH_3)(OH)$ zugeschrieben werden. Die Bildung von Homovanillinsäure, $C_6H_3(CH_2-COOH)(OCH_3)(OH)$, aus einer so constituirten Substanz ist, wie bereits Erlenmeyer¹⁾ betont hat, leicht zu erklären. Das Anethol, $C_6H_4---(CH=CH-CH_3)(OCH_3)$, ist von W. H. Perkin²⁾ als paramethoxylirtes Phenylpropylen charakterisirt worden. Dieser Verbindung völlig analog ist das Isoegenol zusammengesetzt, welches man auch als parahydroxylirtes, methoxylirtes Phenylpropylen bezeichnen kann. Das Eugenol dagegen ist nunmehr als parahydroxylirtes, methoxylirtes Phenylallylen aufzufassen und wird vielleicht durch die Einwirkung von Allylhalogenid und Aluminiumchlorid auf Guajacol, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$, synthetisch darzustellen sein. Versuche nach dieser Richtung werden zur Zeit im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

¹⁾ loc. cit.

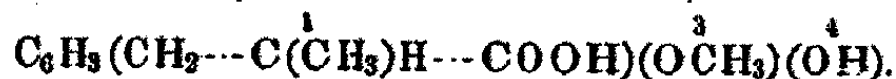
²⁾ Journ. Chem. Soc. 1877, I, 412; II, 669.

417. Ferd. Tiemann und R. Kraaz: Ueber einige Abkömmlinge der Homoferulasäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium DI; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juni von Hrn. Tiemann.)

Um die Homoferulasäure näher zu charakterisiren, haben wir eine Anzahl von Derivaten derselben dargestellt, welche wir im Folgenden beschreiben:

Hydrohomoferulasäure,



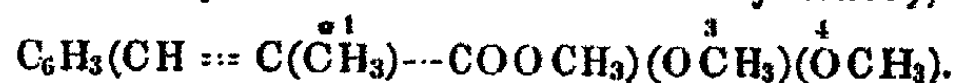
Dieselbe wird durch Erhitzen von Homoferulasäure (5 Th.) mit Wasser (200 Th.) und überschüssigem Natriumamalgam dargestellt. Die anfangs gelbliche Lösung wird im Verlauf der Operation nahezu entfärbt. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Säure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem sie sich leicht löst, gereinigt. Sie ist auch in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unschwer löslich und schmilzt im reinen Zustande bei 114—115°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	62.86	62.95
H ₁₄	14	6.66	6.68
O ₄	64	30.48	—
	210	100.00	

Aus einer neutralen Lösung des Ammoniaksulzes der Säure (Löslichkeitsverhältniss 1:50) fällt auf Zusatz von Silbernitrat ein weisses Silbersalz, das sich beim Erhitzen schwärzt. Kupfersulfat erzeugt einen grüngelben Niederschlag, welcher beim Erhitzen hellgrün und krystallinisch wird. Aus ammoniakalischer Lösung scheidet sich ein missfarbiges, basisches Kupfersalz ab, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löst. Bleiacetat bringt selbst in stark verdünnten Lösungen von hydrohomoferulasäurem Ammoniak einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag hervor.

Methylhomoferulasaurer Methyläther
(Dimethylhomokaffeesaurer Methyläther),



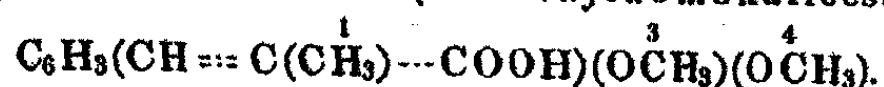
Zur Darstellung dieser Verbindung werden 3 Theile Homoferulasäure (1 Mol.) mit 1.62 Theilen Kaliumhydrat (2 Mol.) und 4.11 Theilen Jodmethyl (2 Mol.) in methylalkoholischer Lösung im zugeschmolzenen Rohre sechs Stunden lang im Wasserbade digerirt.

Man verdünnt das Reactionsproduct mit Wasser, verjagt den Methylalkohol, nimmt das sich dabei ausscheidende Oel in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit schwacher Kalilauge, um unvollständig methylierte Verbindungen zu entfernen. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten die fragliche Verbindung, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 65—66° schmelzenden Blättchen gewonnen wird.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₃	156	66.10	66.12
H ₁₆	16	6.78	6.93
O ₄	64	27.12	—
	236	100.00	

Methylhomoferulasäure (Dimethylhomokaffeesäure),



Die Methylhomoferulasäure wird durch Verseifen des soeben beschriebenen Aethers mit Kalilauge gewonnen. Sie scheidet sich aus der dabei erhaltenen alkalischen Lösung beim Ansäuern als weisser, voluminöser Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird sie in zarten, weissen Spiessen erhalten, welche bei 140—141° schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, schwer in kaltem Wasser und etwas leichter in heissem Wasser löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit grüngelber Farbe; die Lösung dunkelt beim Erhitzen auf.

Elementaranalyse:

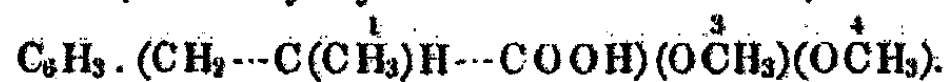
	Theorie		Versuch
C ₁₃	144	64.86	64.69
H ₁₄	14	6.30	6.54
O ₄	64	28.84	—
	222	100.00	

Aus einer wässrigen Auflösung des Ammoniaksalzes der Säure (Concentration 1:50) scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat ein weisses Silbersalz ab, welches sich aus heissem Wasser, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren lässt. Kupfersulfat erzeugt eine hellgrüne, krystallinische, in viel heissem Wasser lösliche Fällung, Zinksulfat einen weissen Niederschlag, der aus feinen verfilzten Nadeln besteht, und Bleiacetat eine ähnliche Fällung, welche sich beim Erhitzen harzartig zusammenzieht.

Analyse des Silbersalzes:

	Ber. für C ₁₂ H ₁₃ AgO ₄	Gefunden
Ag	32.83	32.92 pCt.

Methylhydrohomoferulasäure
(Dimethylhydrohomokaffeesäure),



Die Methylhomoferulasäure lässt sich genau unter denselben Bedingungen wie die Homoferulasäure in die entsprechende Hydrosäure überführen. Wenn man diese der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Aether entzieht und den Aether verdunstet, so hinterbleibt sie als ein Oel, welches nur sehr allmählich zu einer grauen, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslichen Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung lässt sich aus dem genannten Grunde nur schwierig umkrystallisiren. Aus Aether krystallisirt, schmilzt sie bei 58—59°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₂	144	64.28	64.01
H ₁₆	16	7.14	7.45
O ₄	64	28.85	—
	224	100.00	

Das aus einer neutralen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure gefällte Silbersalz bildet eine weisse käsige Masse; das ebenso dargestellte, schön grüne Kupfersalz wird beim Erhitzen mit Wasser hellgrün; das Bleisalz ist unlöslich in Wasser und ballt sich zusammen, wenn man die Lösung erhitzt, aus welcher es gefällt ist.

418. Ferd. Tiemann und W. Will: Zur Constitution des
Aesculetins.

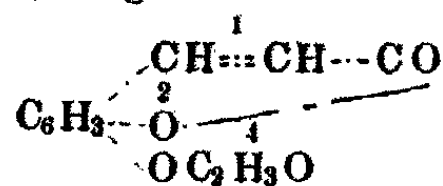
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DII; vorgetragen von Hrn. Will.]

Durch umfassende, von Rochleder¹⁾, zum Theil in Gemeinschaft mit Schwarz, ausgeführte Untersuchungen ist festgestellt worden, dass ein in der Rinde zumal von *Aesculus Hippocastanum* vorkommendes Glucosid, das Aesculin, nach der Formel C₁₅H₁₆O₉ zusammengesetzt ist und durch verdünnte Schwefelsäure nach der Gleichung: C₁₅H₁₆O₉ + H₂O = C₆H₁₂O₆ + C₉H₆O₄ leicht in gährungsfähigen Zucker und Aesculetin zerlegt werden kann. Aesculin und Aesculetin sind wiederholt Gegenstand der Untersuchung auch von Seiten anderer

¹⁾ Rochleder und Schwarz: Ann. Chem. Pharm. LXXXVII, 186; LXXXVIII, 356. Rochleder: Wien. Akad. Ber. X, 70; XIII, 169; XVI, 1; XX, 351; XXXIII, 1; XXIV, 32; XLVIII (2), 236; LV (2), 319; LVII, 693.

Forscher gewesen; die Arbeiten von Zwenger¹⁾ und von H. Schiff²⁾ sind hierbei zunächst zu erwähnen. Die angeführten empirischen Formeln des Aesculins und Aesculetins sind durch die von diesen Forschern erhaltenen Resultate im Allgemeinen bestätigt worden.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit C. L. Reimer³⁾ dargethan, dass das von L. Lewy und ihm mittelst der Natriumacetat-Essigsäureanhydrid-Reaction aus dem β -Resorcyraldehyd $C_6H_3(COH)(OH)(OH)$ dargestellte, nach der Formel:



zusammengesetzte, acetoxylierte Cumarin identisch mit Acetumbelliferon ist und durch Einwirkung sehr verdünnter Alkalilauge in Umbelliferon umgewandelt werden kann.

Das Cumarin, das Umbelliferon und das Aesculetin sind nach den folgenden drei Formeln zusammengesetzt:



Das Umbelliferon enthält daher ein Atom Sauerstoff mehr als das Cumarin, und das Aesculetin ein Atom Sauerstoff mehr als das Umbelliferon. Die im Uebrigen gleichartige Zusammensetzung der genannten Verbindungen hat schon Hlasiwetz und Grabowski⁴⁾ zu der Vermuthung geführt, dass sie analog constituirt seien. Nach der Veröffentlichung der bereits citirten Arbeiten Schiff's über das Aesculetin scheint Hlasiwetz von dieser Ansicht theilweise zurückgekommen zu sein, da er in einem später veröffentlichten Aufsatz⁵⁾ nur noch die Analogie in der Constitution von Umbelliferon und Aesculetin ins Auge fasst und die Constitution beider Verbindungen im Sinne der von Schiff für das Aesculetin aufgestellten Formeln interpretirt.

Die Gleichartigkeit, sowie die Verschiedenheiten, welche Cumarin, Umbelliferon und Aesculetin bezüglich ihrer Zusammensetzung zeigen, sind leicht verständlich, wenn das Umbelliferon als hydroxyliertes, das Aesculetin aber als dihydroxyliertes Cumarin aufgefasst werden darf.

Diese Frage ist bereits entschieden, soweit das Umbelliferon in Betracht kommt; dasselbe ist durch die citirten Arbeiten als hydroxyliertes Cumarin charakterisirt worden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XC, 63.

²⁾ Diese Berichte III, 366; IV, 472.

³⁾ Diese Berichte XII, 993.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 99.

⁵⁾ Diese Berichte IV, 550.

Dagegen ist die aufgeworfene Frage eine noch offene, soweit es sich um das Aesculetin handelt.

Nun hat der eine von uns bereits in der gemeinschaftlich mit L. Lewy veröffentlichten Untersuchung darauf hingewiesen, dass die von H. Schiff für das Aesculetin aufgestellte Formel nur wenig Wahrscheinlichkeit für sich habe, und weitere Versuche in Aussicht gestellt, durch welche die Auffassung des Aesculetins als dihydroxyliertes Cumarin auf ihre Richtigkeit geprüft werden sollte. Wir haben diese Versuche gemeinsam ausgeführt und berichten im Folgenden über die dabei bislang erhaltenen Resultate.

Vorher ist jedoch noch zu erwähnen, dass inzwischen C. Liebermann und R. Knietsch¹⁾ nachgewiesen haben, dass das Aesculetin unter der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in Diacetylaesculetin, welches bei 133—134° schmilzt, übergeht und nicht, wie H. Schiff²⁾ gefunden zu haben glaubte, ein triacetyliertes Product liefert. Liebermann und Knietsch haben ferner mehrere Bromsubstitutionsproducte des Aesculetins und Aesculins, sowie Acetyl-ahkömmlinge auch der bromirten Verbindungen untersucht. C. Liebermann und H. Mastbaum³⁾ haben gezeigt, dass bei der Einwirkung von Brom auf das in Essigsäure gelöste Aesculetin alsbald ein Tribromsubstitutionsproduct und nicht ein Bromadditionsproduct desselben erhalten wird.

Die Bildung eines diacetylierten Aesculetins steht, wie ersichtlich, mit der Auffassung des Aesculetins als dihydroxyliertes Cumarin im Einklang und die Bildung eines Tribromsubstitutionsproductes des Aesculetins spricht jedenfalls nicht gegen diese Auffassung, da es durchaus willkürlich sein würde, wenn man annehmen wollte, dass in Verbindungen wie dem Aesculetin bei der Behandlung ihrer essigsauren Lösungen mit Brom nur die im Benzolkern vorhandenen Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden, resp. unter allen Umständen eine Anlagerung von Brom an die Kohlenstoffatome der Seitenkette erfolgen müsse.

Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit C. L. Reimer⁴⁾ dargethan, dass das Umbelliferon, dessen Verhalten in mancher Beziehung, namentlich bei der Einwirkung von Alkalien, von dem des Cumarins abweicht, genau die Eigenschaften des Cumarins annimmt, wenn man den Wasserstoff des im Umbelliferon vorhandenen Phenolhydroxyls durch Methyl ersetzt. Während z. B. das Umbelliferon von verdünnter Alkalilauge schon in der Kälte aufgenommen wird, löst sich

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1590.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte XIV, 475.

⁴⁾ loc. cit.

das Methylumbelliferon, ebenso wie das Cumarin, erst beim Erhitzen in alkalischen Flüssigkeiten auf. Während das Umbelliferon durch Alkalien zunächst in die, zuletzt von E. Posen¹⁾ untersuchte, äusserst unbeständige Umbellsäure $C_6H_3(CH=CH-\overset{1}{COOH})(OH)(OH)$ und darauf unter Abspaltung der Kohlenstoffseitenkette und Bildung von Resorcin zerlegt wird, kann man das Methylumbelliferon, ebenso wie das Cumarin, in alkalischer Lösung stundenlang kochen, ohne dass Zersetzung eintritt u. s. f.

Wir haben zunächst die Methylabkömmlinge des Aesculetins dargestellt, besonders um zu ermitteln, ob das Aesculetin durch Methylierung in eine Verbindung übergeführt werden kann, welche sich genau ebenso, wie das Cumarin und das Methylumbelliferon verhält.

Methylierung des Aesculetins.

Wenn man 6 Theile Aesculetin (1 Mol.), 15 Theile Jodmethyl (2 Mol.) und 4 Theile festen Kaliumhydrats (2 Mol.) in wenig Methylalkohol löst, die Lösung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben so lange erhitzt, bis neutrale Reaction eintritt und das Reactionsproduct, nachdem man daraus den grössten Theil des Methylalkohols verjagt hat, mit Wasser und Salzsäure versetzt, so scheidet sich eine in glänzenden Nadeln krystallisirende Substanz aus, während eine davon völlig verschiedene Verbindung in Lösung bleibt.

Monomethylaesculetin, $C_9H_5O_5(OCH_3)$.

Der ausgeschiedene Körper wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol im reinen Zustande gewonnen. Er schmilzt bei 184°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	62.50	62.61
H ₈	8	4.17	4.46
O ₄	64	33.33	—
	192	100.00.	

Durch die angeführten Zahlen wird die fragliche Verbindung als Monomethylaesculetin charakterisirt. Sie ist wie das Aesculetin bereits in kalter verdünnter Alkalilauge und in Ammoniak löslich und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder gefällt. Bei dem Kochen mit Alkalilauge wird sie ebenso, wie unter gleichen Bedingungen das Aesculetin und das Umbelliferon, zersetzt, erweist sich dabei aber etwas beständiger als das Aesculetin. Die Zersetzung der

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2744.

genannten drei Substanzen giebt sich in gleichartiger Weise durch ein starkes Aufdunkeln der erhitzten alkalischen Lösungen zu erkennen. Das Monomethylaesculetin unterscheidet sich vom Aesculetin, welches oberhalb von 260° unter Zersetzung schmilzt, ausser durch den angeführten, niedrigeren Schmelzpunkt (184°) auch dadurch, dass Auflösungen desselben in verdünntem Alkohol durch Eisenchlorid nicht gefärbt werden, während das genannte Reagens in Lösungen von Aesculetin in verdünntem Alkohol eine schöne, grüne, auf Zusatz von Ammoniak roth werdende Färbung hervorruft. Das Monomethylaesculetin ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, unlöslich aber in Ligoïn und wird aus der Auflösung in Benzol durch Zusatz von Ligoïn gefällt. In kaltem Wasser unlöslich, wird es von heissem Wasser aufgenommen und kann aus diesem Lösungsmittel, besser aber aus ganz verdünntem Alkohol unkrystallisirt werden.

Dimethylaesculetin, $C_9H_4O_2(OCH_3)_2$.

Aus der vom Monomethylaesculetin abfiltrirten, salzsäurehaltigen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak eine Substanz ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen, bei 144° schmelzenden Krystallnadeln gewonnen wird. Die Zahlen, welche wir bei den damit angestellten Elementaranalysen erhalten haben, lassen keinen Zweifel darüber, dass die fragliche Verbindung Dimethylaesculetin ist.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C_{11}	132	64.08	63.94	63.95
H_{10}	10	4.86	5.00	5.04
O_4	64	31.06	—	—
	206	100.00.		

Die Löslichkeit des Dimethylaesculetins in der salzsäurehaltigen Flüssigkeit, welche man bei seiner Darstellung erhält, gestattet eine leichte Trennung desselben von dem gleichzeitig gebildeten Monomethylaesculetin. Aus einem Gemisch von Dimethylaesculetin und Monomethylaesculetin kann man das letztere übrigens auch durch Ammoniak ausziehen. Das Dimethylaesculetin bleibt dabei ungelöst zurück. Das in die ammoniakalische Lösung übergehende Monomethylaesculetin wird daraus durch Säuren als krystallinischer Niederschlag gefällt. Das Dimethylaesculetin ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, fast unlöslich in Ligoïn, unlöslich in kaltem und löslich in heissem Wasser. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder abgeschieden.

Von Ammoniak, sowie von verdünnten Alkalien wird das Dimethylaesculetin bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgenommen; bei dem

Erhitzen löst es sich besonders in Alkalilauge leicht und wird, selbst wenn man die alkalische Lösung längere Zeit kocht, daraus auf Zusatz von Salzsäure unverändert wieder gefällt. Die alkalische Lösung des Dimethylaesculetins dunkelt beim Erhitzen nicht auf; das Dimethylaesculetin unterscheidet sich auch dadurch wesentlich von dem Monomethylaesculetin.

Genau ebenso verhalten sich aber das Cumarin und das Methylumbelliferon; die angeführten Versuche machen es daher im hohen Grade wahrscheinlich, dass das Aesculetin ein dihydroxyliertes Cumarin ist.

Ferner zeigen alkalische Lösungen von Cumarin, Methylumbelliferon und Dimethylaesculetin analoge Fluoreszenzerscheinungen. Lösungen von Monomethylaesculetin fluoresciren stärker und von Aesculetin am stärksten; ebenso tritt in Lösungen von Umbelliferon eine stärkere Fluorescenz als in Lösungen von Methylumbelliferon hervor. Auch dieses Verhalten deutet auf eine analoge Constitution des Cumarins, Umbelliferons und Aesculetins hin.

Wir haben uns bemüht, noch zuverlässigere Beweise für die Richtigkeit der Auffassung des Aesculetins als Dioxycumarin beizubringen.

W. H. Perkin hat vor einiger Zeit dargethan,¹⁾ dass die Elemente des Methyläthers ($\text{CH}_3\text{---O---CH}_3$) sich dem Cumarin hinzunaddiren, wenn man Cumarin (1 Mol.) mit Natriumhydrat (2 Mol.) eindampft und den Rückstand in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl digerirt. W. H. Perkin hat ferner gezeigt, dass bei dieser

Reaction der nach der Formel: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{CH}=\text{CH}^1\text{---COOCH}_3)$, zusammengesetzte Methyläther der bei $182\text{---}183^\circ$ schmelzenden

Methylorthocumarsäure ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{CH}=\text{CH}^2\text{---COOH})$) entsteht, wenn man bei der Digestion die Temperatur längere Zeit auf 150° erhält; dass sich aber ein damit isomerer Aether bildet, wenn man die genannten Agentien bei 100° nur etwa drei Stunden auf einander einwirken lässt und jeden Ueberschuss von Jodmethyl vermeidet. Der isomere Aether wird durch alkoholische Kalilauge leicht zu einer bei $88\text{---}89^\circ$ schmelzenden, wohl charakterisirten Säure von der Zusammensetzung der Methylorthocumarsäure verseift; er beginnt bei 275° zu siedend, geht aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck zum grössten Theil in den bei 293° siedenden Methyläther der bekannten Methylorthocumarsäure über. Die bei $88\text{---}89^\circ$ schmelzende Säure erleidet eine analoge Umwandlung in die bei 182° schmelzende Methylorthocumarsäure, wenn man sie in wässriger Lösung längere Zeit dem Licht aussetzt oder sie mehrere Stunden mit Salzsäure kocht u. s. w.

¹⁾ Journal Chem. Soc. Transact. XXXI (1877), 417 und ibid. XXXIX (1881), 409.

Schon R. Williamson hat gezeigt,¹⁾ dass, je nachdem man Kalilauge bei höherer oder niedriger Temperatur auf Cumarin einwirken lässt, zwei gleichzusammengesetzte Kaliverbindungen von verschiedenen Eigenschaften entstehen, von denen die eine bei der Zersetzung mit Säuren die bekannte Orthocumarsäure, die zweite aber Cumarin liefert. Perkin betont, dass auch dieser zweiten Kaliverbindung eine Orthocumarsäure entsprechen müsse, und leitet die von ihm dargestellten, leicht veränderlichen Methylabkömmlinge des Cumarins von dieser bisher nicht isolierten, isomeren Orthocumarsäure ab. Er nennt dieselbe α -Orthocumarsäure, die bekannte Orthocumarsäure dagegen β -Orthocumarsäure und unterscheidet die Methylderivate dieser Säure ebenfalls als β -Verbindungen von den damit isomeren, wenig beständigen Methylabkömmlingen des Cumarins, die er als α -Verbindungen bezeichnet.

W. H. Perkin hat durch sehr eingehende Versuche dargethan, dass bei der Behandlung der Natronverbindungen des Cumarins auch mit Jodäthyl, sowie bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Natronverbindungen der homologen Cumarine isomere Verbindungen in analoger Weise entstehen. Diese Isomerien sind mit Hilfe unserer gegenwärtigen chemischen Formeln nicht in ungezwungener Weise zu deuten.

Wir haben die detailliert angeführten Versuche Perkin's wiederholt und können dieselben im vollen Umfange bestätigen.

Es ist bekannt, dass aromatische Verbindungen, welche eine Kohlenstoffseitenkette und gleichzeitig ein freies Phenolhydroxyl enthalten, bei der Einwirkung von Chamaeleonlösung vollständig zerstört werden, indem Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt, wie Oxalsäure, Essigsäure u. s. w. entstehen, während unter gleichen Bedingungen die Kohlenstoffseitenkette der bezüglichen aromatischen Verbindungen aboxydirt und in eine Carboxylgruppe verwandelt wird, wenn man vor der Einwirkung des Oxydationsmittels den Wasserstoff ihres Phenolhydroxyls gegen Methyl ausgetauscht hat. Wir haben uns durch den Versuch überzeugt, dass die Cumarine sich gegen Kaliumpermanganat wie die Phenole verhalten, und es ist daher kaum zu bezweifeln, dass die Abkömmlinge des Cumarins, in denen ein am Benzolkern haftendes Sauerstoffatom noch ebenso wie im Cumarin mit der Kohlenstoffseitenkette verbunden ist, das gleiche Verhalten zeigen werden.

Um weitere Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Alkaliverbindungen des Cumarins in jedem Falle das am Benzolkern haftende Sauerstoffatom des Cumarins in eine Methoxylgruppe verwandelt wird, ob also auch in der aus dem Cumarin darstellbaren unbeständigen α -Methylorthocumarsäure die Methoxylgruppe bereits vorgebildet enthalten ist, haben wir diese Verbin-

¹⁾ Journal Chem. Soc. XXVIII, 852.

dung neben der β -Methylorthocumarsäure in alkalischer Lösung bei niedriger Temperatur (40—50°) mit Kaliumpermanganat oxydirt und constatirt, dass dabei aus der einen wie der anderen Säure die bei 99° schmelzende Methylsalicylsäure in ganz gleicher Weise entsteht. Dieses Verhalten ist wichtig, wenn es sich darum handelt, die Cumarine durch Abbau in einfache, wohlcharakterisirte Benzolderivate umzuwandeln.

Wir haben versucht, mit Hilfe der im Vorstehenden kurz skizzirten Reactionen weitere Aufschlüsse über die chemische Natur des Aesculetins zu gewinnen.

Um zu ermitteln, ob und in wie weit die fraglichen Reactionen bei einem im Benzolkern substituirten Cumarin noch zutreffen, haben wir zunächst die Einwirkung von Jodmethyl auf die Natronverbindungen des Methylumbelliferons studirt.

Dimethylumbellsäuremethylläther,¹⁾



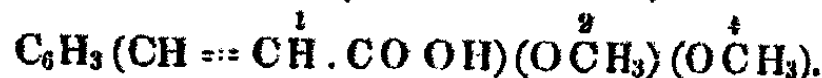
Wenn man 10 Theile Methylumbelliferon (1 Mol.) mit einer Lösung von 4.5 Theilen Natriumhydrat (2 Mol.) fast bis zur Trockne eindampft, den Rückstand in Methylalkohol aufnimmt und mit 16 Theilen Jodmethyl (2 Mol.) in einem verschlossenen Gefässe drei Stunden bei 100° digerirt, so erhält man eine neutral reagirende Flüssigkeit. Verjagt man daraus nach Zusatz von Wasser den Methylalkohol und schüttelt die wässerige Lösung, nachdem man sie durch Hinzufügen einiger Tropfen Natronlauge schwach alkalisch gemacht hat, mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers ein allmählich erstarrendes Ocl. Dasselbe lässt sich am besten reinigen, indem man es der Destillation unterwirft. Es geht dabei eine über 360° siedende, farblose Flüssigkeit über, welche in der Vorlage zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe löst sich in siedendem, verdünntem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in langen, glänzenden, weissen Nadeln aus, welche bei 87° schmelzen. Die damit angestellten Elementaranalysen zeigen, dass auf die angegebene Weise der Methylläther der Dimethylumbellsäure entstanden ist.

¹⁾ Wir bezeichnen, um auf die einander entsprechenden Derivate des Cumarins und Umbelliferons eine analoge Nomenclatur anzuwenden, gemäss eines von dem einen von uns früher gemachten Vorschlages (diese Berichte XII, 995) die sich von dem Umbelliferon ableitende, von E. Posen (loc. cit.) zuletzt untersuchte Dioxyzimmtsäure als Umbellsäure und die von Hlasiwetz und Grabowski (Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 102) aus dem Umbelliferon dargestellte Dioxyhydrozimmtsäure, welche diese Forscher unter dem Namen Umbellsäure beschrieben haben, als Hydroumbellsäure.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₃	144	84.86	64.97	64.59
H ₁₄	14	6.31	6.92	6.62
O ₄	64	28.83	—	—
	222	100.00.		

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroin und nahezu unlöslich in Wasser.

Dimethylumbellsäure,



Der fragliche Aether lässt sich leicht verseifen. Man löst ihn zu dem Ende in wenig Alkohol, fügt Kaliumhydrat hinzu und erhitzt, bis beim Verdünnen mit Wasser keinerlei milchige Trübung mehr erfolgt. Aus der klaren, wässrigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die Dimethylumbellsäure als weisse Krystallmasse ab. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder ganz verdünntem Alkohol wird sie in glänzenden, bei 184° schmelzenden Nadeln erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	63.46	63.17
H ₁₂	12	5.77	5.96
O ₄	64	30.77	—
	208	100.00.	

Die Dimethylumbellsäure ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und unlöslich in Ligroin.

Eine mit Ammoniak genau neutralisirte, wässrige Lösung der Säure giebt mit Silbernitrat einen weissen, in siedendem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, mit Kupfersulfat eine hellgrüne und mit Blei-, Zink- und Quecksilbersalzen weisse Fällungen. Die Verbindung ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, wird von concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe gelöst und aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser wieder gefällt.

Wenn man verdünnte Lösungen des Natriumsalzes der Dimethylumbellsäure mit Kaliumpermanganat oxydirt, so geht sie in die von A. Parrisius und dem einen¹⁾ von uns dargestellte Dimethyl-β-resorcyssäure C₆H₃(COOH)(OCH₃)(OCH₃) über.

Wir haben uns bis jetzt vergeblich bemüht unter den Producten der Einwirkung von Jodmethyl auf alkalische, methylalkoholische Lösungen von Methylumbelliferon Isomere der Dimethylumbellsäure

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2378.

und ihres Methyläthers aufzufinden. Der nicht destillierte, etwas langsam erstarrende Aether enthält fast immer kleine Mengen von unverändertem Methylumbelliferon. Verseift man denselben vor der Destillation so erhält man allerdings eine Säure, welche etwas niedriger als die oben beschriebene Dimethylumbellsäure schmilzt, deren Schmelzpunkt aber unzweifelhaft durch beigemengtes Methylumbelliferon herabgedrückt wird. Beseitigt man dies, indem man das Gemenge mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, welche das Methylumbelliferon ungelöst zurücklässt, oder indem man das Gemisch mit Wasser und Calciumcarbonat kocht, wobei das Calciumsalz der darin vorhandenen Säure, nicht aber das Methylumbelliferon in Lösung geht, so füllt auf Zusatz von Salzsäure zu der auf die angegebene Weise bereiteten Lösung des Ammoniak- resp. Calciumsalzes eine Säure, deren Schmelzpunkt schon nach einmaligem Umkrystallisieren auf 184° steigt. Auch nach dem Behandeln einer methylalkoholischen Lösung der Natronverbindung des Methylumbelliferons mit einer zur vollständigen Methylierung ungenügenden Menge von Jodmethyl bei 100° , wird der alkalischen Flüssigkeit durch Aether ein Gemenge von Methylumbelliferon und dimethylumbellsaurem Methyläther entzogen. Wenn man die alkalische Flüssigkeit danach ansäuert und nochmals mit Aether ausschüttelt, so erhält man direct Dimethylumbellsäure, welche ebenfalls durch Methylumbelliferon verunreinigt ist und in der angegebenen Weise gereinigt werden kann.

Diese Beobachtungen hatten uns zu der Vermuthung geführt, dass auch die aus dem Cumarin dargestellte, bei 89° schmelzende α -Methyl-*o*-cumarsäure vielleicht ein Gemenge, und zwar aus der gewöhnlichen β -Methyl-*o*-cumarsäure und Cumarin, sein möchte. Das Cumarin wird ebenfalls von Lösungen des kohlensauren Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig aufgenommen. Kocht man ein Gemisch von Cumarin und β -Methyl-*o*-cumarsäure mit Wasser und Calciumcarbonat und lässt man das in dem Wasser gelöste Cumarin auskrystallisieren, so wird aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch Salzsäure reine β -Methyl-*o*-cumarsäure gefällt. Eine Trennung des hypothetischen Gemenges musste daher in analoger Weise wie die Trennung der Dimethylumbellsäure vom Methylumbelliferon auszuführen sein. Wir haben aber constatirt, dass die α -Methyl-*o*-cumarsäure selbst nach wiederholtem Auflösen in kohlensaurem Ammoniak, sowie nach mehrmaliger Umwandlung in ihr Calciumsalz constant bei 89° schmilzt.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass unter den nämlichen Bedingungen die Elemente des Methyläthers sich ebenso leicht dem Methylumbelliferon als dem Cumarin hinzuaddiren, und dass das Methylumbelliferon auf diese Weise in den Methyläther der sehr beständigen Dimethylumbellsäure übergeführt werden kann, welche der ebenfalls sehr beständigen β -Methyl-*o*-cumarsäure entspricht.

Wir halten es jedoch durch diese Versuche noch nicht für endgültig erwiesen, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf methylalkoholische Lösungen der Natronverbindungen des Methylumbelliferons keinenfalls leicht veränderliche Verbindungen entstehen, welche der α -Methyl-*o*-cumarsäure und ihrem Methyläther entsprechen; wohl aber glauben wir aus unseren Versuchen folgern zu sollen, dass diese, vorläufig hypothetischen Verbindungen, wenn sie sich überhaupt bilden, noch weit unbeständiger als die mehrfach erwähnten, leicht veränderlichen Methylabkömmlinge des Cumarins sind.

Trimethylaesculetinsäuremethyläther,
 $C_6H_2(CH=CH\cdots COOCH_3)(OCH_3)_3$.

Wenn man 5 Theile Dimethylaesculetin (1 Mol.) mit einer Lösung von 1.94 Theilen Natriumhydrat (2 Mol.) nahezu zur Trockne verdampft und den Rückstand in methylalkoholischer Lösung mit 7 Theilen Jodmethyl (2 Mol.) drei Stunden bei 100° in einem geschlossenen Gefässe digerirt, aus dem neutral reagirenden Reactionsproduct nach Zusatz von Wasser den Methylalkohol verjagt und die durch Hinzufügen von wenig Natronlauge schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt, so bleibt beim Verdunsten des Aethers ein rasch krystallinisch erstarrendes Oel zurück, aus welchem durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol eine bei 109° schmelzende, in schwach gelb gefärbten, schön glasglänzenden, wohlausgebildeten Prismen krystallisirende Substanz gewonnen wird. Dieselbe ist nach den Ergebnissen der damit angestellten Elementaranalyse der Methyläther der Trimethylaesculetinsäure.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₃	156	61.90	61.13	61.44
H ₁₆	16	6.35	6.82	6.62
O ₅	80	31.75	—	—
	252	100.00.		

Die Verbindung destillirt unzersetzt bei sehr hoher Temperatur. Sie ist unlöslich in Wasser und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Trimethylaesculetinsäure, $C_6H_2(CH=CH\cdots COOH)(OCH_3)_3$.

Der soeben beschriebene Aether lässt sich leicht verseifen. Man erhitzt die alkoholische, mit Kaliumhydrat versetzte Lösung desselben, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet Salzsäure eine wohlcharakterisirte Säure in Krystallnadeln ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 168° schmilzt und welche wir als Trimethylaesculetinsäure bezeichnen.

Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen bestätigen die oben angeführte Formel derselben:

	Theorie		Versuch
C ₁₂	144	60.50	60.62
H ₁₄	15	5.88	6.20
O ₅	80	33.62	—
	238	100.00	

Die Trimethylaesculetinsäure ist schwer löslich in kaltem und leichter löslich in heissem Wasser. Von Alkohol, Aether und Benzol wird sie leicht aufgenommen.

Eine genau mit Ammoniak neutralisirte, wässrige Lösung der Trimethylaesculetinsäure wird durch Kupfersulfat hellgrün, durch Lösungen von Silber-, Blei- und Zinksalzen weiss gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit gelbrother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Säure wieder aus.

Auch aus dem Dimethylaesculetin haben wir bislang nicht Isomere der Trimethylaesculetinsäure und ihres Methyläthers erhalten.

Es hat uns bis jetzt an Material gefehlt, um mit Sicherheit zu constatiren, dass die Trimethylaesculetinsäure bei der Oxydation von Lösungen ihrer Alkalisalze mit Kaliumpermanganat in eine trimethoxyirte Benzoësäure übergeht. Gleichwohl zeigen schon die beschriebenen Versuche zur Genüge, dass das Dimethylaesculetin und das Methylumbelliferon sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Lösungen ihrer Natronverbindungen in Methylalkohol ebenfalls genau gleich verhalten. Es unterliegt daher kaum noch einem Zweifel, dass das Aesculetin ein dihydroxyirtes Cumarin ist und dass die obigen, für die Trimethylaesculetinsäure und ihren Methyläther angeführten Formeln die chemische Constitution dieser Verbindungen richtig zum Ausdruck bringen.

Wir sind mit Versuchen beschäftigt, die Dimethylumbellsäure, sowie die Trimethylaesculetinsäure durch Darstellung weiterer Derivate näher zu charakterisiren. Wir hoffen durch Abbau der Trimethylaesculetinsäure ermitteln zu können, von welchem Trioxybenzol das Aesculetin sich ableitet, und von diesem ausgehend zu dem Wiederaufbau des Aesculetins durch analoge Reactionen zu gelangen, wie diejenigen sind, welche zur Synthese des Umbelliferons aus dem Resorcin geführt haben.

Auch haben wir begonnen, das mit dem Aesculetin isomere Daphnetin nach der gleichen Richtung zu untersuchen.

Schliesslich ist es für uns eine angenehme Pflicht, Herrn Apotheker Heinrich Born, welcher uns bei der Beschaffung der Rohmaterialien für unsere Untersuchung in liebenswürdigster Weise unterstützt hat, sowie Herrn Dr. W. H. Max Müller, welcher eine Reihe von Controlversuchen für uns ausgeführt hat, an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank zu sagen.

419. Heinrich Gevekoht: Darstellung der drei isomeren Nitroacetophenone.

[Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. August.)

Vor längerer Zeit stellte Bonn¹⁾ durch Verseifen von Benzoylacetessigäther Acetophenon dar; es liess sich erwarten, dass man in gleicher Weise die drei Nitroacetophenone gewinnen könne. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Volhard habe ich den Versuch mit dem gewünschten Erfolge ausgeführt. Bringt man die ätherische Lösung der drei Nitrobenzoylchloride, welche nach dem von Claisen und Shadwell²⁾ angegebenen Verfahren dargestellt sind, zu der berechneten Menge von Natracetessigäther, der ebenfalls in trockenem Aether suspendirt ist, so tritt sofort eine lebhafte Reaktion ein, welche nach kurzem Kochen am Rückflusskühler beendet ist.

Die vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirte, ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen in allen drei Fällen den entsprechenden Nitrobenzoylacetessigäther als dunkelroth gefärbtes, stechend riechendes Oel.

Die Meta- und Paraverbindung wurden durch 12—18 stündiges Kochen mit dem mehrfachen Volumen Wasser verseift, bis keine Kohlensäure mehr entwich. Nach dem Uebersättigen mit Alkali wurde dann das entstandene Nitroacetophenon durch Destillation mit Wasserdampf abgetrieben und aus dem Destillat mit Aether extrahirt. Die so gewonnenen Produkte sind identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten Meta-³⁾ und Paranitroacetophenon⁴⁾.

Interessanter wegen der Beziehungen zum Indigo ist die bisher im reinen Zustande noch unbekannte Orthoverbindung.

Orthonitroacetophenon.

Zur Darstellung desselben benutze ich folgendes Verfahren. Acetessigäther wird in der fünffachen Menge trockenen Aethers gelöst und die berechnete Menge fein zerschnittenes Natrium zugefügt. Nach mehreren Stunden ist das Metall fast vollständig in eine breiartige Masse von Natracetessigäther verwandelt.

Fügt man jetzt die berechnete Menge möglichst reinen Orthonitrobenzoylchlorids zu, welches mit der doppelten Menge reinen Aethers verdünnt ist, und erwärmt zuletzt einige Zeit zum Sieden, so findet

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 1.

²⁾ Diese Berichte XII, 351.

³⁾ Engler u. Emmerling, diese Berichte III, 886 und Buchka, X, 1714.

⁴⁾ Drewsen, Ann. Chem. Pharm. 212, 159.

eine glatte Umsetzung statt, wobei alles Natrium als Kochsalz ausgeschieden wird. Beim Abdampfen der filtrirten, ätherischen Lösung bleibt der Orthonitrobenzoylacetessigäther als dunkelrothes, stechend riechendes Oel zurück, welches selbst in einem Gemisch von Eis und Salz nicht erstarrt.

Um daraus das Nitroacetophenon zu gewinnen, ist es nach vielen Versuchen am besten, den Aether direkt in Mengen von 25 g mit dem fünffachen Volumen einer Mischung von 1 Theil englischer Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser 8—10 Stunden am Rückflusskühler zu kochen. Anfangs findet eine starke Entwicklung von Kohlensäure statt, welche allmählich nachlässt und deren Aufhören die Beendigung der Verseifung anzeigt. Die Flüssigkeit wird nun mit Alkali übersättigt und mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen des letzteren bleibt ein dunkelbraun gefärbtes Oel, welches mit Chlorcalcium scharf getrocknet und im luftleeren Raum destillirt wird.

Man erhält so das Orthonitroacetophenon als schwach gelbes Oel, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab.

	Gefunden	Bor. für $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CO \cdot CH_3$
C	58.0	58.18 pCt.
H	4.5	4.24 »
N	8.8	8.48 »

Die Verbindung besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, erstarrt bei -20° nicht, ist in Wasser fast unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich.

Durch reducirende Agentien wird sie leicht in die entsprechende Amidobase verwandelt.

Orthoamidoacetophenon.

Bringt man die Nitroverbindung mit Zinnfeile und 20 procentiger Salzsäure zusammen, so verschwindet das Oel sehr rasch, während die Flüssigkeit sich bis zum Sieden erwärmt. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so scheidet sich beim Erkalten das Zinnchlorürdoppelsalz der Amidobase in Nadeln ab. Dieselben wurden aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und für die Analyse im Vacuum getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl + Sn Cl_2$
C	27.1	26.6 pCt.
H	3.2	2.8 »

Wird das Zinnsalz in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so bleibt beim Verdampfen des Filtrats das Hydrochlorat des Orthoamidoacetophenons in farblosen, leicht löslichen Nadeln zurück.

Mit Alkali zersetzt, liefert dasselbe die freie Base als schwach gelb gefärbtes Oel, welches im luftleeren Raum unzersetzt destillirt, in einer Kältemischung nicht erstarrt und einen charakteristischen, stechenden Geruch besitzt.

Löst man die Base in wenig Alkohol und fügt einen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure zu, so scheidet sich auf vorsichtigen Zusatz von Aether das saure Sulfat in farblosen Nadeln ab.

Gefunden		Berechnet für
		$C_6H_4.CO.CH_3.NH_2.H_2SO_4$
S	13.4	13.7 pCt.

Beim Kochen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid liefert die Base eine Acetylverbindung, welche beim Abdampfen der Lösung mit Alkohol als fast farbloses, in der Kälte erstarrendes Oel zurückbleibt. Aus heissem Ligroin umkrystallisirt bildet dieselbe seideglänzende Nadeln, welche bei $76-77^\circ$ schmelzen.

Dieses Acetylorthoamidoacetophenon ist nach einer gütigen Privatmittheilung des Hrn. A. Baeyer an Hrn. Emil Fischer identisch mit einer Verbindung, welche die HHrn. Baeyer und Bloem schon früher aus Orthoamidoacetylen dargestellt, aber noch nicht beschrieben haben.

Die Untersuchung des Orthonitroacetophenons wird fortgesetzt.

420. Conrad Laar: Ueber die Anwendung von Diphenylamin und Anilin in der qualitativen Analyse.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. August.)

Die Farbenerscheinungen, welche eine Reihe organischer Basen unter dem Einfluss oxydirender Agentien zeigen, sind zur Erkennung der ersteren bekanntlich ein wichtiges Hülfsmittel; dagegen pflegt man denselben zum Nachweis der anorganischen, oxydirenden Substanzen andererseits nur in denjenigen Fällen einen grösseren Werth beizumessen, in welchen keine direkten Fällungsmittel zur Verfügung stehen. Derartigen Verhältnissen begegnen wir in erster Linie bei der Salpetersäure und der Chlorsäure.

So sind für die Nitrate (und Nitrite) das Brucin, Diphenylamin und Anilin als Reagentien eingeführt. Hofmann¹⁾, der Entdecker des Diphenylamins, beobachtete zuerst die Farbenreaktion, welche diese Base mit Salpetersäure giebt, und E. Kopp²⁾, dann

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 160.

²⁾ Diese Berichte V, 281.

R. Böttger¹⁾ benutzten dieselbe zum Nachweis, resp. zur approximativen Bestimmung dieser, sowie der salpetrigen Säure. Das Anilin wurde von C. D. Braun²⁾ als Reagens auf dieselben vorgeschlagen.

Auch zum Nachweis von Chloraten ist, nach Böttger³⁾, das Anilin geeignet, welchem, vor nunmehr bald einem halben Jahrhundert, schon Runge wegen seines Verhaltens gegen Chlorkalk den Namen »Kyanol« beigelegt hatte. Ebenso geben dieselben mit Brucin, wie Reichardt⁴⁾ erwähnt, eine ähnliche Reaktion wie die Salpetersäure. — Das Diphenylamin ist noch nicht als Reagens auf Chlorsäure in Gebrauch gekommen; es liegt allerdings eine kurze Notiz von Merz und Weith⁵⁾ vor, welche beobachteten, dass die Sulfonsäure desselben mit chlorsaurem Kali auch in starker Verdünnung eine violette Färbung erzeugt. Immerhin erschien es mir, der Vollständigkeit halber, wohl der Mühe werth, das Verhalten der Base selbst in dieser Richtung einer näheren Prüfung zu unterziehen: ich fand, dass dieselbe, wie vorausszusehen, mit Chlorsäure sich intensiv blau färbt.

Im Anschluss an die zur Ermittlung der Bedingungen dieser Reaktion angestellten Versuche prüfte ich dann auch das Verhalten der der Chlorsäure sich anreihenden Halogensauerstoffsäuren, sowie anderer, oxydirend wirkender Verbindungen nicht nur dem Diphenylamin, sondern auch dem Anilin gegenüber, welche Basen, schon in Anbetracht ihrer leichten Zugänglichkeit, für die Zwecke der Analyse besonders geeignet scheinen.

I. Die Chlorsäurediphenylaminreaktion.

Was zunächst die Lösung des Diphenylamins anbetrifft, so ist dieselbe mit concentrirter Schwefelsäure zu bewirken; eine Lösung in verdünnter Schwefelsäure⁶⁾ ist wenig empfindlich, und dasselbe gilt von der mit concentrirter Salzsäure hergestellten Lösung.

Die Concentration des Diphenylamins muss der des Chlorats ungefähr parallel gehen, da die stärkeren Lösungen des ersteren sehr

¹⁾ N. Rep. Pharm. XXIV, 356.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. VI, 71.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. VIII, 455.

⁴⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. IX, 214.

⁵⁾ Diese Berichte V, 283; VI, 1512.

⁶⁾ Eine solche, in der Wärme bereitete Lösung, welche nur 1 pCt. $C_{12}H_{11}N$ enthielt, blieb nach dem Erkalten klar, schied aber beim Umschütteln eine reichliche Krystallisation von Nadelchen des Sulfats aus. — Die von Schmidt (Lehrb. d. pharmaceut. Chem. I, 234) angegebene Lösung lässt sich des zersetzenden Einflusses des Wassers wegen gar nicht darstellen.

verdünnten des letzteren gegenüber nicht empfindlich genug sind, während andererseits bei Anwendung sehr schwacher Diphenylamin- und concentrirter Chloratlösung die Erscheinung ebenfalls undeutlich oder doch durch das Auftreten von Roth oder Orange gestört wird. Für Chloratlösung mit 1 bis 0.1 pCt. HClO_3 wendet man zweckmässig 1 procentige, für solche mit 0.01 bis 0.001 pCt. HClO_3 0.1 procentige Lösungen der Base an; bei noch grösserer Verdünnung giebt nur eine etwa 0.01 procentige oder die noch schwächere, von Kopp vorgeschlagene Lösung, welche in 10 ccm 1 mg $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ enthält, deutliche Farbenreaktionen.

Man stellt den Versuch entweder in grösserem Maassstabe in einem weiten Reagensrohr oder in kleinerem auf einem Uhrglase an. In ersterem Falle übergiesst man etwa 10 ccm der Diphenylaminlösung mit 1 ccm Chloratlösung (im Verhältniss weniger von der ersteren anzuwenden, ist nicht zu empfehlen); es färbt sich dann zunächst die Grenzzone und beim Umschütteln die ganze Flüssigkeit schön blau. Im zweiten Falle erhält man die schönste Erscheinung, wenn man einen am Glasstabe hängenden Tropfen der zu prüfenden Lösung vorsichtig auf die Oberfläche der Diphenylaminlösung bringt, deren Menge ungefähr 1 ccm betrage; man sieht alsdann das durch den auffallenden Tropfen hervorgerufene, radial gezeichnete Ringsystem¹⁾ nach Verlauf einer halben bis ganzen Secunde, während es sich weiter ausbreitet, eine prachtvolle, blaue Färbung annehmen; nur der das Ganze umspannende schmale Ring ist grünlich gefärbt und charakterisirt dadurch die Chlorsäure namentlich der Salpetersäure gegenüber, welche ein von hellblauem Ringe eingefasstes Farbenbild giebt.

Die blaue Färbung ist übrigens vergänglich: sie wird entweder bald blasser und verschwindet dann, wie es scheint, unter weiterer Oxydation an der Luft gänzlich, oder sie geht bei concentrirteren Lösungen in Grün über.

Am schönsten und reinsten tritt die Reaktion bei Lösungen mit 0.1 bis 0.01 pCt. HClO_3 ein. Die relative Grenze der Empfindlichkeit ergab sich, auf HClO_3 bezogen, zu 1:1000000, bei der absoluten Quantität von 0.001 mg (Anwendung von 1 ccm); die absolute zu 0.00025 mg bei der Verdünnung 1:100000 (Anwendung eines Tropfens). Die Reaktion ist also reichlich so scharf, wie nach A. Wagner²⁾ die Salpetersäurediphenylaminreaktion; ganz entschieden aber schärfer als die Chlorsäureanilinreaktion, welche bei 1:10000 nur noch sehr schwach, bei 1:100000 nicht mehr eintrat.

¹⁾ cf. Worthington, Lond. Royal. Soc. Proc. XXXIII, 347.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. XX, 329.

II. Farbenreaktionen anderer oxydierend wirkender Verbindungen mit Diphenylamin und Anilin.

Es war nun noch die Frage zu entscheiden, in wie weit zunächst die an die Chlorsäure sich anschliessenden Halogensauerstoffsäuren, dann die Metallsäuren, die Verbindungen der höheren, basischen Oxyde, sowie die Superoxyde ähnliche Reaktionen geben würden. Dabei wurde auch das Anilin in den Kreis der Versuche mit hereingezogen.

Das Diphenylamin wurde wieder in concentrirter Schwefelsäure gelöst angewandt (meist 1 Theil $C_{12}H_{11}N$ + 99 Theile H_2SO_4). Was die Anilinelösung betrifft, so verlangt die ursprüngliche Vorschrift von Braun, zu 1 cem concentrirter Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ cem einer aus 10 Tropfen Anilin und 50 cem verdünnter Schwefelsäure bereiteten Flüssigkeit hinzuzufügen; Classen¹⁾ setzt hier statt 10 »Tropfen« und 50 »cem«: 10 »Theile« und 50 »Theile«, was also einer viel stärkeren Lösung entsprechen würde. Schmidt²⁾ giebt wieder ein anderes Verhältniss an. Ich erhielt, gleichwie Reichardt³⁾ bei seinen Versuchen, mit der erstgenannten Lösung sehr wenig zufriedenstellende Resultate; bessere dagegen mit dem nach Classen's Angabe, sowie einem, aus 1 Theil Anilin und 99 Theilen concentrirter Schwefelsäure bereiteten Reagens. Es dürften übrigens auch bei den nachstehend beschriebenen Reaktionen je nach den Umständen verschieden concentrirte Lösungen sich vorthellhaft erweisen.

Die Versuche, welche durchgängig auf Uhrgläsern angestellt wurden, ergaben nun, dass eine ganze Reihe von Verbindungen mit Diphenylamin eine blaue, selten eine grüne Farbenreaktion giebt, dass ferner die Mehrzahl dieser Verbindungen auch mit Anilin sich färbt, jedoch in mehr verschiedenartigen Nüancen. Das Diphenylamin ist aber entschieden empfindlicher. Die speciellen Ergebnisse sind die folgenden:

1. Von den Halogensauerstoffsäuren geben unterchlorige Säure, Bromsäure und Jodsäure mit Diphenylamin blaue Färbungen; mit Anilin giebt erstere bekanntermaassen gleichfalls ein violettes Blau; Brom- und Jodsäure geben damit Violett. — Ueberchlorsäure färbt weder das eine noch das andere Reagens.

2. Metallsäuren. Vanadin-, Chrom-⁴⁾ und Uebermangansäure gegen Diphenylamin: Blau; gegen Anilin: zuerst mehr oder weniger orangefarbige, dann violette Nüancen. Molybdänsäure giebt nur mit ersterer Base eine schwache, blaue Färbung, Arsen- und Wolframsäure

¹⁾ Grundriss d. anal. Chem. 2. Aufl., I, 111 und 114.

²⁾ l. c. Anm. 8.

³⁾ l. c. Anm. 6.

⁴⁾ Verhalten gegen Anilin: cf. Beissenhirtz (Wöhler), Ann. Chem. Pharm. 87, 376.

geben keine Reaktionen, ebenso wenig wie die wohl am passendsten hier anzufügende Oxalsäure.

3. Von höheren basischen Oxydverbindungen erzeugen die Ferrisalze mit Diphenylamin blaue Färbung, mit Uebergängen theils in Grün, theils in Violett; mit Anilin giebt nur Ferrieyankalium ein schwaches Orange, dem sich dann Violett beimischt. Mit Cupri-, Mercuri-, Stanni- und Platinsalzen¹⁾ erhielt ich keine chromatischen Reaktionen.

4. Superoxyde. Mit Diphenylamin: Wasserstoff- und Baryumhyperoxyd blau; Mangan- und Bleihyperoxyd grünlich. Mit Anilin: die beiden ersteren Körper keine, die beiden letzteren allmählich blaue Färbung.

Aus den mitgetheilten Thatsachen geht hervor, dass das Diphenylamin ein sehr empfindliches Reagens, wie auf Salpetersäure, so auch auf Chlorsäure ist. Es erfordert jedoch, ebenso wie das Anilin, Vorsicht bei der Anwendung in diesem Sinne. Vielleicht werden andererseits beide Basen gewissermassen als Gruppen- oder Vorprüfungsreagentien für die qualitative Analyse nicht ohne Nutzen sein.

421. Paul Becker: Ueber das Metanitrodiphenylmethan.

[Mittheilung aus d. chem. Lab. d. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 11. August.)

Victor Meyer hat den Benzylalkohol mit Benzol zu Diphenylmethan condensirt nach dem Vorgange der Baeyer'schen Aldehydsynthesen. Nun war es von Interesse mittelst der nitrirten Alkohole zu Nitroderivaten des Diphenylmethans zu gelangen, welche sich direkt nicht darstellen lassen, z. B. zu einem Mononitrodiphenylmethan. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. A. d. Baeyer versuchte ich die Darstellung des Metanitrodiphenylmethans durch Condensation von Metanitrobenzylalkohol mit Benzol.

Metanitrobenzylalkohol.

Den Metanitrobenzylalkohol erhielt Grimaux (Zeitschr. f. Chem. 1867, 562) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf den entsprechenden Aldehyd. In einfacherer Weise erhält man den Alkohol nach der von Richard Meyer (diese Berichte XIV, 2394) für die Gewinnung des gewöhnlichen Benzylalkohols angegebenen Methode,

¹⁾ Die von Hofmann beobachtete Blaufärbung beim Vermischen von Platinchlorid und salzsaurem Diphenylamin konnte ich nicht erzielen; es entstand nur langsam eine grünbraune Trübung.

indem man sich statt des alkoholischen Kalis wässriger Kalilauge bedient.

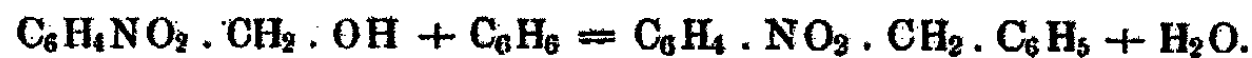
Zu diesem Zwecke trägt man am besten 2 Theile Aldehyd unter Abkühlen in eine Lösung von einem Theile Kali und 6 Theilen Wasser und lässt die Lösung über Nacht stehen. Durch Extrahiren mit Aether und nachheriges Verdunsten des letzteren wird der Metanitrobenzylalkohol als ein gelbes Oel gewonnen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Metanitrodiphenylmethan.

Zur Darstellung des Metanitrodiphenylmethans verfährt man folgendermassen: 1 Theil Alkohol wird in der 10fachen Menge wasserfreien reinen Benzols gelöst und diese Lösung in die 20fache Menge reiner concentrirter Schwefelsäure unter Umschütteln und Abkühlen eingetragen. Nach vollendeter Operation, die am besten gleich im Scheidetrichter vorgenommen wird, hebt man die Schwefelsäure ab und lässt die Benzollösung in Wasser fliessen. Nach Abdestilliren des Benzols sammelt sich auf dem Boden des Kolbens eine ölige Flüssigkeit, welche sich nach der Trennung von dem Wasser durch Chlorcalcium leicht trocknen lässt. Die Ausbeute ist circa 75 pCt. So wurde das Metanitrodiphenylmethan als eine schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit erhalten, die in Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Die Analysen ergaben:

	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	73.23	73.04 pCt.
H	5.16	5.18 »
N	6.57	6.88 »

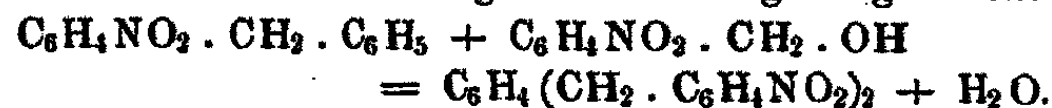
Die Condensation hat somit nach folgender Gleichung stattgefunden:



Bei Darstellung des Mononitrodiphenylmethans in grösseren Quantitäten beobachtete ich die Bildung eines Nebenproduktes, welches sich nach längerem Stehen der Flüssigkeit als weisser, krystallinischer Körper ausscheidet. Durch Lösen der Flüssigkeit in absolutem Alkohol wird die Abscheidung der Krystalle bedeutend beschleunigt.

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
C	68.96	68.93 pCt.
H	4.59	4.77 »

Der Körper ist also ein Metadinitrodibenzylbenzol und seine Bildung hat wahrscheinlich nach folgender Gleichung stattgefunden:



Condensirt man Metanitrodiphenylmethan mit Metanitrobenzylalkohol, so erhält man Krystalle von dem Schmelzpunkte (165°) des Metadinitrodibenzylbenzols.

Dinitrodiphenylmethan.

Trägt man das Metamononitrodiphenylmethan in rauchende Salpetersäure ein, so erhält man beim Eingiessen der letzteren in viel Wasser feine, weisse Nadeln, die bei 94° schmelzen.

Ber. f. $C_{13}H_{10}N_2O_4$	Gefunden
N 10.85	11.21 pCt.

Der Körper ist ein Dinitrodiphenylmethan, in welchem eine Nitrogruppe in der Metastellung steht, und isomer mit den von Stüdel dargestellten Dinitroverbindungen.

Metaamidodiphenylmethan.

Das Mononitrodiphenylmethan lässt sich mit Zinn und Salzsäure sehr leicht reduciren. Man gewinnt die Base am besten, wenn man das mit überschüssigen Alkali versetzte Reduktionsprodukt mit Aether extrahirt. Die Base krystallisirt aus Ligroin in schönen, messbaren Krystallen, sie schmilzt bei 46°.

Ber. f. $C_{13}H_{13}N$	Gefunden
C 85.24	85.38 pCt.
H 7.10	7.39 »

Der Körper ist demnach ein Monoamidodiphenylmethan. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid lässt er sich leicht in die Acetylverbindung überführen, welche aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt.

Ber. f. $C_{13}H_{15}NO$	Gefunden
C 80.00	80.23 pCt.
H 6.75	7.05 »

Die Acetylverbindung schmilzt bei 91°.

Metanitrobenzophenon.

Durch Oxydation des Metanitrodiphenylmethans mit einer Auflösung von chromsaurem Kali in Schwefelsäure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, erhält man nach mehrstündigem Kochen das entsprechende Keton. Dasselbe scheidet sich nach dem Erkalten oder durch Eingiessen des Oxydationsgemisches in viel Wasser krystallinisch aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es ein krystallinisches, hellgelbes Pulver, das bei 92° schmilzt.

Ber. f. $C_{13}H_9NO_2$	Gefunden
C 68.72	68.44 pCt.
H 3.96	4.12 »

Mit den Reduktionsprodukten dieses Metanitrobenzophenons bin ich augenblicklich noch beschäftigt.

422. Adolf Baeyer und Spir. Oekonomides: Ueber das Isatin.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Trotzdem über die Constitution des Isatins schon viel gearbeitet und noch mehr spekulirt worden ist, kennt man die Natur dieses Körpers doch nicht in genügendem Maasse. Denn wenn es auch nach der Isatinsynthese von Baeyer und mehr noch nach der von Claisen und Shadwell als feststehend betrachtet werden muss, dass die Isatinsäure nichts anderes als Orthoamidophenylglyoxylsäure ist, so bleibt es doch zweifelhaft, in welcher Weise beim Uebergange derselben in Isatin das Wasser abgespalten wird, und welche Vorgänge etwa noch diesen Wasserverlust begleiten. Die Geschichte der Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiete des Indigos hat genugsam gelehrt, wie wenig man sich dabei auf Analogien, die anderen Zweigen der organischen Chemie entlehnt sind, verlassen kann, und so wird es denn auch hier nicht Wunder nehmen, wenn die nachfolgenden That-sachen zeigen, dass das Isatin etwas ganz anderes ist als die meisten Chemiker geglaubt haben.

§ I. Die Aether des Isatins.

Die Darstellung der Aether des Isatins ist wegen der grossen Unbeständigkeit derselben mit Schwierigkeiten verknüpft und gelingt nur bei Befolgung gewisser Vorsichtsmaassregeln.

Methylisatin.

Zu einem Gemisch von eiskaltem Wasser in feingepulvertem Isatin wird etwas weniger als die berechnete Menge Kalilauge und darauf sofort die nöthige Menge einer Lösung von salpetersaurem Silber hinzugesetzt. Der entstandene dunkelrothe Niederschlag von Isatinsilber wird schnell abfiltrirt, erst mit Wasser, dann zur Entfernung des überschüssigen Isatins mit Alkohol ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet. Das Isatinsilber wird darauf mit überschüssigem Jodmethyl oder der berechneten Menge Jodmethyl und etwas über Natrium getrocknetem Aether in einem geschlossenen Gefässe 48 Stunden stehen gelassen, und die so erhaltene Masse 3—4 mal mit kleinen Mengen Benzol ausgezogen. Die so erhaltene Benzollösung wird endlich zur Entfernung von Verunreinigungen mit dem gleichen Volum Ligroïn versetzt, abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockene gebracht. Die Lösung dieses Rückstandes in möglichst wenig heissem Benzol liefert beim Erkalten den Methyläther in ziemlich grossen, rhombischen Prismen von blutrother Farbe.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche mit der Zusammensetzung eines Methyläthers des Isatins übereinstimmen.

	Berechnet für $C_8 H_4 (CH_3) NO_2$	Gefunden	
C	67.08	66.81	66.96 pCt.
H	4.35	4.7	4.48 „

Während der noch nicht veröffentlichte Schmelzpunkt des Isatins bei $200-201^\circ$ liegt, schmilzt der Methyläther bei $101-102^\circ$ und zwar zu einer klaren, rothen Flüssigkeit. Er löst sich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Aceton, etwas schwieriger in Alkohol und sehr wenig in Ligroin mit gelbrother Farbe. Von verdünnter Kalilauge wird er langsam mit gelbrother Farbe gelöst. Die Lösung giebt auf Zusatz einer Säure nicht Methylisatin oder Methylisatinsäure, sondern zurückgebildetes Isatin.

Methylisatoïd.

Der Methyläther des Isatins verwandelt sich ausserordentlich leicht in einen gelben Körper, der offenbar ein Condensationsprodukt ist. Arbeitet man bei der Darstellung des Aethers nicht schnell und vorsichtig, so geht derselbe unter den Händen in die gelbe Substanz über. Ebenso erleidet der Aether diese Umwandlung beim Aufbewahren. In kurzer Zeit werden die blutrothen Krystalle matt und zerfallen nach einigen Tagen zu einem gelben Pulver, welches in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist.

Aus Alkohol umkrystallisirt wird der Körper in gelben, warzenförmig gruppirten Nadelchen erhalten, welche bei der Analyse Zahlen gaben, die in der Mitte zwischen den für Isatin und den für den Methyläther verlangten liegen und mit der Formel



übereinstimmen.

	Gefunden	Isatin	Berechnet für $C_{17} H_{12} N_2 O_4$	
				Methylisatin
C	66.07	65.30	66.20	67.08 pCt.
H	4.15	3.40	3.89	4.34 „

Wir haben diesem Condensationsprodukt den Namen Methylisatoïd gegeben. Das Methylisatoïd schmilzt bei 219° unter Zersetzung, giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Benzol nicht die blaue Indopheninreaktion, Alkalien regeneriren dagegen Isatin. Kocht man den Körper mit verdünnter Natronlauge, so löst er sich mit hellrother schnell in gelb umschlagender Farbe. Säuren fällen jetzt aus der Lösung Isatin. Eine eingehende Besprechung dieser Körperklasse folgt bei der genauer studirten Bromverbindung.

§ II. Die Aether des Bromisatins.

Die Aether des Bromisatins, welche in derselben Weise dargestellt werden können wie die des Isatins, zeigen weniger Neigung zur Bildung von Isatoïdverbindungen und eignen sich daher besser zur Untersuchung.

Methylbromisatin.

Verarbeitet man Bromisatin genau nach der beim Methylisatin gegebenen Vorschrift, so erhält man das Methylbromisatin aus der Benzollösung in blutrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 147°. Bromisatin schmilzt bei 255°. Die Formel $C_8H_3Br(CH_3)NO_2$ verlangt:

	Gefunden	Berechnet
C	45.00	45.12 pCt.
H	2.50	2.77 »
Br	33.33	33.17 »

Der Körper löst sich schwerer in den oben genannten Lösungsmitteln als der nicht gebromte Aether.

Das Methylbromisatin geht von selbst in Methylbromisatoïd über, welches bei 230—231° schmilzt und sich ebenso verhält wie das genauer studirte Aethylbromisatoïd.

Aethylbromisatin.

Der in derselben Weise dargestellte Aethyläther unterscheidet sich von der Methylverbindung durch weit grössere Löslichkeit in den genannten Lösungsmitteln. Aus der heissen Benzollösung erhält man ihn in blutrothen, langen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 107—109°. Die Formel $C_8H_3Br(C_2H_5)NO_2$ verlangt:

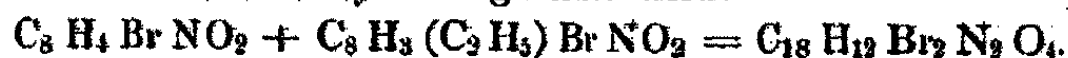
	Berechnet	Gefunden
C	47.24	47.30 pCt.
H	3.14	3.23 »
Br	31.50	31.61 »

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Aethers mit wenig Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit roth violett, auf Zusatz von mehr Alkali wird sie gelb unter Bildung von bromisatinsaurem Kali. Aehnlich verhält sich wässeriges Kali. Hieraus geht hervor, dass der Aether zuerst unter Bildung von Bromisatinkalium verseift und dann erst in bromisatinsaures Kali verwandelt wird.

Aethylbromisatoïd.

Obgleich die gebromten Aether viel geringere Neigung zur Bildung von Isatoïden zeigen als die nicht gebromten, fallen sie doch auch bald dieser Umwandlung anheim, die mit der Zeit eine vollständige ist. Ein zu den obigen Analysen benutztes in einem Röhrchen

befindliches Präparat war nach 4 Wochen vollständig gelb geworden, während der Schmelzpunkt von 108° auf 245° gestiegen war. Am besten erhält man das Isatoïd durch Auflösen von frisch bereitetem Aether in Essigsäureanhydrid und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur. Nach 2 Tagen hat sich eine beträchtliche Menge von orange gelben Nadeln ausgeschieden, welche aus reinem Isatoïd bestehen und nur mit Alkohol oder Aether abgewaschen zu werden brauchen. Die Analyse führte wie bei dem nicht gebromten Isatoïd zu einer Formel, welche durch Addition von je einem Molekül Bromisatin und Bromisatinäthyläther gebildet wird:



	Gefunden	Bromisatin	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$	Aethylbromisatin
C	45.11	42.48	45.0	47.24 pCt.
H	2.65	1.77	2.5	3.14 »
Br	33.81	35.39	33.33	31.50 »

Das Aethylbromisatoïd ist in allen Lösungsmitteln schwer, am leichtesten noch in heissem Alkohol und Aceton löslich, aus denen es in feinen Nadeln auskrystallisirt. Es schmilzt bei $244-245^{\circ}$ unter Zersetzung und Gasentwicklung. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge färbt sich die Flüssigkeit erst roth, dann gelb unter Bildung von bromisatinsaurem Kali. Die Substanz wird dagegen durch concentrirte Schwefelsäure nicht in Bromisatin übergeführt, da auf Zusatz von Benzol keine Blaufärbung eintritt. Hierdurch kann man sich auch leicht überzeugen, dass das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Aether des Bromisatins erhaltene Isatoïd kein Acetyl bromisatin enthält, da letzteres mit Leichtigkeit Indophenin bildet.

Acetyl bromisatin.

Fünf Theile Bromisatin wurden mit 8 Theilen Essigsäureanhydrid 3 Stunden gekocht, und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle aus Benzol umkrystallisirt. Das Acetyl bromisatin wird so in centimeterlangen, strohgelben Prismen erhalten, die bei $170-172^{\circ}$ schmelzen. Von verdünnter Kalilauge wird dasselbe schon in der Kälte mit hellgelber Farbe gelöst, Säuren fällen aus dieser Lösung einen farblosen, krystallinischen, aus büschelförmig vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich ganz wie die Acetylisatinsäure Suida's verhält, und offenbar also Acetyl bromisatinsäure ist. Dieser Körper schmilzt bei $178-180^{\circ}$ unter Gasentwicklung. In Bezug auf die Festigkeit, mit der die Acetylgruppe in diesen Körpern gebunden ist, muss hervorgehoben werden, dass, während kalte Kalilauge die Acetylgruppe aus Acetyl bromisatin nicht entfernt, dies durch con-

concentrirte Schwefelsäure sofort bewirkt wird, wie man sich leicht durch die Indopheninreaktion überzeugen kann. In der Acetyl bromisatin-säure sitzt dagegen die Acetylgruppe fester, da concentrirte Schwefelsäure damit nicht die Indopheninreaktion giebt.

Acetyl bromisatin verlangt für die Zusammensetzung $C_{10}H_6BrNO_3$:

	Berechnet	Gefunden
C	45.68	45.17 pCt.
H	2.2	2.5 »
Br	29.9	29.5 »

Isobutyl bromisatoïd.

Zur genaueren Feststellung der Formel der Isatoïde wurde auch noch das Isobutyl bromisatoïd dargestellt. Da der Aether schlecht krystallisirt, wurde das mit Benzol erhaltene Extrakt direkt mit Essigsäureanhydrid in der Kälte behandelt. Man erhielt so Krystalle, welche der Aethylverbindung vollständig gleichen, bei 210^0 schmelzen und folgende Zahlen geben:

	Gefunden	Bromisatin	Berechnet für Isobutyl bromisatin + Bromisatin	Isobutyl brom- isatin
C	46.78	42.48	47.24	51.06 pCt.
H	3.13	1.77	3.15	4.25 »
Br	31.52	35.39	31.49	28.36 »

Aus den Analysen der gebromten Isatoïdäther ergibt sich als wahrscheinlichste Formel eine Addition von einem Molekül Isatin und einem Molekül Isatinäther, wofür auch die für ein derartiges Condensationsprodukt verhältnissmässig leichte Löslichkeit spricht. Das nicht gebromte Methylisatoïd macht dagegen durch schwere Löslichkeit und geringeres Krystallisationsvermögen den Eindruck einer complicirteren Verbindung. Was die Constitution der Isatoïdverbindungen betrifft, so schliessen sie sich an das Isathyd an, beständig gegen Säuren, sogar gegen concentrirte Schwefelsäure, unbeständig gegen Alkalien. Aethyl bromisatoïd liefert in alkoholischer Lösung mit wenig Kali und dann mit Wasser und kohlensaurem Natron versetzt einen rothen Niederschlag, der ein vergängliches dem Isatin-kalium entsprechendes Salz zu sein scheint. Bei längerer Behandlung mit Alkalien wird nur bromisatinsaures Salz erhalten. Was die Art und Weise der Entstehung der Isatoïde betrifft, so wäre die einfachste Annahme, dass Feuchtigkeit eine theilweise Verseifung und dadurch eine Condensation verursachte, indessen müssen darüber noch genauere Versuche angestellt werden. Dasselbe gilt von der Wirkung des Essigsäureanhydrids auf die Aether, welche ohne einen Gehalt des Anhydrides an Essigsäure schwer zu erklären sein dürfte.

§ III. Die Aether des Dibromisatins.

Die Aether des Dibromisatins unterscheiden sich von denen des Isatins und des Monobromisatins wesentlich dadurch, dass ihnen die Fähigkeit abgeht Isatoide zu bilden, indem sie sich weder bei der Aufbewahrung noch bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid verändern.

Darstellung des Dibromisatins.

Hofmann, welcher sich zuletzt mit dem Dibromisatin beschäftigt hat ¹⁾, stellt diesen Körper durch Uebergiessen von Bromisatin mit Brom und längere Digestion im Sonnenlichte dar. Einfacher ist folgendes Verfahren. Man versetzt eine bei Wasserbadtemperatur gesättigte Lösung von Bromisatin in Eisessig mit etwa der doppelten Menge Brom als nöthig ist, um Dibromisatin zu bilden, und erwärmt dann noch etwa 15—20 Stunden. Beim Erkalten scheidet sich das Dibromisatin in orangefarbenen Nadeln ab, die zur Reinigung am besten in das schwerlösliche Kalisalz der Dibromisatinsäure verwandelt werden. Das Dibromisatin aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt bei 250°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_8 H_3 Br_2 NO_2$	Gefunden
C	36.0	36.04 pCt.
H	2.1	2.4 »
Br	52.87	52.45 »

Auffallend ist, dass während die Einführung des ersten Bromatoms in das Isatin den Schmelzpunkt erhöht und die Löslichkeit verringert, die des zweiten den umgekehrten Effekt hat, indem das Dibromisatin 5° niedriger schmilzt und sehr viel leichter löslich ist als das Monobromisatin. Offenbar rührt dies von dem Umstande her, dass das erste Brom in die Parastellung bezogen auf den Stickstoff tritt, während das zweite die Orthostellung einnimmt. Die Wirkung des Broms in der Orthostellung äussert sich ferner auch darin, dass die Dibromisatinsäure sehr viel beständiger ist als die Monobromisatinsäure. Das Dibromisatinkalium ist blau violett, in Wasser sehr schwer löslich und sehr beständig. Das dibromisatinsaure Kali krystallisirt in sehr schwer in Wasser löslichen, strohgelben Nadeln. Das Silbersalz des Dibromisatins nach der beschriebenen Methode dargestellt ist ein braunviolett Pulver.

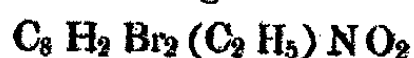
	Berechnet für $C_8 H_3 Br_2 Ag NO_2$	Gefunden
Ag	26.45	25.9 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 53, 47.



Aethyldibromisatin.

Die Darstellung dieses Aethers ist wegen seiner vollständigen Beständigkeit viel leichter als die der früher beschriebenen. Man verfährt sonst nach derselben Methode, nur ist es wegen der leichten Löslichkeit in Benzol zweckmässig das Benzolextrakt aus Alkohol umzukrystallisiren. So erhält man den Aether in blutrothen, kugeligen Krystallaggregaten, welche durch Verlust von Krystallalkohol schnell matt werden. Der Körper schmilzt bei 87—89°, also etwa 20 Grade niedriger als der Monobromäther. Ebenso ist seine Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln viel grösser. Die Formel



verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	36.0	35.68 pCt.
H	2.1	2.45 „
Br	48.0	47.82 „

Behandelt man den Aether mit 5 procentiger Kalilauge in der Kälte, so verwandelt er sich in ein blauviolett Pulver, welches aus Dibromisatinkalium besteht, und nach und nach ohne in Lösung zu gehen in die gelben Krystalle des dibromisatinsäuren Kalis übergeht. Säuren scheiden aus demselben Dibromisatinsäure ab, welche sich von selbst in einigen Tagen in das bei 250° schmelzende Dibromisatin verwandelt.

Dibromisatinsäureäthyläther.

Die Aether der Isatinsäure verdienen eine besondere Beachtung bei dem Studium der Isatinäther. Die Isatinsäure kann der Theorie nach 2 verschiedene Aethylderivate geben:



den Aether der Isatinsäure und die Aethylisatinsäure. Der erstere lässt sich sowohl von dem ungebromten als auch von den gebromten Isatinen mit Leichtigkeit darstellen durch Behandlung des isatinsäuren Silbers mit Jodäthyl. Dagegen gelang es bisher nicht nach der Griess'schen Methode die Aethylisatinsäure darzustellen.

Die Aether der Isatinsäure bilden gelbe Krystalle. Der Aethyläther der Dibromisatinsäure krystallisirt aus Benzol in gelben Tafeln, die bei 105° schmelzen, und ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die Formel $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{Br}_2 (\text{C}_2 \text{H}_5) \text{NO}_3$ verlangt:

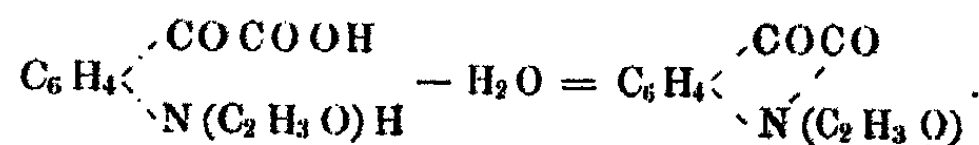
	Berechnet	Gefunden
C	34.18	34.11 pCt.
H	2.56	2.75 „

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht er in Dibromisatin und nicht in den Aether desselben über. Alkalien, sowie Säuren verseifen ihn leicht beim Erwärmen.

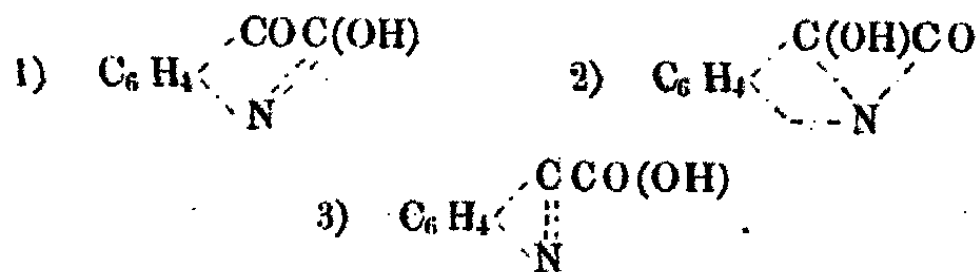
§ IV. Theoretisches.

Acetylisatin wird von Kalilauge unter Bildung von acetylisatinsaurem Kali gelöst. Aethylisatin liefert erst Isatinkalium und dann isatinsaures Kali. Es geht hieraus hervor, dass das Aethyl eine andere Stellung einnehmen muss als das Acetyl, und zwar dass es an ein Sauerstoffatom gebunden sein muss, da das Acetyl am Stickstoff sitzt. Dem Acetyl- und dem Aethylisatin liegen daher zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_8H_5NO_2$ zu Grunde, und es fragt sich, welche von den beiden mit dem gewöhnlichen Isatin identisch ist. Die Entscheidung ist sehr leicht zu treffen. Das Aethylisatin giebt nämlich durch eine einfache Verseifung Isatinkalium und besitzt dieselbe Farbe wie das Isatin, das Acetylisatin geht dagegen sofort in acetylisatinsaures Kali über und ist hellgelb gefärbt; also entspricht das Aethylisatin dem freien Isatin.

Ueber die Constitution des Acetylisatins kann kein Zweifel herrschen, da ein Körper, der durch Wasserverlust aus einer Acetamidophenylglyoxylsäure entsteht und keine Säure ist, nur eine Formel haben kann:



Für das Aethylisatin und somit auch für das Isatin sind indessen drei Formeln möglich:



Formel 3) enthält eine Carboxylgruppe mit einem sauerstofffreien Rest verbunden und trägt daher nicht dem ketonartigen Verhalten des Isatins Rechnung. Formel 2) stimmt nicht mit der Indigobildung aus Isatinchlorid überein, es bleibt daher Formel 1) als Ausdruck der Constitution des Isatins übrig.

Diese Formel lässt das Isatin nicht als ein inneres Amid der Phenylglyoxylsäure erscheinen, sondern als eine Phenylglyoxylsäure, in der das Sauerstoffatom des Carboxyls durch die ihrer Natur nach eher negative als positive Gruppe $\equiv N \cdots C_6H_4 \dots$ ersetzt ist, was mit dem Verhalten dieser Substanz völlig übereinstimmt. Ebenso erklärt sich dadurch der früher so schwer verständliche Umstand,

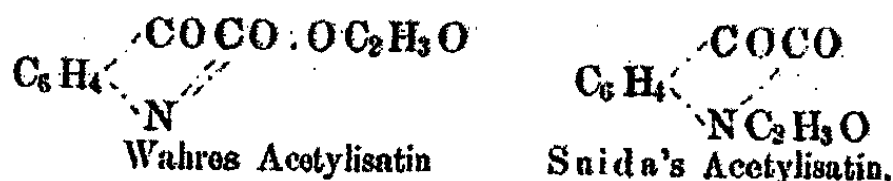
dass das Isatinchlorid roth gefärbt und äusserst reaktionsfähig ist. Vergleicht man dasselbe nämlich mit dem Isatin und dem Aether desselben:



so zeigt sich, dass bei Anwendung der neuen Isatinformel die den eigenthümlichen Charakter des Isatins bedingende Gruppierung in allen 3 Verbindungen die gleiche ist.

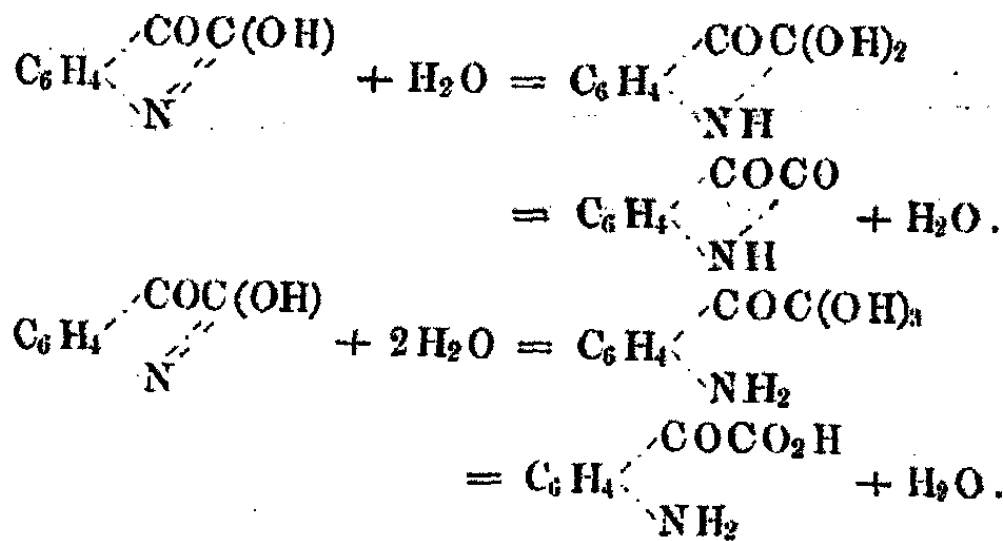
Die nahe Beziehung des Isatinäthers zu dem Isatinchlorid äussert sich ferner in dem Verhalten desselben gegen Reduktionsmittel, da es unter denselben Bedingungen in Indigo übergeführt werden kann. Löst man einen Aether des Isatins oder des ein- oder zweifach gebromten in Alkohol auf, so bildet sich auf Zusatz von etwas alkoholischem Schwefelammon bei Luftzutritt sofort Indigo respektive ein Bromindigo. Da Isatin sich nicht so verhält, so beruht die Indigo-bildung offenbar auf einer Festlegung der Hydroxylgruppe entweder durch Ersatz mittelst Chlor oder durch Aetherificirung. Zum genaueren Verständniss dieser Reaktion sind indessen noch weitere Versuche nöthig.

Aus den vorstehenden Betrachtungen ergibt sich, dass die wahre Acetylverbindung des Isatins, welche noch nicht dargestellt ist, für den Fall der Existenzfähigkeit isomer mit dem Acetylisatin Suida's sein würde:

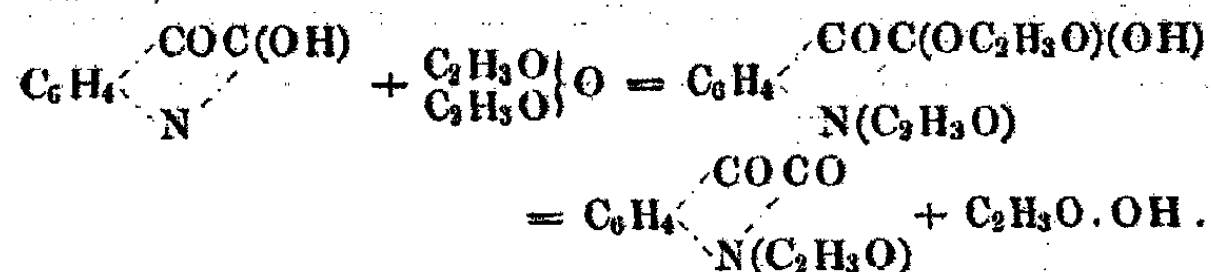


Die Bildung des letzteren aus dem Isatin erklärt sich übrigens in einfachster Weise.

Der Uebergang des Isatins in Isatinsäure kann nämlich in 2 Phasen zerlegt werden, wenn man erst ein und dann zwei Moleküle Wasser sich hinzuaddirt denkt unter gleichzeitiger Abspaltung von einem Molekül Wasser.

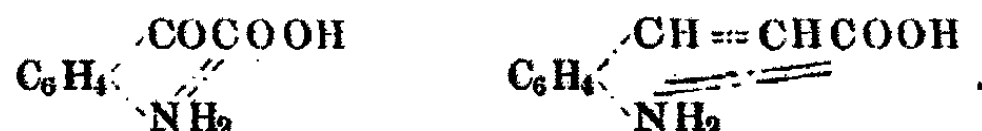


Bei Anwendung von Essigsäureanhydrid addirt sich dasselbe wie Wasser, aber nur mit einem Molekül:



Das Acetylisatin Suida's ist also ein Produkt, welches zwischen Isatin und Isatinsäure in der Mitte liegt, es besitzt nicht mehr die rothe Farbe des Isatins und zeigt auch nicht die grosse Reaktionsfähigkeit desselben, wenn nicht durch Verseifung die Muttersubstanz regenerirt wird. Ob die dem Acetylisatin zu Grunde liegende Substanz, das Isatin Kekulé's, im freien Zustande existenzfähig ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Sehr beachtenswerth ist endlich der Umstand, dass die Constitution des Isatins hiernach eine Uebereinstimmung mit der des Carbostyrils zeigt, von dem Hr. Friedländer im Verein mit den Hrn. Ostermaier und Weinberg durch eine mit dieser Arbeit im hiesigen Laboratorium gleichzeitig ausgeführte Untersuchung nachgewiesen hat, dass es nicht ein inneres Amid der Orthoamidozimmtsäure, sondern ein Oxychinolin ist. Beide Substanzen leiten sich daher in gleicher Weise von den betreffenden Amidosäuren her:



Der Unterschied zwischen dieser Art der Wasserabspaltung und der bei der gewöhnlichen Amidbildung stattfindenden macht es wünschenswerth, eine Bezeichnung dafür einzuführen. Wir schlagen vor, das Acetylisatin als ein acetylirtes »Lactam« der Isatinsäure, und das Isatin als ein »Lactim« dieser Säure zu bezeichnen. Es soll damit ausgedrückt werden, dass diese Körper einerseits zur Klasse der lactonartigen Verbindungen gehören, und andererseits, dass die Wasserabspaltung zwischen der Amid- und der Carboxylgruppe bei den Lactamen in dem Sinne der gewöhnlichen Amid-, bei den Lactimen hingegen im Sinne der Imidbildung vor sich geht.

Ob Dioxindol und Oxindol zur Klasse der Lactame oder Lactime gehören, soll durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

423. Paul Friedländer und Arthur Weinberg: Zur Constitution des Carbestyrils und des Hydrocarbestyrils.

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

(Eingegangen am 10. August.)

Nachdem wir es durch einige schon früher¹⁾ mitgetheilte Versuche sehr wahrscheinlich gemacht hatten, dass dem Carbestyryl die Formel eines Oxychinolins zukomme, ist es kürzlich gelungen hierfür einen direkten Beweis beizubringen. Der hierbei eingeschlagene Weg wurde bereits früher angedeutet und beruht auf der Entscheidung der Frage, ob sich Aethylcarbestyryl aus Amidozimmtsäureäther oder aus Aethylamidozimmtsäure darstellen lässt. Nach einigen Versuchen, deren Resultatlosigkeit der leichten Verseifbarkeit des eventuell intermediär gebildeten Aethylcarbestyrils zuzuschreiben ist, haben wir jetzt in einer concentrirten alkoholischen Chlorzinklösung das geeignete wasserentziehende Mittel gefunden, um Amidozimmtsäureäther glatt in Aethylcarbestyryl überzuführen.

Erwärmt man Amidozimmtsäureäther mit einer möglichst concentrirten Lösung von Chlorzink in Alkohol einige Stunden auf 80—90°, so erhält man beim Uebertreiben der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf ein leicht flüchtiges Oel, das sich als identisch erwies mit dem aus Carbestyryl oder aus Chlorchinolin dargestellten Aethylcarbestyryl. Dasselbe enthält demnach eine Aethoxylgruppe und muss hiernach als Aethoxychinolin aufgefasst werden. Für das Carbestyryl ergiebt sich daher die Formel eines Oxychinolins. Seiner Entstehung zufolge kann man es nach dem Vorschlage von Baeyer als das Lactim der Orthoamidozimmtsäure bezeichnen.

In gleicher Weise erhielten wir den leicht verseifbaren Aether des Hydrocarbestyrils,²⁾ wenn auch in geringer Menge durch alkalische Reduktion von Orthonitrohydrozimmtsäureäther (nach der Vorschrift von Gabriel und Zimmermann³⁾ dargestellt). Aus dieser Reaktion auf eine dem Carbestyryl analoge Struktur des Hydrocarbestyrils zu schliessen scheint uns indessen nach folgenden Versuchen verfrüht.

Erhitzt man Hydrocarbestyryl mit der berechneten Menge Kali und Jodäthyl in alkoholischer Lösung einige Zeit auf 100°, so erhält man ein Aethylhydrocarbestyryl von durchaus abweichenden Eigenschaften. Dasselbe bildet ein dickflüssiges Oel, das mit Wasserdämpfen ziemlich schwierig flüchtig ist, besitzt im reinen Zustand einen schwachen, angenehm blumenartigen Geruch und ist gegen concentrirte

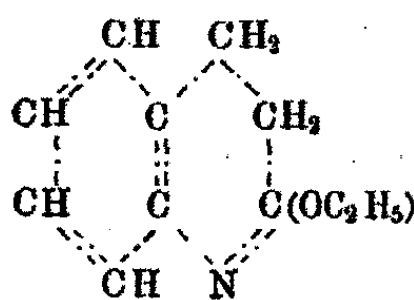
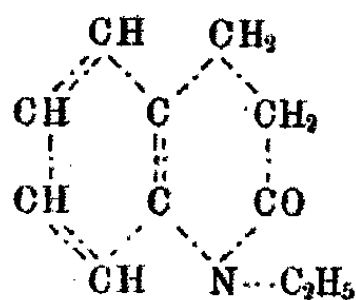
¹⁾ Diese Berichte XV, 321; 1421.

²⁾ Diese Berichte XV, 1421.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1680.

Salzsäure bei 150° beständig. Es löst sich in starken Mineralsäuren und wird durch Wasser unverändert ausgefällt, mit Quecksilberchlorid liefert es eine in weissen, prismatischen Nadeln krystallisierende Doppelverbindung.

Denselben Körper erhielten wir indess noch auf anderem Wege. Behandelt man Aethylamidozimmtsäure in der Wärme mit Natriumamalgam, so geht sie in Aethylamidohydrozimmtsäure über, welche beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung spontan in ihr Lactam übergeht. Die Verbindung ist identisch mit der durch direktes Aethyliren des Hydrocarbostyrils erhaltenen, und muss ihrer Entstehung zufolge nach Formel I zusammengesetzt sein:



während dem durch Reduktion des Aethylcarbostyrils erhaltenen Aethylhydrocarbostyril die Formel II zugeschrieben werden muss. Wir kennen daher von der Amidohydrozimmtsäure zwei innere Anhydride, das Lactam (I) sowohl wie das Lactim (II) in Form ihrer beständigen Aethyläther, während von den freien Anhydriden bis jetzt nur eins, das Hydrocarbostyril, bekannt und vielleicht auch nur eins existenzfähig ist.

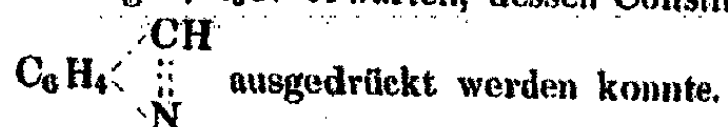
Kommt jedoch dem inneren Anhydrid der Amidozimmtsäure, dem Carbostyril, nach unseren Versuchen die Formel eines Lactims zu, so entspricht aller Wahrscheinlichkeit nach das Hydrocarbostyril dem Lactam der Amidohydrozimmtsäure, wofür ausser seinem übrigen chemischen Verhalten namentlich die Entstehung eines Aethyläthers von der Formel (I) beim direkten Aethyliren des Hydrocarbostyrils spricht. Bei der Bildung von Carbostyril scheint dagegen die Möglichkeit der Entstehung des so stabilen Chinolinmoleküls direkt aus Amidozimmtsäure auf die Atomgruppierung von entscheidendem Einfluss gewesen zu sein.

Eine ausführliche Beschreibung der hier skizzirten Versuche, so wie eine Diskussion einer zweiten noch möglichen Formulierung des Carbostyrils als Oxychinolin beabsichtigen wir im Zusammenhang in den Annalen zu geben.

424. Paul Friedländer und Robert Henriques: Zur Reduktion des Orthonitrobenzaldehyds.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 11. August.)

Die Darstellung des bisher noch nicht bekannten Orthoamidobenzaldehyds durch Reduktion von Orthonitrobittermandelöl versprach der voraussichtlich grossen Reaktionsfähigkeit wegen in verschiedener Richtung interessante Aufschlüsse über die Art und Weise der Condensationsvorgänge zwischen Aldehyd und Amidgruppen. In einfachster Weise liess sich aus Orthoamidobenzaldehyd selbst durch Wasserabspaltung die Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung C_7H_5N erwarten, dessen Constitution durch die Strukturformel



Hierhin zielende Versuche wurden bereits von Ch. Rudolph¹⁾ ausgeführt, welcher die beim Nitriren von Bittermandelöl neben festen Metanitrobenzaldehyd auftretenden Orthonitroverbindung enthaltenden Oele der Reduktion mit Zinn und Eisessig unterwarf. Es gelang indessen weder Rudolph noch uns reinen Orthonitroaldehyd aus den Nitrirungsprodukten des Bittermandelöls zu isoliren, und da die hierbei entstehenden Oele bei wechselnden Versuchsbedingungen nicht ganz gleiche Zusammensetzung zu besitzen scheinen, schien es uns wünschenswerth, die Reaktionsversuche an reinem nach unserer Methode dargestellten Orthonitrobenzaldehyd zu wiederholen. Wir erhielten je nach der Wahl der Reduktionsmittel verschiedene Verbindungen und zwar mit Zinn und Salzsäure je nach der Art der Einwirkung Orthoamidobenzylalkohol oder eine amorphe Verbindung, die wir als einen condensirten Orthoamidobenzaldehyd ansprechen; mit Zinkstaub und Ammoniak das unten näher beschriebene Anthranil. Derselbe Körper bildet sich glatt bei Anwendung von Zinn und Eisessig, sowie bei vorsichtiger Reduktion mit Zinnchlorür. Bei energischer Einwirkung entstehen amorphe Produkte. Schwefelammonium verwandelt den Aldehyd in einen amorphen, rothen Körper.

Anthranil.

Orthonitrobenzaldehyd, in 2—3 Theilen Eisessig gelöst, wird bei gelindem Erwärmen von Zinn heftig angegriffen, so dass sich die Flüssigkeit ohne äussere Wärmezufuhr durch allmählichen Zusatz von Zinn im Kochen erhalten lässt. Versetzt man nach beendigter Re-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 310.

duktion mit Wasser und übersättigt mit Natronlauge (cf. Berichte XIII, 310), so geht bei der Destillation mit Wasserdampf fast nichts über, jedoch lassen sich im Destillationsrückstande reichliche Mengen von Anthranilsäure nachweisen. Dagegen erhält man nach vorheriger Neutralisation mit kohlensaurem Natron eine entsprechende Menge eines mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtigen Oels von charakteristischem, durchdringenden Geruch. Dasselbe besitzt indessen weder die Zusammensetzung noch die Eigenschaften einer Base C_7H_5N , und ebensowenig konnten wir bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure die Bildung einer Base C_7H_4ClN beobachten (l. c.).

Die Reduktion verläuft unter den angegebenen Bedingungen glatt und nahezu quantitativ und das Reduktionsprodukt ist nach einmaliger Destillation mit Wasserdampf chemisch rein. Zur Analyse wurde es in ätherischer Lösung mit ausgeglühter Potasche getrocknet und gab dann folgende Zahlen:

Berechnet für C_7H_5NO		Gefunden	
C	70.59	71.04	70.51 pCt.
H	4.20	4.49	4.62 »

Die Verbindung ist mithin um $1 H_2O$ ärmer als Anthranilsäure, $C_7H_7NO_2$, und wir schlagen für sie wegen ihrer nahen Beziehung zu dieser den Namen Anthranil vor.

Das Anthranil bildet ein farbloses, leicht bewegliches Oel, das bei -18° noch nicht erstarrt, sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in heissem Wasser löst, und sich aus letzterem beim Erkalten milchig ausscheidet. Es besitzt einen eigenthümlichen zugleich an Pflanzenbasen und an Bittermandelöl erinnernden Geruch und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. An der Luft und am Licht färbt es sich allmählich braun und verharzt. Trocken erhitzt beginnt es bei ca. $210-215^\circ$ zu sieden, zersetzt sich indessen dabei zum grossen Theil.

Das Anthranil besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften; es ist in concentrirter Mineralsäure in der Kälte leicht und ohne Zersetzung löslich, wird aber schon durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Krystallisirende Salze zu erhalten gelang nicht; leitet man trockene Salzsäure in die ätherische Lösung, so bräunt sich die Flüssigkeit durch partielle Verharzung, gleichzeitig entsteht ein flockiger Niederschlag, eine salzsaure Verbindung, die sich indessen beim Stehen an der Luft schnell zersetzt. Platinchlorid bewirkt in der salzsauren Lösung einen gelben, leicht zersetzlichen Niederschlag, dessen Analyse keine übereinstimmenden Zahlen lieferte; Gold und Silbersalze werden schon bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung von Metall reducirt.

Eine Verbindung, die sich vortrefflich zur Abscheidung und Reinigung des Anthranils eignet, ist die Molekularverbindung mit

Quecksilberchlorid. Eine wässrige Sublimatlösung erstarrt mit Anthranil zusammengebracht zu einem Brei feiner, farbloser Nadeln, welche in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich sind, und sich am besten aus verdünntem Weingeist umkrystallisiren lassen. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_7H_5NO + HgCl_2$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	18.5	18.2 pCt.

Sie schmilzt unter Zersetzung bei 174° und wird partiell schon durch Kochen mit Wasser, glatt durch Erhitzen mit Chlorkaliumlösung in die Componenten gespalten. Das so abgeschiedene Anthranil besitzt alle Eigenschaften des direkt aus Orthonitrobenzaldehyd erhaltenen; es gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59	70.16 pCt.
H	4.20	4.58 »

Da wir nicht unbeträchtliche Mengen von Anthranil auch bei der Reduktion der flüssigen Antheile des nitrirten Benzaldehyds erhielten, so benutzten wir die Schwerlöslichkeit der Quecksilberdoppelverbindung, um einen angenäherten Schluss auf die Menge der bei direkter Nitrirung entstehenden Orthonitroverbindung zu ziehen. Käuflches Bittermandelöl wurde zu diesem Zweck durch Behandeln mit Bisulfit und nachheriges Fractioniren von den stets vorhandenen Verunreinigungen an gechlorten Toluolen und Benzylalkoholen befreit und in angegebener Weise¹⁾ nitrirt. Die durch Abpressen von Metanitrobenzaldehyd getrennten flüssigen Antheile wurden mit Zinn und Eisessig reducirt, das Anthranil mit Wasserdämpfen übergetrieben und mit Sublimatlösung geschüttelt. Der Versuch zeigte, dass bei Annahme quantitativer Reduktion mindestens 10—12 pCt. Orthonitroverbindung sich gebildet hatten, wobei nicht ausgeschlossen ist, dass ein Theil desselben mit dem festen nur 12° höher schmelzenden Metanitrobenzaldehyd beseitigt worden war. Aehnliche Verbindungen, wie mit $HgCl_2$ bildet das Anthranil auch mit Chlorzink und Chlorcalcium, doch sind dieselben in Wasser leicht löslich. Mit Eisenvitriol entsteht selbst in sehr verdünnten, wässrigen Lösungen von Anthranil beim Erwärmen ein fein krystallinischer, hellgelbbrauner Niederschlag.

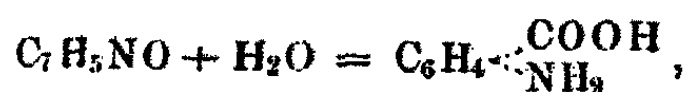
Um näheren Aufschluss über die Constitution des Anthranils zu gewinnen, musste vor allem seine Molekulargrösse festgestellt werden. Bei gewöhnlichem Druck ist es nicht ohne Zersetzung flüchtig; dagegen vergast es sich unzersetzt beim Erhitzen in der Barometerlehre.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2802.

Zwei nach der Hofmann'schen Methode in Anilindampf ausgeführte Dampfdichtebestimmungen ergaben:

Berechnet für C_7H_5NO	Gefunden	
4.11	4.17	4.09

Das Anthranil besitzt demnach die einfache Formel C_7H_5NO . Von chemischen Umsetzungen ist zunächst die Einwirkung von Alkalien hervorzuheben. Verdünnte Natronlauge löst das Anthranil langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen mit schwach brauner Farbe. Ammoniak wirkt in gleichem Sinne erst bei 120° , wogegen Wasser selbst bei 130° fast ohne Einwirkung ist. Das Anthranil geht hierbei unter Wasseraufnahme in Anthranilsäure über,

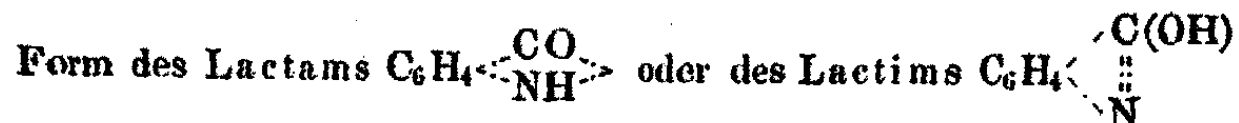


die durch ihren Schmelzpunkt, ihr schwerlösliches Kupfersalz, durch ihre Ueberführung in Anilin und Salicylsäure genügend charakterisirt wurde. In analoger Weise wirkt Essigsäureanhydrid; giesst man eine Mischung von Anthranil und Essigsäureanhydrid nach kurzem Kochen in Wasser, so erstarrt die Masse zu weissen Krystallen, die sich in Soda lösen, aus heissem Wasser in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 179° krystallisiren und die Zusammensetzung $C_7H_5NO_2C_2H_3O$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	60.33	60.07 pCt.
H	5.03	5.39 »

Die Substanz ist, wie sich aus einem directen Vergleich ergab, identisch mit der von Jackson¹⁾ und von Bedson und King²⁾ dargestellten Acetylanthranilsäure.

Diesen Reaktionen zufolge scheint für das Anthranil die Formel eines inneren Anhydrids der Anthranilsäure die wahrscheinlichste zu sein, wobei es vorläufig noch unentschieden bleibt, ob demselben die



der Anthranilsäure zukommt. Im letzten Falle wäre bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine Atomverschiebung im Molekül anzunehmen, welche in der leichten Umwandlungsfähigkeit der Atomgruppierung $N \equiv C(OH)$ in $NH \equiv CO$ im Isatin und im Hydrocarbostyryl ihr Analogon fände. Wir besitzen hiernach im Anthranil das erste Beispiel einer in der aromatischen Reihe noch nicht beobachteten Ringbildung von 3 Atomen Kohlenstoff und 1 Atom Stickstoff.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 885.

²⁾ Journ. of Chem. Soc. 1880, 752.

Versuche, durch Ersetzung des Sauerstoffs im Anthranil durch Chlor, substituirte Ammoniakreste oder Kohlenwasserstoffe zu beständigeren Verbindungen zu gelangen, ergaben bisher negative Resultate. Ebenso wenig konnte durch Einwirkung von Brom ein krystallisirtes Derivat oder durch Behandeln mit Jodmethyl oder salpetriger Säure ein Methyl- resp. Nitrosoanthranil erhalten werden. Bei weiterer Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung geht das Anthranil in einen festen, schwach basischen Körper über, der aus salzsaurer Lösung in schwach gefärbten, amorphen Flocken ausfällt und mit dem weiter unten beschriebenen condensirten Amidobenzaldehyd identisch zu sein scheint. Beim Kochen entsteht daneben etwas Orthoamidobenzalkohol (s. unten). Zinnchlorür wirkt in ähnlicher Weise. Versuche, durch Reduktion von Nitrobenzoësäure oder durch Wasserentziehung aus Anthranilsäure zu Anthranil zu gelangen, sind noch nicht abgeschlossen.

Während Zinkstaub und Ammoniak, wie erwähnt, unter vorübergehender Rothfärbung den Aldehyd grösstentheils zu Anthranil reduciren, führen Zink und Salzsäure denselben in kalter alkoholischer Lösung in ein amorphes, hellgelblich gefärbtes Condensationsprodukt über, das sich in Salzsäure mit gelber Farbe löst und daraus zum Theil durch Wasser, vollständig durch essigsaures Natron in amorphen Flocken ausfällt. Da die Verbindung in ihrem Verhalten (gegen salpetrige Säure sowie gegen Dimethylanilin und Chlorzink) grosse Aehnlichkeit mit den gleichfalls amorphen Meta- und Paraamidobenzaldehyd zeigt, so liegt in ihr vielleicht ein entsprechend condensirter Orthoamidobenzaldehyd vor. Die Untersuchung desselben wird fortgesetzt.

Orthoamidobenzylalkohol.

Wie oben erwähnt, entsteht diese Verbindung bei der Reduktion von Anthranil mit Zink und Salzsäure neben amorphen Condensationsprodukten und ebenso gelang es uns, sie in kleiner Menge bei der direkten Reduktion des Nitrobenzaldehyds mit denselben Reduktionsmitteln nachzuweisen. In glatter und normaler Weise ohne Condensationsvorgänge erhielten wir sie bei der Reduktion des von uns dargestellten, bei 74° schmelzenden Orthonitrobenzylalkohols. Man reducirt am besten mit Zinkstaub und Salzsäure in Alkohol unter Abkühlung und extrahirt das Reaktionsprodukt nach dem Uebersättigen mit Natronlauge durch Chloroform. Die so gewonnene Substanz wird zur völligen Reinigung noch einmal aus Benzol umkrystallisirt und besitzt die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Orthoamidobenzylalkohols.

Berechn. f. $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ NH_2		Gefunden	
C	68.29	68.04	68.62 pCt.
H	7.31	7.32	7.39

Die Verbindung schmilzt bei 32° und zersetzt sich bei höherem Erhitzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, ziemlich leicht in Wasser und Aether, und ist in Ligroin unlöslich. Aus Benzol und Ligroin krystallisirt sie in weissen Nadeln, die sich am Licht und an der Luft bräunlich färben. Aus Chloroform wurden glänzende, rundum ausgebildete Krystalle erhalten. Mit Mineralsäuren bildet sie leicht lösliche, krystallisirende Salze, mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung ein ziemlich leicht lösliches Doppelsalz. Sie besitzt einen schwachen, anilinähnlichen Geruch und ist mit Wasserdämpfen nur schwierig flüchtig.

425. J. Traube: Ueber die Einwirkung des Chlorecyans auf Amidosäuren.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 12. August.)

Die Einwirkung des Chlorecyans auf Ammoniak und substituirte Ammoniakbasen ist zuerst von Liebig¹⁾ und A. W. Hofmann²⁾ untersucht worden. Das weitere Studium derselben durch Cloëz und Cannizzaro³⁾, Cahours⁴⁾, Strakosch⁵⁾, Weith und Schröder⁶⁾, hat zu der Kenntniss von zahlreichen substituirten Cyanamiden und Guanidinen geführt.

Ueber das Verhalten von Chlorecyan gegen Amidosäuren liegen keine Angaben in der Literatur vor. Nur E. Mulder⁷⁾ führt an, dass durch Einwirkung von Bromcyan auf Amidosäuren keine Cyanamidosäuren entstehen.

Die im Nachstehenden zu beschreibenden Versuche wurden unternommen zunächst in der Erwartung, auf diesem Wege zu den Cyanamidosäuren zu gelangen. Diese sind bisher im freien Zustand noch nicht dargestellt worden, und es sind bisher nur einige Verbindungen

¹⁾ Pogg. Ann. 34, 609.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 67, 129.

³⁾ Compt. rend. 32, p. 62.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 90, 91.

⁵⁾ Diese Berichte V, 694.

⁶⁾ Diese Berichte VII, 843.

⁷⁾ Diese Berichte VII, 1634.

der Cyanamido-Kohlensäure bekannt, welche von P. Bässler¹⁾ und G. Meyer²⁾ dargestellt wurden.

Einwirkung des Chlorcyans auf eine wässrige Lösung von Alanin und auf geschmolzenes Sarkosin.

Bei der Einwirkung des Chlorcyans auf eine wässrige Lösung von Alanin verschwindet das Chlorcyan nur sehr allmählich aus der Lösung. Eine Cyanamidosäure wird nicht nachweisbar gebildet. Die Hauptmenge des bei der Reaktion verwandten Alanins wurde unverändert zurückgehalten. Nur kleine Mengen einer Säure hatten sich gebildet, die beim Erhitzen mit Barytwasser auf 120° in Alanin, Kohlensäure und Ammoniak zerfiel. Durch diese Zersetzung, wie ferner durch die Löslichkeitsverhältnisse wurde die Säure als Lacturaminsäure erkannt.

Um die Einwirkung des Chlorcyans auf Amidosäuren bei höherer Temperatur untersuchen zu können, wurden Versuche mit dem Sarkosin angestellt, weil dieses sich über seinen Schmelzpunkt hinaus unzersetzt erhitzen lässt.

Wenn man Chlorcyan durch geschmolzenes Sarkosin leitet, findet eine reiche Entwicklung von Wasser statt. Das feste Reaktionsprodukt enthält ein salzsaures Salz. Nach Entfernung der Salzsäure wird ein Gemisch von leicht löslichen Verbindungen erhalten, die durch Krystallisation aus Wasser zu trennen sind. Dabei krystallisirt zuerst ein in wasserhellen Rhomboëdern krystallisirender neutraler Körper, der sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Analyse als identisch mit dem Methylhydantoin erwies.

Analyse:

	Gefunden	Die Formel $C_4H_5N_3O_2$ verlangt
C	42.45	42.11 pCt.
H	5.84	5.26 »
N	24.30	24.56 »
O	—	28.07 »
		100.00 pCt.

Auch die in Wasser schwer lösliche, in Blättchen krystallisirende Silberverbindung stimmte in ihrem Verhalten völlig überein mit dem Methylhydantoin Silber. Eine Silberbestimmung ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Die Formel $C_4H_5N_3O_2 Ag$ verlangt
Ag	49.02	48.65 pCt.

¹⁾ Inaug.-Dissert., Jena 1877.

²⁾ J. pr. Ch. [2] 18, 418.

Die vom Methylhydantoin getrennten Mutterlaugen lieferten beim weiteren Verdunsten Krystalle einer in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Substanz. Die vollständige Trennung derselben vom beigemengten Methylhydantoin gelingt durch die Ueberführung in ein Platindoppelsalz, welches aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Platinchlorid und Aether in grossen, rothgelben Krystallen erhalten wurde. Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung:



	Gefunden	Die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{PtCl}_6$ verlangt
C	20.03	19.66 pCt.
H	3.84	3.55 »
N	7.71	7.64 »
O	—	13.11 »
Pt	26.85	26.95 »
Cl	29.00	29.08 »
		100.00 pCt.

Aus der Analyse ergibt sich die Zusammensetzung der freien Base zu $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$; und diese ist nichts anderes als ein Anhydrid des Sarkosins, denn beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure geht sie glatt in Sarkosin über.

Dies Anhydrid krystallisirt in sechsseitigen, farblosen Tafeln. Es ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in gewöhnlichem Aether. Es schmilzt zwischen $143-146^\circ$. Sein Geschmack ist bitter. Mit Zinkchlorid giebt es keine krystallisirende Verbindung wie das Sarkosin; dagegen liefert es mit Platinchlorid das erwähnte Doppelsalz von der Formel $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Diese Verbindung enthält kein Krystallwasser, wie das entsprechende Doppelsalz des Sarkosins; sie krystallisirt theils in grossen, rothgelben, sechsseitigen Tafeln, theils in den verschiedensten Combinationen des regulären Systems. Die Krystalle sind in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich, in Aether unlöslich.

Die bisher bekannten Anhydride der Amidosäuren wie das Lactimid, Lencinamid, entstehen stets durch die Abspaltung von einem Molekül Wasser aus einem Molekül der Amidosäure. Ein analoges Anhydrid des Sarkosins konnte unter den Reaktionsprodukten nicht ermittelt werden.

Methylhydantoin und das oben beschriebene Anhydrid sind die einzigen Produkte, welche bei der Einwirkung von Chloreyan auf geschmolzenes Sarkosin gebildet werden. Die Reaktion verläuft daher nach der Gleichung:



Wahrscheinlich findet bei der Reaktion zunächst aus dem Sarkosin eine Abspaltung von Wasser statt, welches sich mit dem im Chlorcyan enthaltenen Cyan unter Abscheidung von Salzsäure vereinigt. Durch Zusammentreten der so gebildeten Cyansäure mit Sarkosin wird dann wieder unter Abspaltung von Wasser das Methylhydantoin gebildet.

Ueber *m*-Cyanamidobenzoësäure.

Bei der Einwirkung des Chlorcyans auf eine alkoholische Lösung von *m*-Amidobenzoësäure findet bereits in der Kälte eine augenblickliche Reaktion statt.

Schon einige Sekunden nach Ausführung des Versuchs erhält man beim Eingiessen der Flüssigkeit in eine grosse Menge Wassers eine sehr voluminöse Fällung einer röthlich weissen Substanz, die frei von Amidobenzoësäure ist. Der Zusatz von Wasser muss sehr bald geschehen, da sonst eine sekundäre Reaktion — schon nach 24 Stunden — eine völlige Umwandlung jener ersten Substanz bewirken kann. Ausser grösseren Mengen gleichzeitig gebildeter Salzsäure ist jener Körper das einzige Produkt der Reaktion. Dieselbe verläuft quantitativ.

Jenes feste Produkt wurde durch die Analyse als *m*-Cyanamido-benzoësäure $C_6H_4NHCNCOOH$ erkannt. Ueber Schwefelsäure getrocknet enthält die Substanz $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, welches bei $95-115^\circ$ entweicht. Die Verbrennung wurde ausgeführt mit der krystallwasserfreien Substanz.

	Gefunden	Die Formel $C_6H_4N_2O_2$ verlangt
C	59.23	59.26 pCt.
H	4.03	3.71 »
N	17.31	17.28 »
O	—	19.75 »
		100.00 pCt.
	Gefunden	Berechnet
$\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser	5.09 5.44	5.26 pCt.

Demnach erfolgt die Einwirkung des Chlorcyans auf *m*-Amido-benzoësäure nach der Gleichung:



Die Cyanamidobenzoësäure ist die erste in freiem Zustande dargestellte Cyanamidosäure. Von den bekannten Aethern und Salzen der Cyanamidokohlensäure ist sie durch ihre für ein Cyanamid auffallende Beständigkeit sowohl in den meisten ihrer Verbindungen, als auch im freien Zustande unterschieden. Hierfür spricht schon die That-sache, dass sie Krystallwasser enthält, eine Eigenschaft, die den bisher bekannten Cyanamiden nicht zukommt. Nur das Phenylcyanamid ent-

hält nach Rathke's¹⁾ und Feuerlein's²⁾ Beobachtungen Krystallwasser (nach Feuerlein $1\frac{1}{2}$ Moleküle); dasselbe entweicht jedoch schon beim Trocknen über Schwefelsäure, während die Cyanamidobenzoëssäure ihr Krystallwasser erst beim Trocknen über 100° verliert.

Die *m*-Cyanamidobenzoëssäure krystallisirt in weissen, flachen, gerundeten Nadeln von starkem Perlmutterglanze. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löst sie sich ziemlich leicht in kochendem. Heisser Alkohol löst grosse Mengen der Säure; aus der concentrirten Lösung wird sie durch Wasser gefällt. Aether löst die Säure ziemlich leicht, ebenso heisses Chloroform, während Benzol nur Spuren derselben löst. Alkalien und alkalische Erden verbinden sich mit der Säure zu leicht löslichen Salzen, aus deren Lösungen die Säure durch stärkere Mineralsäuren als weisser Niederschlag wieder ausgefällt wird. Salzsäure, selbst in verdünntem Zustande, wirkt in der Hitze leicht lösend auf die Säure ein, indem sie die Cyanamidobenzoëssäure in eine neue Säure umwandelt.

Die Cyanamidobenzoëssäure zersetzt sich beim Erhitzen über 140° ; sie schmilzt aber erst über 200° unter Gasentwicklung. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Ihr Geschmack ist deutlich sauer. Mit Barytwasser auf 140° erwärmt, zerfällt die Säure in Amidobenzoëssäure, Kohlensäure und Ammoniak. Durch Wasser wird sie auch nach mehrstündigem Kochen nicht verändert, — eine Beständigkeit, welche der Cyanamidokohlensäureäther nicht zeigt, indem dieser beim Kochen mit Wasser leicht in Cyanamid, Kohlensäure und Alkohol zerfällt³⁾. Selbst wenn man mit starker Natronlauge erhitzt, ist ein viele Stunden langes Kochen nöthig, um eine völlige Zersetzung herbeizuführen, während Säuren weit schneller zersetzend einwirken.

Ausser mit Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich die Cyanamidobenzoëssäure auch mit Zink, Quecksilber, Nickel und Kobalt zu leicht löslichen Salzen. Durch Bleiacetat wird in der Lösung des Natriumsalzes ein weisser, flockiger Niederschlag erzeugt, der im Ueberschusse des Bleiacetats als auch in siedendem Wasser löslich ist. Eisenchlorid bewirkt eine schwefelgelbe, amorphe Fällung, während durch Silbernitrat ein weisser, gelatinöser Niederschlag hervorgebracht wird. Das Silbersalz ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Ammoniak. Verdünnte Salpetersäure bewirkt eine augenblickliche Lösung, aus der sich jedoch sogleich ein krystallinisches Salz wieder abscheidet. Diese Kryställchen sind unlöslich in Salpetersäure.

¹⁾ Diese Berichte XII, 773.

²⁾ Diese Berichte XII, 1602.

³⁾ Bässler, Inaug.-Dissert. Jona 1877. S. 33.

Zu den folgenden Analysen dienten Präparate verschiedener Darstellungen:

	Gefunden		Die Formel $C_6H_5N_2O_7Ag$ verlangt	Die Formel $C_6H_4NAgCNCOOAg$ verlangt
	I.	II.		
Ag	44.96	42.69	40.15	57.44 pCt.

Die bei den Analysen gefundenen Silberwerthe sind für die Formel $C_6H_5N_2O_7Ag$ zu hoch gefunden, woraus zu schliessen ist, dass auch geringe Mengen der Verbindung $C_6H_4NAgCNCOOAg$ in dem analysirten Produkte enthalten waren. Ähnlich ungenaue Werthe sind indessen auch bei der Analyse der Silberverbindung vom einfachen Cyanamid erhalten worden¹⁾.

Durch Kupfersulfat wird in der Lösung des cyanamidobenzoësauren Natriums ein brauner, flockiger Niederschlag hervorgebracht, ähnlich wie ihn unter gleichen Bedingungen das Cyanamid liefert.

Dieser Niederschlag nimmt — in concentrirter Lösung sehr bald, in verdünnter nach längerer Zeit — eine schwarze Färbung an. Die Umwandlung des braunen in das schwarze Kupfersalz scheint durch den Einfluss des Wassers vor sich zu gehen, da bei Gegenwart von Alkohol das braune Salz beständig ist.

Das braune Salz ist löslich im Ueberschusse von Kupfersulfat und in Ammoniak, unlöslich selbst in der Wärme in Wasser, Alkohol und Aether. Durch stärkere Mineralsäuren wird sogleich die Säure aus dem Salze abgeschieden. Das bei verschiedenen Darstellungen gewonnene braune Kupfersalz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

	Gefunden		Die Formel $(C_6H_5N_2O_7)_2Cu$ verlangt	Die Formel $C_6H_4NCNCOO$ Cu verlangt
	I.	II.		
Cu	20.29	25.16	16.45	28.38 pCt.

Die Analyse zeigt, dass bei der Einwirkung von Kupfersulfat auf cyanamidobenzoësaures Natrium stets Gemenge zweier Kupferverbindungen in verschiedenen Verhältnissen erhalten werden.

Die Eigenschaft der Cyanamidobenzoëssäure, mit Kupfersalzen eine braune Fällung zu geben, kommt, wie es scheint, den Cyanamiden im Allgemeinen zu und ermöglicht eine leichte Unterscheidung der Cyanamidobenzoëssäure von allen bis jetzt bekannten Derivaten der *m*-Amidobenzoëssäuregruppe.

¹⁾ Geuther und Beilstein, Ann. Chem. Pharm. 108, 93.

**Zersetzung der *m*-Cyanamidobenzoësäure beim Erhitzen
und Einwirkung des Chlorcyäns auf geschmolzene
m-Amidobenzoësäure.**

Die Cyanamidobenzoësäure erfährt bei 140° eine völlige Umwandlung, die bei dieser Temperatur aber nur allmählich verläuft und sich durch einen Gewichtsverlust von über 20 pCt. (incl. Krystallwasser) bemerkbar macht. In kürzerer Zeit verläuft die Reaktion beim Erhitzen der Cyanamidobenzoësäure auf 210—220°.

Bei dieser Temperatur findet unter Schmelzen der Substanz eine stürmische Entwicklung von Cyansäure statt, während ein festes, weisses, amorphes Produkt gebildet wird, welches in Wasser, Alkohol, Aether, wie auch in verdünnter und concentrirter Salzsäure selbst in der Siedehitze unlöslich ist. Kochende Alkalien lösen es zum Theil unter Zersetzung, während concentrirte Schwefelsäure eine leichte Lösung herbeiführt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt aus dieser Lösung ein weisser, flockiger, schwefelfreier Niederschlag.

Nach dem Verlaufe der Zersetzung war zu erwarten, dass jene amorphe Substanz durch Abspaltung von einem Moleküle Cyansäure aus der Cyanamidobenzoësäure gebildet werde, ein Vorgang, der durch die Gleichung ausgedrückt würde:

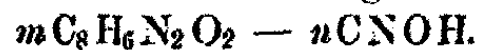


Dabei würde demnach ein Anhydrid der Amidobenzoësäure resp. ein weiteres Condensationsprodukt desselben gebildet.

Allein die Analysen unserer Substanz ergeben, dass die Zersetzung nicht in diesem einfachen Verhältnisse stattfindet, sondern dass aus mehreren Molekülen der Cyanamidobenzoësäure ein Molekül Cyansäure abgespalten wird, vielleicht unter gleichzeitig stattfindender Polymerisation. Die Analysen, zu deren jeder eine andere Darstellung diente, wurden mit der bei 110° getrockneten Substanz ausgeführt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	63.01	63.02	63.02	—	—	—	— pCt.
H	5.04	5.08	4.79	4.59	—	—	— „
N	—	—	—	—	15.40	15.37	15.23 „
	Mittelwerthe der Analysen	Atomverhältniss der Mittelwerthe		2 Mol. Cyanamido- benzoësäure minus 1 Mol. Cyansäure $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ verl.		3 Mol. Cyanamido- benzoësäure minus 1 Mol. Cyansäure $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$ verl.	
C	63.02	4.79		64.06		62.30 pCt.	
H	4.87	4.45		3.92		3.84 „	
N	15.33	1.00		14.94		15.80 „	
O	—	0.96		17.08		18.06 „	
				100.00		100.00 pCt.	

Demnach liegt in dem festen Reaktionsprodukte ein Gemenge verschiedener Substanzen vor von der allgemeinen Zusammensetzung:



Das Verhalten der Cyanamidbenzoësäure beim Erhitzen ist somit wahrscheinlich analog der von P. Bässler ¹⁾ beobachteten Zersetzung des Cyanamidkohlen säureäthers, bei welcher die Abspaltung von Cyansäureäther erfolgt.

Ein Gemenge ganz derselben Produkte entsteht, wenn geschmolzene *m*-Amidobenzoësäure mit Chloreyan behandelt wird. Doch bilden sich bei dieser Reaktion auch noch andere Produkte, von denen namentlich die Harnstoffdibenzoësäure, $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$, hervorzuheben ist.

Sowohl die Bildung dieses wie auch des ersteren Körpers setzt eine vorhergegangene Bildung von Cyanamidbenzoësäure unter Abscheidung von Salzsäure voraus. Die Cyanamidbenzoësäure erleidet jedoch schon im Momente ihres Entstehens die oben beschriebene Zersetzung. Die dabei gebildete Cyansäure verbindet sich mit einem anderen Theil der Amidobenzoësäure zu Uramidbenzoësäure, die sich sogleich wieder unter Abspaltung der Elemente des Harnstoffs in Harnstoffdibenzoësäure umsetzt ²⁾.

Zersetzung der *m*-Cyanamidbenzoësäure durch Salzsäure.

P. Bässler ³⁾ hat festgestellt, dass die Cyanamidkohlen säureverbindungen beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure das Bestreben der übrigen Cyanamide theilen, bei dieser Behandlung in den entsprechenden substituirten Harnstoff überzugehen.

Ein gleiches Verhalten zeigt nun auch die Cyanamidbenzoësäure; denn schon bei einmaligem Eindampfen mit geringen Mengen verdünnter Salzsäure findet eine völlige Umwandlung in *m*-Uramidbenzoësäure statt. Auf diese Harnstoffbildung ist auch die oben erwähnte Umwandlung der erst gebildeten Cyanamidbenzoësäure bei der längeren Einwirkung von Chloreyan auf die alkoholische Lösung von *m*-Amidobenzoësäure zurückzuführen.

Die Analyse der durch Erhitzen mit Salzsäure aus der Cyanamidbenzoësäure dargestellten, bei 120° getrockneten Uramidbenzoësäure ergab:

	Gefunden	Die Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ verl.
C	53.66	53.33 pCt.
H	4.80	4.44 »
N	11.95	15.56 »
O	—	26.67 »
		100.00 pCt.

Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält über Schwefelsäure getrocknet 1 Molekül Krystallwasser.

¹⁾ Inaug.-Dissert. Jena 1877. S. 14.

²⁾ P. Griess, Zeitschr. f. Chem. N. F. 4, 389 u. 650.

³⁾ Inaug.-Dissert. Jena 1877. S. 37.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auf die *m*-Cyanamidbenzoesäure.

Schwefelwasserstoff addirt sich nur ausserordentlich langsam zur Cyanamidbenzoesäure.

Löst man dagegen die Cyanamidbenzoesäure in farblosem Schwefelammonium und lässt die Lösung 24 Stunden stehen, so findet eine fast quantitative Umwandlung in Thiouramidbenzoesäure,



statt.

Analyse:

	Gefunden	Die Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ verlangt
C	48.49	48.97 pCt.
H	4.31	4.08 »
N	14.29	14.29 »
O	—	16.33 »
S	16.04	16.33 »
		100.00 pCt.

Die auf diesem Wege dargestellte Säure ist unzweifelhaft identisch mit der von Arzruni ¹⁾ beschriebenen Thiouramidbenzoesäure.

Sie krystallisirt in gerundeten, rosettenförmig gruppirten Nadeln und schmilzt bei 187°. Dabei findet eine Zersetzung statt, die nicht analog derjenigen der *m*-Uramidbenzoesäure ist. Es bildet sich keine Thioharnstoffdibenzoesäure. Es entweichen grosse Mengen von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, während feste, in Alkohol leicht lösliche, in Wasser, Salzsäure und Alkalien unlösliche, schwefelfreie Produkte gebildet werden. Von ammoniakalischer Silberlösung wird die Thiouramidbenzoesäure beim Kochen leicht entschwefelt unter Bildung von Cyanamidbenzoesäure. Dagegen erfolgt nach meinen Beobachtungen keine Entschwefelung durch reines Quecksilberoxyd oder Silberoxyd. Ausser dieser kleinen Abweichung von den Angaben Arzruni's ist noch zu erwähnen, dass die von mir erhaltene Säure mit Baryum und Calcium leicht lösliche Salze liefert.

Daher ist die Angabe Arzruni's, dass die heisse, wässrige Lösung der Säure durch Baryum- und Calciumchlorid gefällt werde, zu berichtigen; denn beim Erkalten einer solchen Lösung krystallisirt nur unveränderte Thiouramidbenzoesäure aus.

Zersetzung des Baryumsalzes der *m*-Cyanamidbenzoesäure.

Einzelne Salze der Cyanamidbenzoesäure werden beim Erhitzen mit Wasser allmählich zersetzt, allein die dabei gebildeten Produkte sind verschieden von denen, welche bei der Zersetzung der Säure

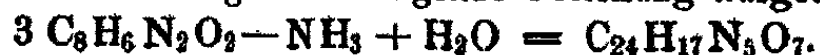
¹⁾ Diese Berichte IV, 406.

durch starke Alkalien erfolgt. Es bilden sich keine nachweisbaren Mengen von Amidobenzoësäure oder Uramidobenzoësäure. Diese Zersetzung wurde bei dem Baryumsalze genauer verfolgt.

Dieses Salz wird bei mehrtägiger Behandlung seiner concentrirten, wässrigen Lösung auf dem Wasserbade vollständig zersetzt. Hierbei werden reichliche Mengen von Ammoniak abgespalten und auf Zusatz von Salzsäure werden harzige Produkte gefällt, aus denen durch Behandlung mit Aether eine in Aether leicht lösliche, in Kugeln krystallisirende Säure abgeschieden wird, die nur schwer in reinem Zustande gewonnen werden kann. Die Analyse ergab Werthe, welche nahe mit der Formel $C_{24}H_{17}N_5O_7$ übereinstimmen.

	I.	II.	Gefunden III.	IV.	V.	Die Formel $C_{24}H_{17}N_5O_7$ verl.
C	59.55	58.79	59.83	—	—	59.14 pCt.
H	4.50	4.63	—	—	—	3.49 »
N	—	—	—	14.29	13.61	14.37 »
O	—	—	—	—	—	23.00 »
						100.00 pCt.

Wahrscheinlich ist diese Säure aufzufassen als ein substituirtes Ammelin, dessen Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Diese Säure ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich. Sie giebt mit Zink, Blei, Kupfer und Quecksilber unlösliche Verbindungen.

Ausser diesem Körper bilden sich noch andere in Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure unlösliche, in Alkalien leicht lösliche, harzige Produkte, deren Bildung gleichfalls durch eine Polymerisation der Cyanamidobenzoësäure unter Abspaltung von Ammoniak zu erfolgen scheint.

Die sonst so beständige Cyanamidobenzoësäure theilt somit in ihren Salzen die Eigenschaft der Cyanamide, insbesondere auch der Phenylcyanamide, — wenn auch nicht ganz unverändert — in polymerisirte Verbindungen überzugehen.

Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf die *m*-Cyanamidobenzoësäure.

Das Ammoniak addirt sich zu der Cyanamidobenzoësäure unter keinen Umständen. Selbst im Momente ihres Entstehens verbindet sich die Cyanamidobenzoësäure nicht mit Ammoniak, denn bei der Entschweflung der Thiouramidobenzoësäure mit ammoniakalischer Silberlösung bildet sich Cyanamidobenzoësäure und kein Benz kreatin.

Dagegen addirt sich das Anilin bei längerem Erwärmen von äquivalenten Mengen zu der Cyanamidobenzoëssäure unter Bildung eines Guanidins, welches als Phenylbenz kreatin zu bezeichnen ist. Indessen erhält man nur sehr geringe Mengen dieses Additionsproduktes, da es von anderen gleichzeitig gebildeten Produkten nur unvollständig getrennt werden kann. Hierauf dürfte die nicht völlige Uebereinstimmung der bei der Analyse verschiedener Darstellungen gefundenen Werthe zurückzuführen sein.

	Gefunden			Die Formel
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{13}N_3O_3$ verlangt
C	64.95	66.02	—	65.89 pCt.
H	5.44	—	—	5.09 »
N	—	—	16.14	16.47 »
O	—	—	—	12.55 »
				100.00 pCt.

Die Constitution dieses phenylirten Benz kreatins wird durch die Formel ausgedrückt:



Es krystallisirt in Warzen und ist in siedendem Alkohol und Aether fast völlig unlöslich, leicht löslich in siedendem Wasser. Es schmilzt unter Zersetzung bei 165° . Es verbindet sich mit Säuren und Alkalien und liefert ein krystallisirendes, rothgelbes Platindoppelsalz. Beim Kochen mit Natronlauge wird es unter Abspaltung von Anilin zersetzt.

Ausser diesem Guanidin bilden sich bei der Einwirkung von Anilin auf Cyanamidobenzoëssäure noch harzige Polymerisationsprodukte, die in Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien so gut wie unlöslich sind.

Blausäure und Cyansäure addiren sich nicht zu der Cyanamidobenzoëssäure, dagegen findet bei der Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Cyanamidobenzoëssäure eine allmählich verlaufende Reaktion statt, wobei mehrere zum Theil durch schön blaugrüne Fluorescenz ausgezeichnete Produkte gebildet werden. Von der näheren Untersuchung dieser Produkte musste abgesehen werden, da ihre Reinigung zu grossen Schwierigkeiten begegnete.

Beim längeren Erhitzen von Cyanamidobenzoëssäure in geschmolzenem Acetamid bildet sich ein weisser, amorpher Körper, der nur in rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure löslich ist, und keine analoge Zusammensetzung hat mit dem von Berger¹⁾ bei

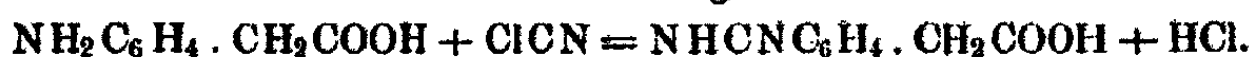
¹⁾ Diese Berichte XIV, 1257.

der Einwirkung von Acetamid auf Phenylecyanamid erhaltenen Körper $C_{18}H_{17}N_5$. Eine mit dem von mir erhaltenen Produkte ausgeführte Analyse lieferte sehr genau der Formel $C_{30}H_{29}N_5O_6$ entsprechende Werthe. Doch bedarf der Körper noch einer näheren Untersuchung, von welcher Abstand genommen wurde, da Berger sich das Arbeiten auf diesem Gebiete vorbehalten hat.

Ueber *p*-Cyanamidophenylelessigsäure und über *p*-Uramido-phenylelessigsäure.

Der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Schotten verdanke ich eine Quantität *p*-Amidophenylelessigsäure, welche zu den folgenden Versuchen diente.

Die Einwirkung des Chloretyans auf eine alkoholische Lösung dieser Säure verläuft analog der Reaktion jenes Gases auf alkoholische *m*-Amidobenzoësäure nach der Gleichung:



Auch hier erfolgt die Reaktion augenblicklich. Die gebildete *p*-Cyanamidophenylelessigsäure wird aus der alkoholischen Lösung nicht durch Wasser abgeschieden, dagegen durch Aether aus der mit Wasser versetzten Lösung aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt sie in glänzenden Blättchen. Eine Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Säure ergab:

	Gefunden	Die Formel $C_9H_8N_2O_3$ verlangt.
N	16.22	15.91 pCt.

Die *p*-Cyanamidophenylelessigsäure krystallisirt in glänzenden, farblosen Tafeln und Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 134°. Sie ist eine starke Säure, deren Natriumsalz mit Kupfersulfat versetzt eine braune Kupferverbindung liefert, die ebenso wie das entsprechende Salz der *m*-Cyanamidobenzoësäure sehr bald eine schwarze Färbung annimmt. Das braune Kupfersalz ist unterschieden von der entsprechenden Verbindung der *m*-Cyanamidobenzoësäure durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol. Die *p*-Cyanamidophenylelessigsäure ist ausserordentlich unbeständig. Schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erleidet die Säure theils eine Polymerisation, theils eine Umwandlung in die Uramidosäure. Vollständig und schnell wird die Umwandlung in die Uramidosäure herbeigeführt durch einmaliges Eindampfen der Cyanamidosäure mit minimalen Mengen verdünnter Salzsäure.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt enthält über Schwefelsäure getrocknet $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, die bei 110° entweichen. Die bei dieser Temperatur getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Gefunden	Die Formel $C_9H_{10}N_2O_3$ verlangt
C	56.16	55.67 pCt.
H	5.76	5.15 "
N	14.04	14.44 "
O	—	24.74 "
		100.00 pCt.
$1\frac{1}{2} H_2O$	11.42 12.75	12.22 pCt.

Die *p*-Uramidophenyllessigsäure $NH_2 \cdot CO \cdot NHC_6H_4 \cdot CH_2COOH$ bildet kleine, weisse Krystallwarzen, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 174° . Mit Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich die Säure zu leicht löslichen Salzen. Durch Kupfer-, Blei-, Zink- und Quecksilbersalze werden in der Lösung des Natriumsalzes weisse, amorphe Fällungen erzeugt, während Eisenchlorid einen charakteristisch schön rothgelb gefärbten Niederschlag hervorbringt.

Auf Tyrosin in einer Lösung von Salzsäure und Alkohol wirkt das Chloreyan nicht ein.

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Hippursäure mit Chloreyan unter Druck entsteht nur eine geringe Menge von Hippursäureäthyläther.

426. J. Traube: Zur Kenntniss der *m*-Uramidobenzoësäure und der Harnstoffdibenzoësäure.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 12. August.)

Eingehende Untersuchungen über die *m*-Uramidobenzoësäure und ihre Zersetzung beim Erhitzen sind von P. Griess einerseits, von Menschutkin andererseits angestellt worden.

Zu der Gewinnung der Säure waren von den beiden genannten Autoren verschiedene Wege befolgt worden, und diesem Umstande dürfte es vielleicht zuzuschreiben sein, dass auch ihre Angaben über die Eigenschaften der Uramidobenzoësäure nicht in allen Punkten übereinstimmen.

Griess gewann die Uramidobenzoësäure durch Erhitzen von *m*-Amidobenzoësäure mit Harnstoff¹⁾. Die Schmelze wurde in heissem Wasser gelöst und durch verdünnte Salzsäure die gebildete Uramidobenzoësäure aus dieser Lösung ausgeschieden.

¹⁾ Diese Berichte II, 47.

Menschutkin stellte seine Säure, die er Oxybenzuraminsäure nennt, dar durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf eine wässrige Lösung von salzsaurer Amidobenzoësäure¹⁾. Durch weiteren Zusatz von Salzsäure wird die gebildete Uramidobenzoësäure vollständig und in reinem Zustande ausgeschieden; Nebenprodukte werden bei dieser Reaktion nicht gebildet.

Die Angaben beider Autoren über die Eigenschaften der Uramidobenzoësäure weichen nun wesentlich in folgenden Punkten von einander ab:

Griess hebt die leichte Löslichkeit der von ihm dargestellten Säure in Alkohol und Aether hervor und führt an, dass ihr Baryumsalz kleine, harte Krystalle bilde²⁾.

Dagegen findet Menschutkin, dass die Uramidobenzoësäure nur schwer in Alkohol und spurenweise in Aether löslich und dass ihr Baryumsalz nur amorph zu erhalten sei³⁾.

Die von mir aus der Cyanamidobenzoësäure dargestellte Uramidobenzoësäure verhielt sich in jeder Beziehung wie die von Menschutkin beschriebene Säure.

Zur weiteren Vergleichung wurde nun auch die Uramidobenzoësäure aus Harnstoff und Amidobenzoësäure dargestellt.

Es war aber nicht möglich, in gleicher Weise wie Griess⁴⁾ die Schmelze in Wasser zu lösen, weil sich stets eine grosse Quantität eines in Wasser völlig unlöslichen Produktes gebildet hatte. Da jedoch die Uramidobenzoësäure unter den entstandenen Produkten allein in Alkohol löslich ist, so wurde die Schmelze zur Reinigung zweckmässig mit Alkohol behandelt und aus der alkoholischen Lösung durch verdünnte Salzsäure die Uramidobenzoësäure in sehr reinem Zustande gefällt.

Die wie angegeben auf 3 verschiedenen Wegen dargestellten Uramidobenzoësäure enthielten stets, wie auch Griess⁵⁾ und Menschutkin⁶⁾ von ihrer Säure erwähnen, 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 115° vollständig entweicht.

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse der nach Griess dargestellten Säure wurde die von Menschutkin hierüber gemachte Angabe als zutreffend gefunden:

Es löste sich bei gewöhnlicher Temperatur 1 Theil krystallwasserfreier Uramidobenzoësäure in 139 Theilen 96procentigem Alkohol und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 85.

²⁾ Zeitschr. f. Chem., N. F. 2, 35.

³⁾ Zeitschr. f. Chem., N. F. 5, 53.

⁴⁾ Diese Berichte II, 47.

⁵⁾ Zeitschr. f. Chem., N. F. 4, 389.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 86.

in 786 Theilen Aether. Auch in heissem Alkohol ist die Säure schwer löslich.

Die Baryumsalze der 3 Säuren zeigten gleichfalls insofern vollkommene Uebereinstimmung, als sie bei der Concentration der Lösung niemals krystallisirt erhalten werden konnten. Die Bleisalze zeigten sämmtlich das eigenthümliche Verhalten, beim Erhitzen mit Wasser sich nur zum kleinen Theil zu lösen, zum grösseren Theil in eine plastische, amorphe Masse überzugehen, die völlig unlöslich bleibt (wahrscheinlich ein basisches Salz). Die Silbersalze wurden gleichfalls übereinstimmend bei allen 3 Säuren als amorphe, weisse Niederschläge erhalten, die in kurzer Zeit unter Braunfärbung krystallinisch wurden.

Die abweichenden Angaben von Griess über die Eigenschaften der Uramidobenzoësäure würden danach wohl nur auf die nicht völlige Reinheit seines Produktes zurückzuführen sein.

Die Feststellung der Identität dieser 3 Säuren war insofern von Interesse, als die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass isomere, substituirte Harnstoffe existiren, welche als Derivate eines Harnstoffs von der Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{NH}$ aufzufassen sind. Eine solche der Uramidobenzoësäure isomere Verbindung würde die Constitution haben $\text{NH} \cdot \text{COH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$. Schon seit längerer Zeit glaubt Griess¹⁾ in der Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure $\text{NH} \cdot \text{COC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ einen Abkömmling dieses Harnstoffs gewonnen zu haben. Diese Säure erhielt Griess neben anderen Produkten bei der Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von *m*-Amidobenzoësäure nach der Gleichung:



In allerneuester Zeit²⁾ gelangt Griess zu der Annahme, dass eine analoge Constitution nicht nur vielen der bis jetzt bekannten substituirten Harnstoffe, sondern auch dem gewöhnlichen Harnstoffe zukomme.

Menschutkin und Griess haben beide auch die Zersetzung der *m*-Uramidobenzoësäure bei höherer Temperatur studirt, aber ihre Angaben gehen in dieser Hinsicht noch viel weiter auseinander als bezüglich der Eigenschaften der Uramidobenzoësäure und stehen in einigen Punkten in direktem Widerspruche.

Nach den Beobachtungen von Menschutkin³⁾ entsteht beim Erhitzen der Uramidobenzoësäure auf 200° als hauptsächlichstes Reaktionsprodukt ein Körper, welcher sich in seiner Zusammensetzung von der

¹⁾ Diese Berichte IX, 796.

²⁾ Diese Berichte XV, 452.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 93.

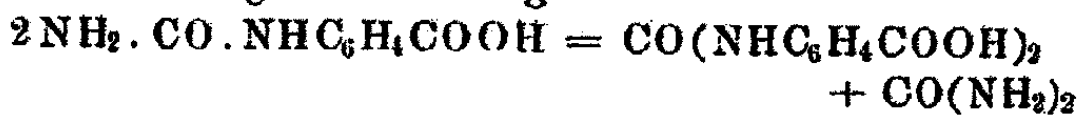
Uramidobenzoësäure durch einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser unterscheidet. Diesem Körper schreibt Menschutkin eine hydantoin-

ähnliche Constitution zu, $\begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ | \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{NHCO} \end{array}$, und bezeichnet ihn als Oxybenzoylharnstoff.

Menschutkin hat Verbindungen seines Oxybenzoylharnstoffs mit Baryum und Silber dargestellt¹⁾ und bei der Analyse Werthe für Baryum und Silber gefunden, die allerdings mit den entsprechenden Werthen der von ihm diesem Körper zugeschriebenen Formel ziemlich genau übereinstimmen. Zur weiteren Begründung für obige Constitution führt Menschutkin an, dass sein Körper beim Kochen mit concentrirter Kalilauge reichliche Mengen von Ammoniak geliefert hätte²⁾.

Griess hat beim Schmelzen von Harnstoff mit Amidobenzoësäure das Auftreten eines zweiten Körpers beobachtet, von welchem er glaubt, dass er durch weitere Zersetzung der erst gebildeten Uramidobenzoësäure entstehe. Dieser Körper ist nach Griess identisch mit dem von Menschutkin untersuchten Produkte, ist aber keineswegs der Formel Menschutkin's entsprechend, ein nahezu indifferenten Körper, sondern diese Substanz ist nach Griess eine starke Säure, welche Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt und mit Metallen wohlcharakterisirte Salze liefert³⁾. Griess bezeichnet die Säure als Carboxamidobenzoësäure und fasst sie auf als zweifach substituirtes Harnstoff, in welchem je eines der beiden Amidwasserstoffatome durch einen Rest der Benzoësäure ersetzt ist (Harnstoffdibenzoësäure $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$).

Es verläuft somit die Zersetzung der Uramidobenzoësäure bei 200° nach Griess in der Weise, dass dabei 2 Moleküle Uramidobenzoësäure zusammentreten unter Abspaltung der Elemente von 1 Molekül Harnstoff nach folgender Gleichung:



Ein Blick auf die beiden in Frage stehenden Formeln genügt, um zu zeigen, dass die Analyse der Substanzen so enorme Unterschiede, im besonderen des Stickstoffgehaltes, geben muss, dass, wofern man reine Substanzen in Händen hat, eine einzige Analyse genügt, um die bezüglich der Zusammensetzung dieser Substanz schwebende Frage zu entscheiden. Dagegen fallen die Werthe für den Gehalt an Baryum und Silber in den Verbindungen beider Körper mit diesen Metallen so nahe zusammen, dass gerade die Bestimmung dieser Werthe, welche

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 95.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 101.

³⁾ Zeitschr. f. Chem., N. F. 4, 389 u. 650.

von Menschutkin allerdings ausgeführt wurde, die Frage über die Zusammensetzung der Substanz weniger sicher entscheiden kann.

Zum Vergleiche sind im folgenden die procentischen Werthe der einzelnen Bestandtheile der fraglichen Körper und die von Menschutkin bei der Analyse gefundenen Werthe nebeneinander gestellt.

Die Formel des Oxybenzoylharnstoffs $C_9H_7N_3O_3$ verlangt		Die Formel der Harnstoffdibenzoëssäure $C_{15}H_{13}N_2O_4$ verlangt	
C	59.25		60.00 pCt.
H	4.94		4.00 „
N	17.28		9.33 „
O	18.53		26.67 „
	100.00		100.00 pCt.
	Für den Oxybenzoylharnstoff berechnet	Für die Harnstoffdibenzoëssäure berechnet	Von Menschutkin gefunden
Baryumverbindung Ba	29.84	31.50	30.91 pCt.
Silberverbindung Ag	40.14	42.02	40.48 „

Griess hat eine Stickstoffbestimmung seines Körpers ausgeführt¹⁾, und gerade diese veranlasste ihn zu der Annahme obiger Formel. Er führt leider das Resultat dieser Analyse nicht an und erwähnt auch nicht wie die dazu verwandte Substanz gereinigt worden ist.

Menschutkin bestreitet dagegen die Richtigkeit der von Griess aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse²⁾ und erklärt insbesondere das direkt beim Erhitzen der Uramidobenzoëssäure erhaltene Produkt für untauglich zur Analyse³⁾; er beschränkt sich selbst aber auf die erwähnten Baryum- und Silberbestimmungen und führt keine Analyse des reinen Körpers an.

Die Eigenschaften der Baryumverbindung ihrer Körper beschreiben Griess⁴⁾ und Menschutkin⁵⁾ gleichlautend. Dieselbe ist in kaltem Wasser wenig löslich, bildet nadelförmige Krystalle, welche 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Das krystallisirte Salz verliert das Krystallwasser zum Theil schon über Schwefelsäure; wasserfrei nimmt es an feuchter Luft begierig Wasser wieder auf.

Aus dieser Baryumverbindung wird die Substanz durch Salzsäure leicht in völlig reinem Zustande abgeschieden.

Da weder von Griess noch von Menschutkin eine solche Reinigung angegeben ist, so schien es unter den obwaltenden Um-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem., N. F. 4, 650.

²⁾ Zeitschr. f. Chem., N. F. 5, 52.

³⁾ Ann. Chem. Pharm., 153, 93.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 170.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 95.

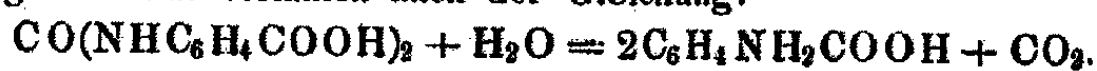
ständen angezeigt, dieselbe vorzunehmen, und das so gereinigte Produkt einer entscheidenden Stickstoffbestimmung zu unterwerfen.

Analysen:

	Gefunden	Die Formel	Die Formel
		des Oxybenzoylharnstoffs verlangt	der Harnstoffdibenzoësäure verlangt
N	9.50	17.28	9.33 pCt.

Es geht hieraus unzweifelhaft hervor, dass der aus der Baryumverbindung abgeschiedenen Substanz die Zusammensetzung zukommt, welche Griess ihr zuschreibt.

Dass Menschutkin beim Erhitzen seines rohen Produktes mit Kalilauge eine Ammoniakentwicklung beobachtete¹⁾, kann nicht auffällig erscheinen; wohl aber darf die reine Harnstoffdibenzoësäure bei gleicher Behandlung diese Entwicklung nicht zeigen, denn der Vorgang kann nur verlaufen nach der Gleichung:



In der That war bei einem nach dieser Richtung hin ausgeführten Versuche keine Ammoniakentwicklung nachweisbar.

Da ursprünglich die Bildung eines Hydantoins, der Annahme Menschutkin's gemäss, ebenso wohl möglich erschien, wie die Bildung der Harnstoffdibenzoësäure, um so mehr als ein analoges Verhalten der Uramidosäuren der fetten Reihe vorliegt, so müsste es jetzt darauf ankommen, festzustellen, ob nicht beide Substanzen neben einander gebildet wurden.

Aber bei verschiedenen Darstellungen gelang es nicht, das Auftreten eines derartigen Körpers nachzuweisen, sondern in allen Fällen war das fast ausschliessliche Produkt, nur mit geringen Mengen anderer Substanzen verunreinigt, die Harnstoffdibenzoësäure und die Zersetzung der Uramidobenzoësäure beim Erhitzen verläuft demnach ganz analog der Zersetzung des Phenylharnstoffs²⁾.

Die Existenz des Oxybenzoylharnstoffs von Menschutkin ist demnach als nicht erwiesen zu betrachten. Es erschien angezeigt, die hierauf bezüglichen Versuche, die zum Theil allerdings nur eine Bestätigung und Ergänzung der Untersuchungen von P. Griess ergeben haben, etwas ausführlicher zu beschreiben, weil die Angaben Menschutkin's bezüglich seines Oxybenzoylharnstoffs trotz der widersprechenden Mittheilungen von Griess in verschiedene Lehrbücher aufgenommen sind³⁾.

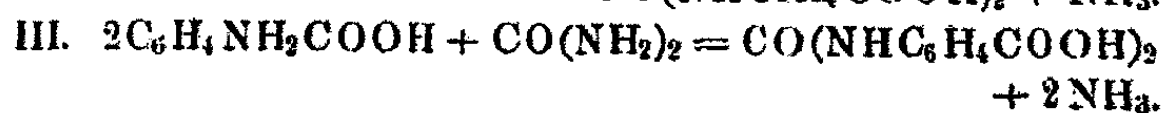
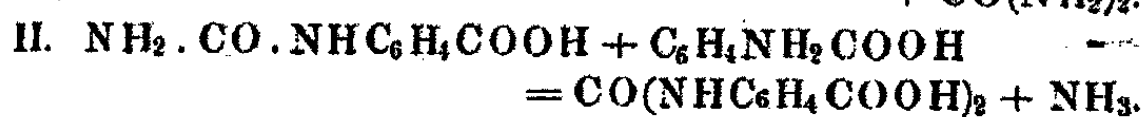
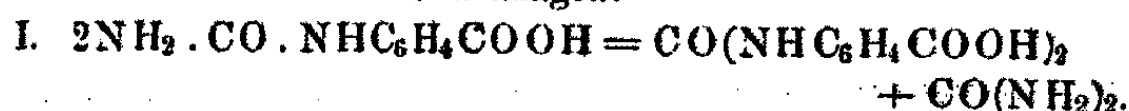
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 101.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1868.

³⁾ Vergl. Gorup-Besanez, Lehrb. d. org. Chemie 5. Aufl., S. 535 und Fittig, Grundriss d. org. Chemie 7. Aufl., S. 453.

Es wurde bereits erwähnt, dass Griess die Bildung der Harnstoffdibenzoësäure, welche er als Nebenprodukt beim Schmelzen von Harnstoff mit Amidobenzoësäure beobachtet hatte, durch die Annahme erklärt, dass 2 Moleküle Uramidobenzoësäure bei 200° sich unter Austritt der Elemente von 1 Molekül Harnstoff zu 1 Molekül Harnstoffdibenzoësäure vereinigen¹⁾.

Es war jedoch ebensowohl denkbar, dass jene Harnstoffdibenzoësäure entweder aus der Verbindung von 1 Molekül Amidobenzoësäure mit 1 Molekül Uramidobenzoësäure unter Abspaltung von 1 Molekül Ammoniak hervorgehe, oder aber, dass sie direkt aus der Reaktion von 1 Molekül Harnstoff und 2 Molekülen Amidobenzoësäure unter Abspaltung zweier Moleküle Ammoniak entstehe. Diese Vorgänge würden bezeichnet sein durch die Gleichungen:



In der That lehrte der Versuch, dass die Bildung der Harnstoffdibenzoësäure auch im Sinne der Gleichungen II. und III. erfolgen kann, und dass sie erfolgt bei Temperaturen, die weit unterhalb derjenigen liegen, bei welcher die Uramidobenzoësäure sich zu zersetzen beginnt.

Uramidobenzoësäure und Amidobenzoësäure wurden zu gleichen Molekülen mehrere Stunden bei einer Temperatur von 175° erhalten. Während die Amidobenzoësäure für sich allein erhitzt bei 175° schmilzt, war hier kein Schmelzen bemerkbar. Wohl aber entwichen bedeutende Mengen Ammoniak. Das feste Reaktionsprodukt erwies sich durch Löslichkeitsverhältnisse und durch sein ausserordentlich charakteristisches Baryumsalz als Harnstoffdibenzoësäure. Da an Ausbeute dieser Säure mehr erhalten wurde als Uramidobenzoësäure zur Verwendung kam, so geht hieraus hervor, dass die Amidobenzoësäure direkt mit der Uramidobenzoësäure unter Ammoniakabspaltung zusammengetreten ist.

Ein weiterer Versuch wurde in der Weise angestellt, dass ein Gemisch von Harnstoff und Amidobenzoësäure im Molekularverhältniss 1:2 mehrere Stunden auf 130° erwärmt wurde.

Anfangs schmolz das Produkt, verwandelte sich aber nach wenigen Augenblicken in eine feste, hellbraun gefärbte Masse. Auch hier machte sich die Reaktion durch Entwicklung bedeutender Mengen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 169.

von Ammoniak bemerkbar. Das feste Reaktionsprodukt wurde durch Behandlung mit Wasser und Alkohol gereinigt; der grösste Theil blieb ungelöst und bildete ein rein weisses Pulver, welches in ammoniakalischer Lösung mit Baryumchlorid versetzt, jenes für die Harnstoffdibenzoësäure charakteristische Baryumsalz liefert. Eine Baryum- und Stickstoffbestimmung des bei 130° getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden		Die Formel $C_{15}H_{10}N_2O_5Ba$ verlangt
	I.	II.	
N	6.99	—	6.44 pCt.
Ba	—	31.56	31.50 »

Eine Stickstoffbestimmung der aus dem Salze durch Salzsäure abgeschiedenen Säure ergab:

	Gefunden	Die Formel der Harnstoffdibenzoësäure $C_{16}H_{12}N_2O_5$ verlangt
N	9.31	9.33 pCt.

Auch bei einer Destillation dieser Säure mit starker Kalilauge entwich kein Ammoniak.

Die Ausbeute bei dieser eben beschriebenen Reaktion ist fast quantitativ und es eignet sich diese Methode unzweifelhaft am besten von den bis jetzt bekannten Reaktionen zur Gewinnung der Harnstoffdibenzoësäure. In einem Versuche lieferten 1.311 g Amidobenzoësäure und 0.26 g Harnstoff, 5 Stunden auf 130° erwärmt, 1.466 g (nicht gereinigte) Harnstoffdibenzoësäure und 0.171 g Uramidobenzoësäure.

Die so erhaltene Harnstoffdibenzoësäure ist zwar reiner als die bei höheren Temperaturen gewonnene, aber sie muss gleichfalls zur weiteren Reinigung noch in das Baryumsalz übergeführt werden.

Der obige Versuch erklärt nun auch ferner, weshalb man bei der Darstellung der Uramidobenzoësäure nach Griess durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Harnstoff mit Amidobenzoësäure oft eine nur sehr geringe Ausbeute an Uramidobenzoësäure erhält. Zur Darstellung dieser Säure ist daher das von Menschutkin angegebene Verfahren vorzuziehen. Es liefert eine absolut reine Säure, eine fast quantitative Ausbeute und ist einfacher in der Ausführung.

427. F. Urech: Zur strobometrischen Bestimmung der Invertirungsgeschwindigkeit von Rohrzucker und des Uebergangs der Birotation von Milchsucker zu seiner constanten Drehung.

(Eingegangen am 12. August.)

Ueber ersteren Gegenstand möge hier als Ergebniss von neuen Versuchsserien (diese Berichte XIII, 1897), die ich mit einem Strobometer ohne Temperaturregulator (Wild's Apparat von Herrman und Pfüter) gelegentlich durchführen konnte, Folgendes vorläufig zur Berichterstattung gelangen.

Die Grenzdauer, worunter die im Zeitmaass angegebene Zeitdauer verstanden, die erforderlich ist, bis bei Invertirung von Rohrzucker die Drehung stehen bleibt, nimmt ab, ausser durch Erhöhung des Temperaturzustandes auch durch grössere Mengen von Säuren bestimmter Concentration und durch stärker concentrirte Säuren (ich wandte bis jetzt immer wässrige Salzsäure an), während die Grenze überhaupt, das ist hier der schliesslich erreichte Grad in der Drehungsänderung infolge Inversion des Rohrzuckers, von der wässrigen Säuremenge, von ihrer Concentration und von dem Temperaturzustande wenig beeinflusst ist. Wie v. Lippmann¹⁾ für Kohlensäure und Maumené²⁾ für einige andere Säuren nachgewiesen hat, zeigen Normalzuckerlösungen mit ganz geringen Säuremengen auch bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit im Apparat Soleil-Venzke — 44°.

Zur Untersuchung der Wirkung von wässriger Salzsäure auf die Grenzdauer löste ich in 3 gleich grossen Gewichtsmengen einer 25 procentigen wässrigen Chlorwasserstoffsäure I. 16.35 g, II. 8.175 g und III. 4.085 g Rohrzucker, also nach dem Verhältniss 4:2:1 und bestimmte die Grenzdauer; ganz genau konnte dieselbe zwar nicht fixirt werden, da Temperaturschwankungen von nur 1° in der umgebenden Luft den Rotationswerth mehr verändern als Intervalle von einer und mehr Stunden gegen das Ende der Invertirung hin, und das fortwährende Beobachten zeitweise fast ausschliessliche Beschäftigung mit diesem Gegenstande erfordern würde.

Die Grenzdauer liess sich für I. zu 1380 Minuten, für II. zu 960 Minuten und für III. zu 540 Minuten bemessen, was zwar nicht dem Verhältnisse der Zuckermengen proportional ist, aber doch die Thatsache constatirt, dass gleich grosse Gewichtsmengen gleich concentrirter Säure kleinere Rohrzuckermassen schneller invertiren als grössere. Die Masse macht sich hinsichtlich der Grenze der Reaktion

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1822.

²⁾ Bull. soc. chim. 36, 652—653.

in der Zeitdauer geltend, zieht man aber die Zeit nicht in Betracht, so ist die Masse ohne Bedeutung für den Grenzwert, die Invertirung wird für sehr stark variirende Mischungsverhältnisse in der Zeit vollständig. Obschon Wasser allein Rohrzucker nicht invertirt, so ist es, abgesehen von derjenigen Menge, die zur Umsetzung verbraucht wird, auch als Lösungs- und Verdünnungsmittel dynamisch wirksamen Chlorwasserstoffs von Wirkung. Bei obigen Versuchen, wo die Wassermenge in allen 3 Fällen in annähernd constantem Verhältniss zur Salzsäure blieb, geht seine Bedeutung in dem Begriff von wässriger Salzsäure auf. Wäre aber die Wassermenge überhaupt ohne Wirkung auf die Grenzdauer, so müsste, wenn man bei Versuch I viermal so viel Chlorwasserstoff in die Rohrzuckerlösung hineinbrächte, als schon enthalten ist, so dass also das Verhältniss zwischen Rohrzucker und Chlorwasserstoffmenge dasselbe wie in Versuch III wäre, die Grenzdauer dieselbe sein wie in III, der hierüber angestellte Versuch IV zeigte aber eine mehrfach kleinere Grenzdauer als Versuch III, nämlich 160 Minuten Zeitverbrauch statt 540 Minuten. Daraus geht hervor, dass das Verhältniss zwischen Rohrzucker und Wassermenge auf die Grenzdauer einwirkt, aber nicht infolge direkter Beziehung zwischen Zucker und Wasser, da wo die zur Invertirung verbrauchte Wassermenge ein ganz geringer Bruchtheil ist gegenüber der ganzen Menge, sondern wegen der Beziehung von Wasser zu Chlorwasserstoff, dessen dynamische Wirkung durch Verdünnen mit Wasser abgeschwächt wird. Gleiche Volumina wässriger Chlorwasserstoffsäure von verschiedener Concentration, bewirken demnach auf gleiche Rohrzuckermengen angewendet bei grösserem Chlorwasserstoffgehalt auch kleinere Grenzdauer. Warum dann aber die Invertirungsgeschwindigkeit während des Verlaufs der Inversion nicht schneller wird, ich meine, warum in auf einander folgenden, gleich grossen Zeitintervallen nicht pro Zeitintervall zunehmend mehr Rohrzucker invertirt wird, die bezügliche Drehung der Polarisationssebene also nicht auch grösser ist, obschon im Verhältniss zur stets geringer werdenden Rohrzuckermenge die Chlorwasserstoffmenge stets grösser wird (sie verschwindet ja nicht, sondern bleibt ihrer absoluten Menge und Concentration nach gleich, auch ist es nicht bekannt, dass sie durch den entstehenden Invertzucker etwas gebunden wird), kann eine Erklärung doch wieder in den Gesetzen der chemischen Massenwirkung finden, wonach die in gleich grossen Zeitintervallen in Reaktion tretenden Mengen proportional dem Produkt der auf einander wirkenden chemischen Massen sind; also müssen, da die Rohrzuckermengen stets abnehmen und das andere chemische Ingrediens, das Wasser, seines grossen Ueberschusses wegen, als constanter Werth betrachtet werden kann, auch die in auf einander folgenden gleichen Zeiträumen entstehende Menge Reaktionsprodukt

stetig abnehmen, das Ende der Reaktion wird sich also verzögern. Dieser zeitliche Verlauf der Reaktion wird aber in seiner Einfachheit alterirt durch die Aenderung der dynamischen Wirkung der Chlorwasserstoffsäure; diese, nicht der absoluten Menge nach, aber im Verhältniss zur stets abnehmenden Rohrzuckermenge stets zunehmend, wird, wie aus obigen Versuchen I, II und III hervorgeht, den Gang der Reaktion zu beschleunigen streben. Die Geschwindigkeitsconstante wird demnach eine Resultante sein. Die beiden Variablen, nämlich abnehmende Rohrzuckermenge und relativ zunehmende Salzsäuremenge, wirken in entgegengesetztem Sinne, erstere aber in grösserem Maasse als letztere, so dass der Reaktionsgang gegen das Ende hin faktisch langsamer wird. Eine Incubationszeit wie bei Einwirkung von Brom auf einige Fettsäuren zeigt sich bei der Invertirung nicht.

Mittelst solcher Betrachtungen suche ich an Hand der numerischen Versuchsergebnisse zu algebraischen Gleichungen zu gelangen, die die Geschwindigkeitsconstanten und für Versuche bei verschiedenen Temperaturen die Temperaturgeschwindigkeitscurven berechnen lassen.

Für den Uebergang der sogenannten Birotation des Milchzuckers zu seiner normalen konnten Serien mit 10 und mehr Bestimmungen an wässrigen Lösungen von der Concentration 4, 6, 8, 10 durchgeführt werden. Es zeigte sich die Wassermenge nicht von grossem Einfluss auf den Zeitverbrauch für das Constantwerden der Drehung, nach 2 Stunden war sie bei obigen Concentrationen sozusagen erreicht. Wie bei der Inversion von Rohrzucker ist auch hier anfangs die Aenderung der Drehung am schnellsten. Von starker Wirkung ist die Gegenwart von Salzsäure und zwar je nach der Concentration sehr verschieden. Während 3 g Milchzucker in 50 ccm Wasser gelöst von dem Birotationswerth $10^{\circ} 6'$ erst nach einer halben Stunde auf $7^{\circ} 50'$ gesunken waren, war ein solcher Rückgang in gleicher Lösung, die aber mit 1.3 g Salzsäure versetzt war, schon nach 10 Minuten erreicht, die Endrotation aber doch auch erst nach etwa 2 Stunden wie ohne Salzsäure und mit dem normalen Werth $6^{\circ} 20'$. Wurden aber 3 g Milchzucker in 50 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.155, was 16 g Salzsäure macht, gelöst, so wurde alsbald nach Auflösung die Drehung viel geringer gefunden, als wenn keine Säure zugesetzt worden, nämlich zu 6° ; sie stieg dann aber wieder innerhalb 2 Stunden bis zu 10° . Diese Erscheinung erinnert an die von Schmöger¹⁾ entdeckte Halb- oder Semirotation des durch Eindampfen einer wässrigen Lösung erhältlichen wasserfreien Milchzuckers.

Beim Lösen von 3 g Milchzucker in wässrigem Ammoniak, sowohl in etwa 30procentigem als auch in 3procentigem, beobachtete ich

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1927.

sogleich nach Mischung nahezu normale Drehung $7-6^\circ$, die sich während einiger Stunden nicht stark änderte. Nach 2 bis 4 Tagen zeigte sich eine Abnahme bis zu fast 2° , da die Lösungen aber immer mehr dunkelten, wurde die Bestimmung unsicher.

Stuttgart, den 10. August 1882. Chem. Laborat. der techn. Hochschule.

428. M. Conrad: Ueber halogensubstituirte Acetessigester.

(Eingegangen am 12. August.)

Auf die in diesen Berichten¹⁾ sowie in Liebigs Annalen²⁾ erschienene Arbeit von Duisberg »über Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters«, erlaube ich mir auf die mich interessirenden Stellen folgende Erwiderung abzugeben:

Der Zweck meiner Abhandlung »über halogensubstituirte Acetessigester«³⁾ war, wie ich dort ausdrücklich betone, zu zeigen, dass der im Acetessigester durch mehr oder weniger positive Metallatome ersetzbare Wasserstoff auch durch elektronegative Radikale, also vor Allem durch die halogenen Elemente substituirt werden kann.

Während E. Lippmann⁴⁾ früher angegeben hat, dass Brom einfach zu Acetessigester sich addirt, fand ich, dass dasselbe auch substitutionsweise eingefügt werden kann. Da mir aber die Einwirkung des Broms in diesem Falle nicht so einfach und interessant als die des Chlors erschien, so lag es gar nicht in meiner Absicht, den gebromten Acetessigester ebenso ausführlich wie den Dichloracetessigester zu studiren.

Ich analysirte also einfach das Bromprodukt und gab hierüber sowie über die physikalischen Eigenschaften desselben nur eine ganz kurze Notiz.

Die Annahme, dass nach den gefundenen analytischen Resultaten eine Verbindung $C_4H_5Br_2O_3Br_2$ vorzuliegen scheint, war zunächst begründet durch die oben schon erwähnte Beobachtung Lippmann's, dass Acetessigester und Brom ohne Entwicklung von Bromwasserstoff aufeinander wirken, ferner dadurch, dass im Acetessigester nicht mehr als zwei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden können, endlich aber auch noch durch anderweitige Literaturangaben, wonach verschiedene carbonylhaltige Verbindungen Bromadditionsprodukte zu

¹⁾ Diese Berichte XV, 1378.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 133.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 232. — Diese Berichte VIII, 1038, XI, 2177.

⁴⁾ Wien. Acad. Ber. f. Naturw. 1868.

liefern im Stande sind; es sei hier an das von Linnemann beschriebene Acetondibromür¹⁾ und an das von Wislicenus dargestellte Brenztraubensäurebromid²⁾ erinnert. — Gegen meine Auffassung der oben erwähnten Verbindung als Dibromacetessigesterdibromid spricht allerdings ihre grosse Beständigkeit selbst bei der Temperatur des kochenden Wassers und es wäre daher möglich, dass durch Brom im Acetessigester auch vier Wasserstoffatome substituiert werden können und ein Körper von der Formel $C_6H_6Br_4O_3$ entsteht, der sich durch die Analyse nur wenig von $C_6H_6Br_2O_3Br_2$ unterscheidet.

Da Duisberg trotz seines stark ausgesprägten Zweifels an der Richtigkeit meiner Angaben doch noch zu meinen analytischen Daten Vertrauen hegt, so wird er sich mit mir einverstanden erklären, wenn ich die schon von seiner Seite angedeutete Vermuthung ausspreche, dass die von mir dargestellte und als Dibromacetessigesterdibromür bezeichnete Verbindung identisch ist mit dem von ihm erhaltenen Tetrabromacetessigester. Zur endgültigen Entscheidung der Zusammensetzung dieses Körpers, der leicht in grösserer Menge beschaffbar ist, wird ein eingehenderes Studium der Zersetzungsprodukte, wie ich es beim Acetdichloressigester anzustellen für nothwendig hielt, auch hier unerlässlich sein.

Ueber die Bedeutung der von Duisberg aufgestellten, apparten Formel des Acetessigesters und verschiedener neudargestellten höchst interessanten Derivate desselben, will ich vorerst keine Untersuchung anstellen; bemerkt sei hier nur, dass die Existenz des von Duisberg angezweifelte Naträthylacetessigesters hinlänglich bewiesen ist durch die fast quantitative Ausbeute an Diäthylacetessigester, die man bei Einwirkung von Jodäthyl auf Naträthylacetessigester erzielt. Schliesslich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass Herr Duisberg uns über die theoretisch wichtige Frage nach der Darstellbarkeit mehrfach gebromter Metallacetessigester in Zweifel lässt. In diesen Berichten giebt er, allerdings ohne Beibringung analytischer Belege, an, dass der zweifach- dreifach- und vierfach bromsubstituirte Acetessigester eine charakteristische in Aether lösliche Kupferverbindung liefert, während in der ausführlichen fast gleichzeitig erschienenen Annalenpublication zu lesen ist, dass die mehrfach bromsubstituirten Acetessigester keine solche Metallverbindung geben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 125, 307.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 208.

429. Th. Swarts: Zur Geschichte der Isomerie der Bibromcampher.

(Eingegangen am 14. August.)

Ich habe neulich¹⁾, auf die Bildungsweisen der zwei isomeren Bibromcampher gestützt, die Vermuthung geäußert, dass die Gegenwart der Bromwasserstoffsäure die Bildung des β -Bibromcamphers wesentlich befördert. Es war mir indessen nicht gelungen durch Erhitzen mit rauchendem Bromwasserstoff den α - in β -Bibromcampher umzuwandeln. Heute habe ich diese Lücke ausgefüllt. Erhitzt man α -Bibromcampher 6 Stunden bei 120° unter Druck in einer Bromwasserstoffatmosphäre, so findet die Umwandlung fast vollständig statt.

Die Reaktion wurde in folgender Weise ausgeführt. In eine dickwandige Glasröhre wurden einige Gramm α -Bibromcampher gegeben und darauf ein langes Reagensrohr eingeschoben, das mit einem Gemisch von Phosphortribromid und syrupförmiger Phosphorsäure beschickt war. Dieses Gemisch entwickelt einen ganz regelmässigen Strom von Bromwasserstoff, aber erst beim Erhitzen. Die Röhre wurde nun zugeschmolzen, und durch 6 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten und dem Entweichenlassen des Bromwasserstoffs wurde die Reagensröhre entfernt und das Produkt durch Abrauchenlassen und Krystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Es hatte das Aussehen des β -Bibromcamphers, krystallisirte wie dieses aus Chloroform in Briefcouvertförmigen Krystallen, schmolz bei 114.5° und gab bei der Analyse 51.6 pCt. Brom.

Es wird für den Augenblick nicht leicht sein, den Mechanismus dieser Umwandlung zu erläutern, da die Struktur der beiden Bibromcampher und die relative Stellung der Bromatome uns noch unbekannt sind. Chlorwasserstoff bringt die Umwandlung nicht hervor.

β -Bibromcampher ist ohne Einwirkung auf Chloralhydrat. Tribromcampher, wie auch α -Bibromcampher giebt damit eine teigige, flüssig werdende Verbindung.

Im α -Bibromcampher scheinen die Bromatome wenig reaktionsfähig zu sein. Im β -Bibromcampher dagegen scheint wenigstens eins leicht zu reagiren und giebt mit essigsaurem Silber Bromsilber und eine krystallisirte Essigsäureverbindung.

Tribromcampher, meinem Dafürhalten nach, theilt die Constitution der beiden Bibromcampher. Mit nascirendem Wasserstoff in alkalischer Lösung behandelt, giebt er ein terpentinähnliches Oel, das bei 258

¹⁾ Diese Berichte XV, 1622.

bis 260° siedet und höchst wahrscheinlich identisch ist mit demjenigen, das Kachler und Spitzer aus β -Bibromcampher erhalten haben. Mit rauchender Salpetersäure erhitzt, giebt es ein bei 175° schmelzendes, in seideglänzenden Nadelchen krystallisirendes Nitroderivat, worüber ich später berichten werde.

Gent, Universitätslaboratorium, 12. August 1882.

430. E. Lippmann und F. Tleisner: Ueber die Azyline, eine homologe Reihe stickstoffhaltiger Basen.

[Aus dem Sitzungsbericht der königl. Akademie der Wissenschaften in Wien.]

[Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. im Convictgebäude d. Prof. E. Lippmann.]

(Eingegangen am 14. August.)

Stickoxyd wirkt auf Amine und Amidosäuren derart ein, dass unter Entwicklung von Stickstoff ein Hydroxylderivat des Amins oder der Amidosäure gebildet wird.¹⁾

Nachdem durch Einwirkung salpetriger Säure auf tertiäre Basen Nitroabkömmlinge derselben entstehen, wie die Untersuchungen von Baeyer dargethan haben, so war es immerhin möglich, dass bei der Reaktion zwischen Stickoxyd und letzteren Stickstoff an Stelle des Wasserstoffs, der sich mit Sauerstoff zu Wasser vereinigt, treten könne.

Leitet man Stickoxyd in eine alkoholische Lösung von Dimethylanilin (1 Gewichtstheil Base, 2 Gewichtstheile Alkohol) ein, so färbt sich die Flüssigkeit unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure tiefroth. Gleichzeitig werden, wenn hinreichend viel Stickstoff absorbirt wurde, ziegelrothe Krystalle ausgeschieden, an welcher Bildung der Alkohol unbetheiligt ist, denn dieselbe erfolgt auch unter Anwendung eines anderen Lösungsmittels, z. B. Benzol.

In der ersten Mittheilung²⁾ über diesen Gegenstand wurde diesen »ziegelrothen« Krystallen die Formel $C_9H_{12}N_3$ zugeschrieben, welche letztere durch dort angeführte Analysen begründet erschien.

Nachdem aber das Studium der Zersetzungsprodukte die dort vermuthete Strukturformel in Frage stellte und neuerdings vorgenommene Analysen die Richtigkeit der früheren Resultate bestätigten, (es wurde C 78.2, H 8.0 gefunden) so wurden die Verbrennungen nach einer anderen Methode, nach Kopfer, mittelst Platinasbest gemacht. Die Anregung hierzu gab die Beobachtung, dass bei einer korrekt ausgeführten Analyse dieser Base trotz vorgelegter Kupferbleche (20cm)

¹⁾ Cahours, Ann. Chem. Pharm. (3. S., Bd. 53, 322).

²⁾ Diese Berichte XIII, 2136.

nitrose Dämpfe theilweise in das Chlorcalciumrohr und in die Kalilauge übergehen, so dass der Gehalt an Wasserstoff 1 pCt. zu hoch gefunden wurde.

Wir legten nun bei Gelegenheit einer Elementaranalyse reines Aetzkali mittelst BaO bereitet, vor und konnten nach beendetem Versuche mittelst Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure salpetrige Säure nachweisen.¹⁾

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der von Zulkowsky modificirten Methode von Dumas ausgeführt, nur wurde stets eine 10 Zoll lange Schicht gekörntes, im Wasserstoffstrom reducirtes Kupfer vorgelegt, widrigensfalls der Stickstoff stickoxydhaltig gefunden wurde. Nach der Reduktion muss dieses aus körnigem Oxyd bereitete Kupfer, stundenlang in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeglüht werden. Kupfer von solcher Beschaffenheit kann dann viel länger benutzt werden, als dies bei Verwendung von Blechen der Fall ist.

Wir nennen Azyline stickstoffhaltige Verbindungen erhalten durch Einwirkung von Stickoxyd auf Basen, wo die Gruppe --- N --- N --- als vierwerthig in den Benzolkern eingetreten ist, während die Azoverbindungen durch die zweiwerthige Gruppe --- N = N --- charakterisirt sind.

Bisher wurden nur tertiäre Azyline der aromatischen Reihe dargestellt, ob nur solche der Fettsäurereihe darstellbar sind, ob diese Reaktion auch bei secundären Aminen anwendbar erscheint, soll unsern weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Die so erhaltenen Verbindungen sind rothe, krystallinische, in Wasser unlösliche, in Salzsäure mit schön purpurrother, in Essigsäure mit smaragdgrüner Farbe lösliche Farbstoffe. Bei Zusatz von viel Wasser wird aus letzterem Lösungsmittel der rothe Farbstoff amorph ausgefällt. Aus Benzol und Alkohol kann man durch Umkrystallisiren Individuen von ziemlicher Grösse erhalten. Benzotrichlorid, Benzoylchlorid bewirken wie Essigsäure Grünfärbung.

Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen steigen mit fallendem Molekulargewicht, so dass das erste Glied der Reihe das Dimethylanilinazylin den höchsten Schmelzpunkt der Reihe 266° C. zeigt. Ausnahme hiervon bildet die Propylverbindung, welche niedriger schmilzt als die Butyl- und Amylverbindungen. Mit den Chloriden von Platin, Gold, Eisen, Zink, Kobalt u. s. w. gelang es eine Reihe von Verbindungen zu erhalten, welche durch Farbe, Glanz der Kantharidenflügeldecken ausgezeichnet sind. In neutraler Lösung sind dieselben unbeständig, in salzsaurer hingegen haltbar.

¹⁾ Frankland, Ann. Chem. Pharm. 99.

Mit Zinnchlorür erhält man farblose unbeständige Hydroverbindungen, ebenso wirkt Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Die Platinsalze dieser wasserstoffreicheren Verbindungen sind dagegen krystallisierbar. Durch Mineralsäuren werden die Azyline mehr oder weniger leicht zersetzt und zwar, wie es scheint, unter Austritt von Ammoniak, auf welche Veränderungen wir zurückkommen werden.

Mit Pikrinsäure erhält man eine Reihe schwer löslicher krystallinischer Pikrate.

Die Halogene Brom und Jod wirken sehr leicht substituierend ein, die so erhaltenen Abkömmlinge zeichnen sich, wie ihre Platinsalze, durch besonderes Krystallisationsvermögen, Glanz u. s. w. aus.

Die Alkyljodide, wie z. B. Jodmethyl verbinden sich schon bei 100° C. zu Ammoniumverbindungen, deren Platinsalze noch näher untersucht werden sollen. Endlich werden bei Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosoverbindungen gebildet, welche mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Farbenreaktion lebhaft zeigen, wodurch der tertiäre Charakter dieser Verbindungen an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

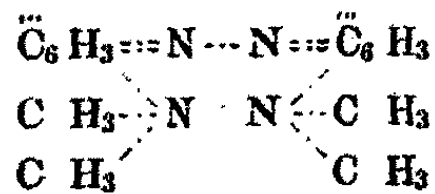
Dimethylanilinazylin.

Dies erste Glied der Reihe wurde schon früher¹⁾ als ziegelrothe Nadeln beschrieben. Ihre Bildung erfolgt nach 14tägigem Einleiten von Stickoxyd in die alkoholische Lösung des Dimethylanilins. Führt man mit dem Einleiten fort, so bilden sich Tetramethyldiphenyldiamin und ein blauer Farbstoff²⁾; Verbindungen, deren Struktur noch genauer festgesetzt werden soll.

Die Bildung des Dimethylanilinazylius erfolgt nach folgender Gleichung:



Die Strukturformel dieser, wie der folgenden Verbindungen wäre demnach



oder allgemein $\text{R}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{NR}_2$, wo R irgend einen Alkylrest bedeutet.

Die Analysen der aus Benzol umkrystallisirten bei 266° C. schmelzenden Verbindungen geben folgende Werthe:

¹⁾ Frankland, Ann. Chem. Pharm. 99.

²⁾ Ebendasselbst.

- I. 0.2223 g gaben nach Kopfer mit Platinasbest verbrannt 0.5859 g Kohlensäure und 0.1341 g Wasser.
 II. 0.1627 g gaben 0.4303 g Kohlensäure und 0.1004 g Wasser.
 III. 0.1723 g gaben 0.4521 g Kohlensäure und 0.1071 g Wasser.
 IV. 0.2101 g gaben 40 ccm Stickstoff bei 24° C. und 748 mm Bar.
 V. 0.1609 g gaben bei 22° C. und 746 mm Bar. 30.5 ccm Stickstoff.

	I.	II.	Gefunden III.	IV.	V.	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4$
C	71.8	72.1	71.56	—	—	72.18 pCt.
H	6.7	6.8	6.08	—	—	6.76 „
N	—	—	—	21.0	21.1	21.0 „

Oxydation.

Mit abgewogenen Mengen Kaliumpermanganat in der Kälte vorsichtig oxydirt, erhielt man Kohlensäure und Oxalsäure, welche letztere durch ihr Kalk- und Silbersalz identificirt wurde. Nachdem wir durch die Untersuchungen von Wallach und Claisen¹⁾ wissen, dass Dimethylanilin die gleichen Produkte liefert, dass die Kohlensäure von den Methylresten, die Oxalsäure von der Phenylgruppe herrührt, so gewinnt die oben angeführte Formel an Wahrscheinlichkeit.

Picrat. Dasselbe wird erhalten, wenn man eine Lösung der Base in Benzol mit einer gleichen von Pikrinsäure versetzt, und den herausgefallenen Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt.

Laubgrüne, glänzende Nadeln, die an Stelle von Krystallwasser Alkohol enthalten. Dieser letztere kann durch die Jodoformreaktion nachgewiesen werden, wenn man das Salz mit wässriger Kalilauge versetzt und den Alkohol abdestillirt.

- I. 0.2204 g gaben mit Platinasbest verbrannt 0.4277 g Kohlensäure und 0.102 g Wasser.
 II. 0.1613 g gaben 0.314 g Kohlensäure und 0.0769 g Wasser.
 III. 0.150 g gaben bei 21° C., 749 mm Bar. 24 ccm Stickstoff.

	I.	II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4 + C_6H_5(NO_2)_3O + C_2H_5O$
C	52.92	53.08	—	53.2 pCt.
H	5.14	5.29	—	5.1 „
N	—	—	18.23	18.1 „

Das Salz wird bereits bei 100° C. zersetzt.

Diäthylanilinazylin.

Das hierbei verwendete Diäthylanilin, welches nach der Methode von A. W. Hofmann aus Bromäthyl und Anilin dargestellt war, zeigte einen constanten Siedepunkt von 212—213° C. Bei Anwendung

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1237.

von 50 g dieser Base erfolgt die Azylinbildung nach 6 Tagen und gewann man 50 pCt. der theoretischen Ausbeute eines schon ziemlich reinen Produktes, welches zur vollständigen Reinigung in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt wurde. Es zeigt dann den Schmelzpunkt von 170° C.

Rothe Nadeln in Chloroform zerfliesslich, im kalten Alkohol schwer, im heissen leichter löslich.

I. 0.189 g gaben 0.5159 g Kohlensäure und 0.1462 g Wasser.

II. 0.2052 g gaben 0.5615 g Kohlensäure.¹⁾

III. 0.1797 g bei 24° C. und 749 mm Bar. 28 ccm Stickstoff.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{30}H_{26}N_4$ $C_{20}H_{26}N_4$
C	74.44	74.62	—	74.53 pCt.
H	8.5	—	—	8.07 „
N	—	—	17.1	17.39 „

Pikrat: Gelbe Nadeln, in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich.

0.252 g gaben 0.4553 g Kohlensäure und 0.0878 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{30}H_{26}N_4 + 2C_6H_3(NO_2)_3O$
C	49.26	49.21 pCt.
H	3.87	4.1 „
N	—	— „

Dipropylanilinazylin.

Das zur Bereitung des Dipropylanilins sehr geeignete Propyljodid wurde aus normalem Propylalkohol mittelst Jod und Phosphor dargestellt. Den Alkohol bezogen wir in ausgezeichneter Reinheit von Kahlbaum in Berlin. Er zeigte einen constanten Siedepunkt von 98° C. Das hieraus dargestellte Jodid siedet bei 102—104° C. (Linnemann), Dipropylanilin siedet bei 240—242° C. und gab ein krystallinisches gelbes Platindoppelsalz, welches durch Wasser zersetzt wird.

0.4117 g Platindoppelsalz gaben geglüht 0.1034 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für
		$[C_{12}H_{19}NHCl]_2 + PtCl_4$
Pt ²⁾	25.14	25.46

Das Dipropylanilinazylin krystallisirt aus heissem Alkohol in grösseren Individuen.

Dasselbe schmilzt bei 90° C.

Prof. Dr. Schrauff war so freundlich uns über die krystallographische Bestimmung desselben Folgendes mitzutheilen:

¹⁾ Wasserbestimmung ging verloren.

²⁾ Pt = 194.4.

Monosymmetrisches Krystallsystem:

$$\gamma = 94^{\circ} 18' \quad a : b : c = 1 : 0.629 : 0.913.$$

$$\infty P = 64^{\circ} 18'.$$

Die wichtigsten Flächen sind:

Orthodoma . . . d $\bar{1}01$ Orthopinacoid . . . a 100 Prisma m 110 Basis c 001

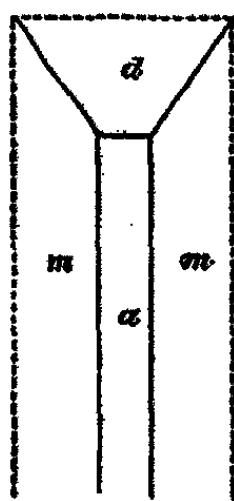
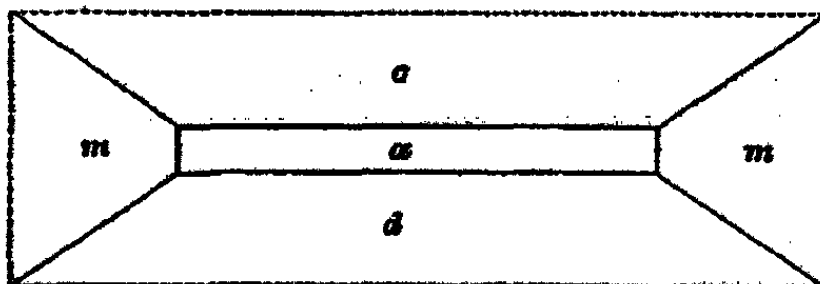
$$a : c = 100 : 001 = 85^{\circ} 42'$$

$$a : m = 100 : 110 = 57^{\circ} 51'$$

$$a : d = 100 : \bar{1}10 = 49^{\circ} 58'$$

$$m : d = \bar{1}01 : \bar{1}10 = 70^{\circ} 4'$$

Rohe Skizze der Formen:

Durchsichtige Tafeln
lichtbraun oder
kleine Individuen
und dünnUndurchsichtig, rothe, bröckliche, zerfallende, mürbe,
grössere Krystalle

Bei der Analyse dieses Azyllins ergaben:

	I.	II.	III.	IV.	Bar. für $C_{24}H_{34}N_4$
C	75.64	76.5	—	—	76.19 pCt.
H	8.9	10.11	—	—	9.0 „
N	—	—	15.15	15.2	14.81 „

*) Das Bleichromat, womit die Substanz im Schiffchen gemengt wurde, enthielt etwas Wasser.

Dibutylanilinazylin.

Dibutylanilin wurde nach Studer aus Anilin, Brombutyl und Butylalkohol dargestellt.

Das Anilin krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 158° C.

- I. 0.1196 g gaben 0.339 g Kohlensäure und 0.1045 g Wasser,
 II. 0.2278 g gaben bei 28° C. 752 mm Bar. 28.5 cem Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{27}N$
C	77.30	—	77.42 pCt.
H	9.7	—	9.67 »
N	—	13.4	12.9 »

Diamylanilinazylin.

Rothe, im heissen Alkohol lösliche Spiesse, die den Schmelzpunkt 115° C. zeigen.

Dieselben lösen sich in concentrirter Salzsäure, werden aber beim Kochen zersetzt.

- I. 0.1858 g gaben 0.5304 g Kohlensäure und 0.167 g Wasser,
 II. 0.1673 g gaben 0.48 g Kohlensäure und 0.159 g Wasser,
 III. 0.1733 g gaben 0.4981 g Kohlensäure und 0.1672 g Wasser,
 IV. 0.1589 g gaben bei 26° C. und 745 mm Bar. 17.5 cem Stickstoff.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{27}H_{30}N_2$
C	77.97	78.28	78.15	—	78.36 pCt.
H	10.0	10.6	10.6	—	10.2 »
N	—	—	—	12.0	11.43 »

Die Verallgemeinerung dieser Reaktion sowie das Studium der Zersetzungsprodukte soll den Gegenstand der nächsten Mittheilung bilden.

431. E. Lippmann: Ueber die Anlagerung von Brom an Acetessigester.

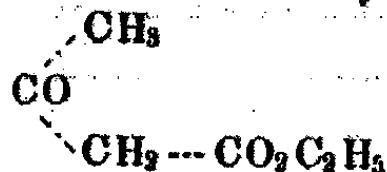
(Eingegangen am 14. August.)

Hr. C. Duisberg¹⁾ hält den Acetessigester für eine gesättigte Verbindung und bezweifelt die Richtigkeit der von mir 1868²⁾ gemachten Angaben. Die Existenz dieses Additionsprodukts $C_6H_{10}O_3Br_2$ könne nicht mit der Frankland-Duppa'schen Constitutionsformel in Einklang gebracht werden. Nach dieser letzteren, die wohl allge-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1878; Ann. Chem. Pharm. 213, 133.

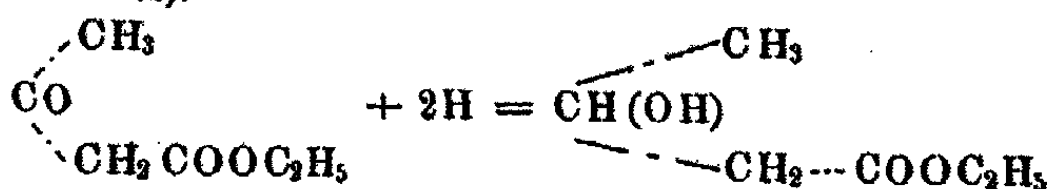
²⁾ 58. Bd. d. Sitzb. d. K. Akad. d. Wissensch.

meine Aufnahme gefunden, ist der Acetessigester als Essigsäureäther zu betrachten, worin 1 H durch den Acetylrest ersetzt ist:



Diese Formel, die alle von Geuther, Wislicenus und seinen Schülern ausgeführte Synthesen vollkommen genügend erklärt, gestattet die Verbindung auch als Aceton zu betrachten, worin 1 Wasserstoff einer Methylgruppe durch den Carboxylrest oder COOC_2H_5 substituirt ist.

Da nun das Aceton sich mit Wasserstoff zu Isopropylalkohol verbindet, so theilt dieser Ester die Eigenschaft, ungesättigt zu sein mit ersterem, und es entsteht bei Hydrogenisation β -Oxybuttersäureester (Wislicenus):



Ich habe hierüber 1868 auf der Naturforscher-Versammlung zu Innsbruck gleichzeitig mit J. Wislicenus¹⁾ eine vorläufige Mittheilung gemacht. Da aber derselbe bereits in der Lage war, eine ausführliche Untersuchung dieser Oxybuttersäure und ihrer Salze mitzuthellen, so stand ich von der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes ab.

Was nun die Analyse dieses Bromadditionsprodukts betrifft, so ergab dasselbe folgende Resultate, die sich auf mit Sodalösung gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Substanz beziehen.

	Gefunden		Berechnet f. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_2$
	I.	II.	
C	24.03	24.5	24.82 pCt.
H	3.44	3.5	3.44 „
Br	55.56	55.3	55.17 „

Wie lassen sich diese analytischen Daten mit jenen von Duisberg angeführten in Einklang bringen, wonach er Monobromacetessigester entschieden unter den Händen hatte? Das Additionsprodukt $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_2$ ist als sehr unbeständige molekulare Verbindung anzusehen, die sich beim langen Stehen oder rascher beim Erhitzen zersetzt. Nach 14 Tagen, so lange liess Hr. Duisberg die Verbindung über Kalk stehen, ist die Zersetzung ziemlich vollständig erfolgt.



Linnemann hat bereits vor längerer Zeit eine ähnliche unbeständige Verbindung des Acetons mit Brom beschrieben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149.

Nach Luben¹⁾ trägt das Anlagerungsprodukt von Brom und Crotonaldehyd auch den unbeständigen Charakter einer molekularen Verbindung, die sich bereits in der Kälte unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure zersetzt.

Man kann also heute noch nicht, wie Hr. Duisberg es gerne möchte, molekulare Verbindungen als nicht existenzberechtigt betrachten, ohne in Conflict mit gut studirten Thatsachen zu kommen.

Auf die weiteren Eigenschaften und Derivate dieses Bromadditionsproduktes des Acetessigesters hoffe ich bald zurück zu kommen.

432. E. Lippmann: Ueber Diamidocuminsäure.

(Eingegangen am 14. August.)

Im Anschluss an eine frühere²⁾ Mittheilung wurde, von der dort beschriebenen Dinitrocuminsäure ausgehend, die Darstellung der entsprechenden Amidoverbindung versucht. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine warme Lösung von dinitrocuminsaurem Ammon, so erfordert die Reduktion viel Zeit. Ausserdem ist der Amidosäure immer eine geringe Menge eines schwefelhaltigen Körpers beigemengt, der die Reindarstellung des ersteren erschwert, ja unter Umständen unmöglich macht.

Rascher führt die Reduktion mit Zinn und Salzsäure zum Ziele. Nachdem man die Hauptmenge der freien Säure durch Einengen entfernt und die Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt hat, wird mit Essigsäure vorsichtig angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Diamidocuminsäure.

Dieselbe krystallisirt in gelblichen Blättchen aus Aether, oft scheidet sich ein braunes Pulver vor gleicher Zusammensetzung aus. Beide schmelzen bei 192° C. und wurden nach längerer Zeit wieder fest.

Sie ist in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien, Säuren löslich, mit welch' letzteren sie unbeständige, oft braun gefärbte Salze bildet. Eine Ausnahme bildet hiervon das später zu beschreibende Chlorhydrat. Aus Alkohol misslang die Krystallisation der Säure, man erhielt eine hellgelbe, durchsichtige Masse.

Die aus Wasser umkrystallisirte Säure hält ein Molekül Krystallwasser zurück, das dieselbe beim Trocknen auf 110° C. verliert.

¹⁾ Monatshefte I, 822.

²⁾ Monatshefte 1880 u. Bd. 78 der Sitzungsberichte d. königl. Akademie.

0.2434 g verloren bei 110° C. 0.0226 g Wasser = 9.29 pCt. Wasser.

0.2506 g krystallwasserhaltige Substanz gaben 0.52 g Kohlensäure und 0.1264 g Wasser.

0.227 g gaben bei 749 mm Baryum und 21° C. 28.7 cem Stickstoff.

Gefunden		Berechnet für
		$C_6H_2(NH_2)_2 \cdot \frac{C_3H_7}{COOH} + H_2O$
C	56.55	56.6 pCt.
H	8.00	7.54 »
N	13.70	13.2 »

Dinitrocaminsaures Silber.

Dasselbe erhalten durch Fällen des Ammonsalzes mit Silbernitrat, stellt einen weissen, käsigen Niederschlag vor, der sowohl durch Licht wie durch Wasser zersetzt wird, in welch' letzterem Mittel er etwas löslich ist.

0.235 g gaben 0.105 g Chlorsilber.

0.335 g gaben 0.459 g Kohlensäure und 0.1574 g Wasser.

0.3185 g gaben bei 745 mm und 16° C. 25.5 cem Stickstoff.

Gefunden		Berechnet für
		$C_6H_2(NH_2)_2 \cdot \frac{C_3H_7}{COOAg} + H_2O$
C	37.7	37.61 pCt.
H	5.22	5.0 »
Ag	33.61	33.85 »
N	9.09	8.78 »

Chlorhydrat der Dimidocaminsäure.

Dasselbe erhält man als weisses, krystallinisches, an der Luft unveränderliches Salz, welches in grossen, hellbraunen Prismen krystallisiert. In Wasser leicht, in Salzsäure unlöslich, kann es durch Zusatz des letzteren aus seiner wässerigen Lösung ausgefällt werden. Analog der Säure des Silbersalzes enthält es 1 Molekül Krystallwasser.

0.4832 g gaben mit Silbernitrat gefällt 0.282 g ClAg.

0.315 g gaben bei 16° C. und 747 mm Bar. 30 cem Stickstoff.

0.2402 g gaben 0.4227 g CO₂ und 0.1578 g H₂O.

Gefunden		Berechnet für
		$C_6H_2(NH_2)_2 \cdot \frac{C_3H_7}{COOH} + H_2O + HCl$
C	47.98	48.0 pCt.
H	7.30	6.84 »
N	11.35	11.22 »
Cl	11.45	14.23 »

Die übrigen Salze der Diamidocuminsäure sind in Wasser löslich. Versuche mittelst Stickoxydgas analog der Oxycuminsäure eine Dioxycuminsäure darzustellen, blieben erfolglos; wir erhielten ein stickstoffhaltiges, braunes, unerquickliches Harz, welches beim Trocknen schwarz wird und sich der weiteren Reinigung entzieht.

Zum Schluss kann ich nicht umhin, der hiesigen chemischen Gesellschaft für die mir zur Ausführung dieser Versuche zu Theil gewordene Unterstützung bestens zu danken.

433. Eug. Lellmann: Ueber Phenylenthioharnstoffe.

[Vorläufige Mittheil. aus dem chem. Hauptlaborat. der Univers. zu Tübingen.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die rhodansauren Salze der Phenylendiamine gehen leicht in Phenylenthioharnstoffe, denen vermuthlich die Formel $C_6H_5 \begin{smallmatrix} NH \\ \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} CS$ zukommt, über. Näher untersucht habe ich vorläufig die Orthoverbindung. Zum Zwecke ihrer Darstellung löst man 1 Molekül Orthophenylendiaminchlorhydrat und etwas mehr als 2 Moleküle Rhodan ammonium in Wasser und bringt die Lösung, die sich allmählich braun färbt, auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz. Das auf diese Weise gebildete Phenylendiaminrhodanat ist leicht löslich in Wasser; um dasselbe in Phenylenthioharnstoff überzuführen, erhitzt man die Masse in einem Luftbade eine Stunde lang auf 120—130° und digerirt das hart und trocken gewordene Produkt mit kaltem Wasser einige Stunden lang. Hierbei gehen die anwesenden Salze in Lösung, während der Phenylenthioharnstoff in schwach grau gefärbten Blättchen zurückbleibt. Zur Reindarstellung löst man die gewonnene Verbindung in wenig siedendem Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser, bis eine schwache Trübung eintritt. Nach einiger Zeit krystallisirt dann der Harnstoff in schwach violett gefärbten Blättern aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle kann man ein ganz farbloses Produkt erzielen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5N_2S$
S	21.30	21.33 pCt.
N	18.81	18.66 »

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser; sie schmilzt gegen 280° unter Zersetzung, bräunt sich jedoch schon bei 260°, so dass sich der Schmelzpunkt nicht genau feststellen lässt.

Das Metaphenylendiaminchlorhydrat liefert bei analoger Behandlungsweise einen ganz ähnlichen Körper, den ich indessen noch nicht analysirt habe. Ich möchte mir die Untersuchung der erwähnten Verbindungen und die Erforschung des Paraphenylendiamins in derselben Richtung vorbehalten.

494. Adolf Baeyer und Friedrich Bloem: Ueber Orthoamidophenylpropionsäure und ihre Derivate.

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Orthoamidophenylpropionsäure.

Die Darstellung der Orthoamidophenylpropionsäure bietet eigenthümliche Schwierigkeiten dar, weil diese Säure ausserordentlich leicht veränderlich ist. Sucht man sie aus der Nitrophenylpropionsäure mit den gewöhnlichen Reduktionsmitteln, so z. B. mittelst Zinn und Salzsäure darzustellen, so erhält man eine ganze Reihe verschiedenartiger Produkte. Selbst das mit so vielem Erfolge von Tiemann und Oppermann¹⁾ zur Herstellung von Amidosäuren der Zimmtgruppe angewandte Verfahren lässt hier im Stich, indem Natronlauge und Eisenvitriol gar keine, Barytwasser und Eisenvitriol nur etwas unveränderte Amidosäure liefern. Dagegen geht die Reaktion bei Anwendung von Ammoniak und Eisenvitriol glatt im gewünschten Sinne vor sich.

Ein Theil Orthonitrophenylpropionsäure wird in einem Ueberschuss von Ammoniak gelöst, und nach und nach eine gesättigte Lösung von 10 Theilen Eisenvitriol hinzugefügt; während dieser Operation wird durch Zusatz von Ammoniak die Lösung stets ammoniakalisch erhalten. Die Reduktion vollzieht sich ziemlich rasch, ihr Ende erkennt man daran, dass der rothbraune Niederschlag eine schwarzbraune Farbe annimmt. Man lässt nun absitzen, giesst die Flüssigkeit ab und presst aus dem Niederschlage im Tuche die noch in ihm haftende Lösung aus. Die vereinigten Flüssigkeitsmengen werden filtrirt, und aus ihnen die Amidosäure durch Salzsäure in ganz geringem Ueberschuss gefällt. Die Amidopropionsäure wird mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Sie ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_2$
C	66.77	67.05 pCt.
H	4.69	4.35 »

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2056.

Die Orthoamidophenylpropionsäure krystallisirt in mikroskopischen, schwach gelb gefärbten Nadeln; sie ist in Wasser, Chloroform, Ligroin, Benzol fast unlöslich, schwer löslich in Aether, etwas leichter löslich in kaltem Alkohol. Leicht wird sie von heissem Alkohol aufgenommen, beim Erkalten fällt sie indess nicht aus, ebenso nicht durch Zusatz von Wasser. Erst beim Verdunsten des Alkohols scheidet sie sich verharzt und stark roth gefärbt ab. — Sie löst sich in Salzsäure, Schwefelsäure, Eisessig; Wasser fällt sie aus diesen Lösungen nicht. Erhitzt man die Säure rasch, so zersetzt sie sich zwischen 128° und 130° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung, steigert man die Temperatur langsam, so findet schon bei 123° Zersetzung statt. Es hinterbleibt ein roth gefärbtes Harz, aus dem Säuren Orthoamidophenylacetylen in geringer Menge ausziehen. — Schon durch Kochen mit Wasser wird die Amidopropionsäure rasch zerstört, es entwickelt sich Kohlensäure und mit den Wasserdämpfen geht ein stechend riechendes Oel über, das in der Hauptsache Orthoamidacetophenon ist (siehe unten). Folgende Farbenreaktion ist charakteristisch für die Orthoamidopropionsäure; kocht man sie kurze Zeit mit Kalilauge und setzt dann Salzsäure zu, so erhält die Flüssigkeit eine prachtvolle, an das Fuchsin erinnernde rothe Farbe, die bei einem Ueberschuss von Salzsäure verschwindet, durch Zusatz von Alkalien aber wieder hervorgerufen wird.

Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz der Amidosäure sind in kaltem Wasser äusserst leicht löslich, etwas schwerer löst sich das Barytsalz. Das Silbersalz, aus dem Ammoniaksalz vermittelt Silbernitrat erhalten, ist in Wasser unlöslich; es ist frisch gefüllt von gelblich weisser Farbe, die nach Einwirkung von Licht und Luft dunkelgelb wird; beim Erhitzen verpufft es schwach. — Zur Darstellung des Aethyläthers der Amidosäure vertheilt man sie in dem zehnfachen Gewicht Alkohol und leitet unter guter Abkühlung langsam Salzsäure bis zur Sättigung ein. Die Lösung verdünnt man mit Wasser und fällt den Aether durch kohlen-saures Natron; er scheidet sich zunächst ölig ab, wird aber schon nach wenigen Sekunden fest. Aus kaltem Alkohol umkrystallisirt bildet er schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 55° zu einer trüben Masse zusammenschmelzen.

γ-Chlorcarbostyrl.

Kocht man die Lösung von Orthoamidophenylpropionsäure in verdünnter Salzsäure, so scheidet sich in flockig zusammengeballten, farblosen Nadeln ein Körper von der Zusammensetzung eines Chlorcarbostyrils ab. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt liefert er bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für C_9H_6NOCl
C	59.9	60.18 pCt.
H	3.55	3.39 „
Cl	19.47	19.76 „

Aus einer weiter unten stehenden Untersuchung geht hervor, dass das Chlor zum Stickstoff in der Parastellung steht, und dass der Körper somit als γ -Chlorcarbostyryl zu bezeichnen ist. Seine Bildung aus der Amidopropionsäure geht vor sich nach der Gleichung: $C_9H_7NO_2 + HCl = C_9H_6NOCl + H_2O$; es findet also gleichzeitig eine Wasserabspaltung und eine Addition von Salzsäure statt. — Aus heissem Alkohol krystallisiert das Chlorecarbostyryl in seideglänzenden Nadeln, welche bei 246° schmelzen und höher erhitzt unzersetzt sublimieren. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem schwer löslich. In verdünntem Ammoniak löst es sich nicht, dahingegen in Natronlauge, wird aber schon durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Chlorecarbostyryl bildet sich leicht aus der Salzsäureverbindung der Amidopropionsäure; diese erhält man, wenn man die Amidosäure in concentrirter Salzsäure löst und die Lösung an der Luft einige Zeit stehen lässt; es scheidet sich dann das salzsaure Salz in glänzenden, kleinen, kurzen, dicken Prismen ab. Es ist äusserst unbeständig, an der Luft zerfällt es langsam, in Berührung mit Wasser sofort in seine Componenten. In Alkohol löst es sich auf, beim Verdunsten desselben scheidet sich Chlorecarbostyryl ab; diese Umwandlung des salzsauren Salzes der Amidosäure in Chlorecarbostyryl geht momentan vor sich bei einer Temperatur von 105° .

In Analogie mit der Darstellung des Chlorecarbostyryls erhält man aus der Amidopropionsäure durch Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure γ -Bromcarbostyryl.

	Gefunden	Berechnet
Br	35.35	35.64 pCt.

Aus heissem Alkohol krystallisiert es in farblosen, bei 266° schmelzenden Nadeln; es sublimiert unzersetzt. Endlich wurde aus der Amidosäure vermittelt verdünnter Jodwasserstoffsäure γ -Jodcarbostyryl dargestellt; es schmilzt bei 276° und sublimiert ebenfalls unzersetzt.

α - γ -Dichlorchinolin.

Die Untersuchungen von P. Friedländer und Ostermaier¹⁾ haben in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dass Carbostyryl nichts anderes ist als α -Oxychinolin; sie zeigen, wie man auf einfachem Wege das Carbostyryl und seine Derivate in Derivate des Chinolins über-

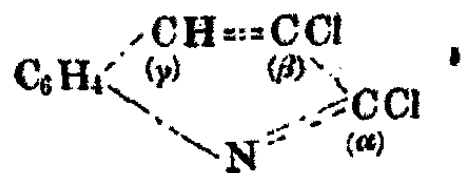
¹⁾ Diese Berichte XV, 332.

führen kann, und geben uns so ein Mittel an die Hand, die Zusammensetzung der Carbostyrilkörper aufzuklären, indem man sie in Chinolin-körper von bekannter Constitution verwandelt. — War das aus Amidosäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erhaltene Produkt wirklich ein Chlorcarbostyril, so musste es mit Phosphorpentachlorid behandelt ein Dichlorchinolin liefern, gerade so wie Carbostyril nach den angeführten Untersuchungen durch dieses Reagens in Monochlorchinolin übergeht. In der That erhält man auf diesem Wege aus dem oben beschriebenen γ -Chlorcarbostyril ein Dichlorchinolin.

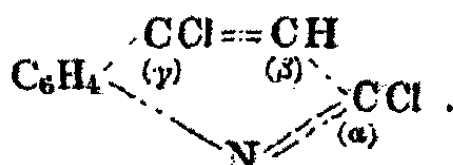
γ -Chlorcarbostyril wird mit dem siebenfachen Gewicht Phosphorpentachlorid innig verrieben, das Gemenge mit Phosphoroxychlorid angefeuchtet und einige Stunden auf 135–140° erhitzt. Das Produkt trägt man in Eiswasser ein, neutralisirt die Flüssigkeit und treibt nun mit Wasserdämpfen einen schon im Kühler erstarrenden Körper ab. Zur Reinigung wurde er mehrfach aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Er hat die Zusammensetzung eines Dichlorchinolins.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5NCl_2$
C	54.22	54.54 pCt.
H	2.70	2.53 „
Cl	36.02	35.86 „

Das Dichlorchinolin riecht schwach, heisse Wasserdämpfe, die mit ihm gesättigt sind, besitzen dagegen einen starken, stechenden Geruch, der in geringem Grade an den des Chinolins erinnert. Das Dichlorchinolin ist in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich, leicht löst es sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Es schmilzt in reinem Zustande bei 67°; es ist daher verschieden von dem von Baeyer¹⁾ aus dem Hydrocarbostyril dargestellten Dichlorchinolin, welches bei 104° schmilzt. Da letzteres wahrscheinlich ein α -, β -Dichlorchinolin vor der Formel



ist²⁾, so hat das bei 67° schmelzende Dichlorchinolin die Formel

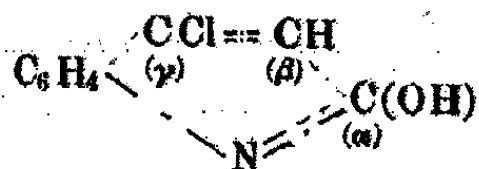


Es wäre demnach als α -, γ -Dichlorchinolin zu benennen. Dem aus

¹⁾ Diese Berichte XII, 1320.

²⁾ Baeyer und Jackson, diese Berichte XIII, 114.

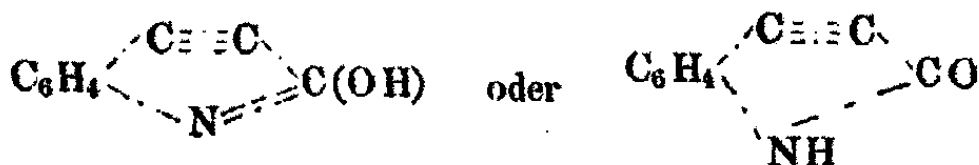
der Amidopropiolsäure erhaltenen Chlorcarbostyryl muss folgerichtig die Formel



zukommen, es ist ein γ -Chlorcarbostyryl. — Die Anlagerung der Salzsäure an die Amidopropiolsäure hat also in der Weise statt, dass das Chloratom an den Kohlenstoff der Seitenkette tritt, welcher mit dem Benzolkern direkt verbunden ist.

γ -Oxycarbostyryl.

Bei unseren Versuchen, aus der Orthoamidophenylpropiolsäure ihr inneres Anhydrid darzustellen, ein »Dehydrocarbostyryl«, welchem die Formel



zukommen müsste, wurde die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Amidosäure näher studirt. Zu einem Dehydrocarbostyryl sind wir hierbei nicht gelangt, wir erhielten ein Anhydrid, welches um ein Wassermolekül reicher war, ein Oxycarbostyryl. Zu seiner Darstellung löst man feingepulverte, trockene Amidosäure in dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, erwärmt die Lösung auf 145° , erhält sie fünf Minuten lang bei dieser Temperatur, kühlt sie ab und fügt dann das doppelte Volumen Wasser auf einmal hinzu. Aus dem erkaltenden Gemenge scheidet sich in farblosen Nadeln Oxycarbostyryl aus. Nachdem die Abscheidung sich nicht weiter vermehrt, verdünnt man mit Wasser, filtrirt ab und wäscht zuerst mit kaltem und dann mit siedendem Wasser aus. Zur weiteren Reinigung wird das Oxycarbostyryl mehrfach in kohlensaurem Natron gelöst und durch Essigsäure ausgefällt. Es ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

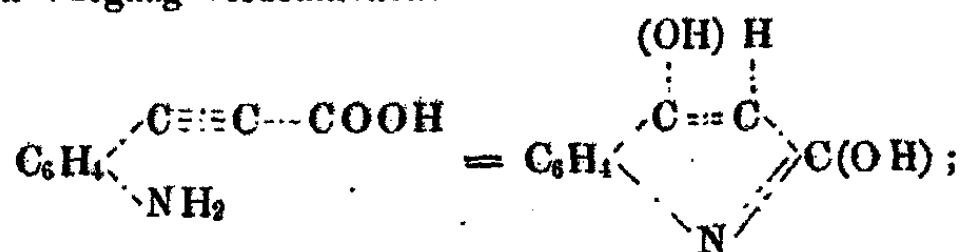
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$
H	4.46	4.35 pCt.
C	66.69	67.08 »

Das Oxycarbostyryl krystallisirt in farblosen Nadeln, welche noch nicht bei 320° schmelzen und höher erhitzt fast unzersetzt sublimiren. Sie sind in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. selbst in siedendem Alkohol lösen sie sich kaum, leicht jedoch in einem Gemenge von Alkohol und Salzsäure. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird das Oxycarbostyryl gelöst, durch Zusatz von Wasser aber wieder ausgefällt. Es löst sich ferner in kohlensaurem

Natron, jedoch nicht in essigsaurem Natron. Von der isomeren Amidopropiolsäure unterscheidet es sich hauptsächlich durch sein Verhalten bei höherer Temperatur; sein Silbersalz ist weiss und verpufft nicht. Zur Darstellung desselben kocht man Oxycarbostryl mit der 250fachen Menge Wasser und einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryt und versetzt die erkaltete und dann filtrirte Lösung mit Silbernitrat. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Silbersalz in Nadeln ab. Es hat die Formel $C_9H_6NO_2Ag$.

	Gefunden	Berechnet
Ag	40.14	40.3 pCt.

Es war wichtig festzustellen, ob die zweite Hydroxylgruppe des Oxycarbostryls an derselben Stelle im Pyridinkern steht wie das Chlor in dem aus der Amidopropiolsäure erhaltenen Chlorcarbostryl. Zu dem Zwecke wurde das Oxycarbostryl in gleicher Weise wie das Chlorcarbostryl mit Phosphorpentachlorid behandelt. Wir erhielten ein Dichlorchinolin, welches mit dem aus γ -Chlorcarbostryl dargestellten identisch ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 67° . Die Analyse ergab $Cl = 36.04$, berechnet $Cl = 35.86$; es ist α - γ -Dichlorchinolin. Das Oxycarbostryl enthält daher die zweite Hydroxylgruppe in der Parastellung zum Stickstoff und ist als γ -Oxycarbostryl zu bezeichnen. Die Wasseranlagerung an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome vollzieht sich demnach so, dass die Hydroxylgruppe an das mit dem Benzolkern direkt verbundene Kohlenstoffatom tritt. Folgende Gleichung mag den Vorgang verdeutlichen:



Ganz verschieden von diesem γ -Oxycarbostryl ist das von Friedländer und Ostermaier¹⁾ bei der Reduktion von Orthonitrozimmtsäureäther erhaltene Oxycarbostryl, denn dieses schmilzt schon bei 190.5° und liefert mit Phosphorpentachlorid ein wenig Monochlorchinolin²⁾.

Erhitzt man Amidopropiolsäure mit concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf $200\text{--}220^\circ$, so scheidet Wasser aus der erkalteten Lösung eine Oxycarbostrylsulfosäure ab von der Formel $C_9H_7NO_5S$.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_5S$
C	44.52	44.81 pCt.
H	3.24	2.91 »
S	13.60	13.28 »

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1918.

²⁾ Friedländer u. Ostermaier, diese Berichte XV, 333.

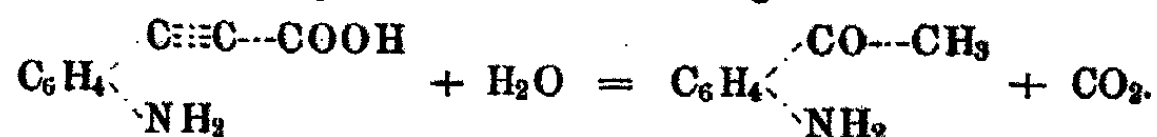
Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem sehr leicht löslich; sie zersetzt sich noch nicht bei 280°. Ihr Barytsalz und Silbersalz sind in Wasser leicht löslich.

Zwischen den drei verwandten Säuren, der Orthoamidohydrozimmtsäure, der Orthoamidozimmtsäure und der Orthoamidophenylpropionssäure, findet nach den bisherigen Untersuchungen folgende bemerkenswerthe Beziehung statt. Die erste verwandelt sich spontan in ihr inneres Anhydrid, die zweite kann nur unter gewissen Bedingungen in ein solches übergeführt werden, während dies bei der dritten bis jetzt noch nicht gelungen ist. Schliessen sich die beiden Seitenketten der Orthoamidophenylpropionssäure zu einem Ringe, so geschieht das nur unter gleichzeitiger Addition von HCl, HBr, HJ und H(OH) an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome.

Orthoamidoacetophenon.

Nach schon vor längerer Zeit gemachten Beobachtungen wird bei der Behandlung von Orthonitropropionssäure mit Schwefelammonium oder Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure und nachheriger Destillation mit Wasser etwas Amidoacetophenon gewonnen. Dagegen liefert die reine Amidopropionssäure mit Wasser destillirt beträchtlichere Quantitäten Amidoacetophenon, was insofern auffallend ist, als bei der Destillation der Nitropropionssäure mit Wasser nur Nitrophenylacetylen und kein Nitroacetophenon gebildet wird. — Ein Theil Amidopropionssäure wird in hundert Theilen Wasser suspendirt, und ein rascher Strom gespannter Wasserdämpfe durchgeleitet. Es geht ein stechend riechendes Oel über, welches man dem Destillat durch Wasser entzieht. Das so dargestellte Amidoacetophenon enthält stets eine geringe Menge von Amidophenylacetylen; um es von diesem zu befreien, löst man es in Alkohol und schüttelt mit einer alkoholischen, ammoniakalischen Kupferchlorürlösung gut durch. Hierbei geht das Amidophenylacetylen seine Kupferverbindung ein; der Alkohol wird sodann verjagt und das Amidoacetophenon mit Aether extrahirt.

Die Amidopropionssäure zersetzt sich indess keineswegs beim Kochen mit Wasser glatt nach der Gleichung:



Der grössere Theil derselben verharzt hierbei. Auf der Suche nach einer besseren Darstellung des Orthoamidoacetophenons fanden wir ein recht geeignetes Verfahren, welches vom Orthonitrophenylacetylen ausgeht; es beruht auf der von C. Friedel und

M. Balogh¹⁾ aufgefundenen Ueberführung von Phenylacetylen in Acetophenon.

Ein Gewichtstheil Amidophenylacetylen trägt man unter gutem Umrühren langsam in ein kaltes Gemenge von vier Gewichtstheilen Wasser und dem dreifachen Volumen desselben reiner concentrirter Schwefelsäure ein, lässt die Lösung ein bis anderthalb Stunden stehen, verdünnt mit Wasser, setzt Soda im Ueberschuss zu und treibt die ausgeschiedene Base mit Wasserdämpfen ab; aus dem Destillat wird sie sodann mit Aether extrahirt. Man gewinnt auf diese Weise aus dem Amidophenylacetylen die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Amidacetophenon.

Das Orthoamidacetophenon ist ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Oel von basischen Eigenschaften. Im Gegensatz zu dem rasch verharzenden Amidophenylacetylen ist es an der Luft beständig; es destillirt fast unzersetzt, der grösste Theil geht zwischen 242 und 252° über. In der Verdünnung riecht es süsslich, concentrirt stechend, sein Geruch haftet ungemein lange an der Haut. Das schwefelsaure und salzsaure Salz krystallisiren aus Wasser in Prismen, beide sind in Alkohol sehr leicht löslich. Das salzsaure Salz hat die Formel C_8H_9NO, HCl .

	Gefunden	Berechnet
C	55.87	55.97 pCt.
H	5.96	5.83 »

Es zersetzt sich bei 168° unter Gasentwicklung; ein in seine wässerige Lösung eingetauchter Fichtenspahn, den man zuvor mit Salzsäure befeuchtete, färbt sich beim Trocknen intensiv orangeroth. Mit Platinchlorid bildet es ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Doppelsalz, welches sich beim Erwärmen mit Wasser zersetzt; seine Formel ist $(C_8H_9NOHCl)_2PtCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.83	28.87 pCt.

Acetylorthoamidacetophenon.

Zur Darstellung der Acetylverbindung des Amidoacetophenons lässt man es mehrere Stunden mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid stehen und giesst dann in Wasser. Die Verbindung scheidet sich zuerst ölig ab, erstarrt aber nach kurzer Zeit zu Nadeln; man setzt nun kohlensaures Natron in geringem Ueberschuss hinzu, lässt eine Zeit lang stehen und filtrirt. Aus dem Filtrat erhält man durch Ausschütteln mit Aether noch eine geringe Menge der Acetylverbindung.

¹⁾ Bull. soc. chim. 35, 54—56; diese Berichte XIV, 364.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt lieferte sie bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$
C	67.51	67.79 pCt.
H	6.51	6.21 „

Das Acetylorthoamidoacetophenon bildet farblose Nadeln, die bei 76° schmelzen; es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff. In kaltem Wasser löst es sich schwer, viel leichter in heissem; beim Erkalten scheidet es sich zuerst ölig ab, wird aber bald darauf krystallinisch. Aus der vollständig erkalteten und filtrirten Flüssigkeit krystallisirt bei längerem Stehen die Acetylverbindung in zelllangen, vierseitigen Prismen.

Mit der weiteren Untersuchung des Oxycarbostryls, sowie des Amidoacetophenons sind wir noch beschäftigt.

435. W. H. Perkin: Einige Beobachtungen über die leuchtende unvollkommene Verbrennung des Aethers und anderer organischen Substanzen.

(Eingegangen am 15. August.)

Während des Eindampfens von Aether in einer flachen Schale auf einem etwas stark erhitzten Sandbade bemerkt man immer die Bildung der Augen reizender Dämpfe. Vor einiger Zeit, als ich am beinahe dunklen Abend etwas Aether so abdampfte, sah ich eine mattblaue Flamme, die auf der Oberfläche des Sandes spielte, den abdampfenden Aether jedoch nicht entzündete. Der Versuch wurde mehrere Male wiederholt und stets mit gleichem Resultate.

Dieses Phänomen, was beinahe vergessen zu sein scheint, ist schon früher beobachtet worden. Es wurde zuerst von Sir Humphrey Davy bemerkt¹⁾. Er fand, dass ein heisser, spiralgewundener Platindraht, in ein Gemisch von Aetherdampf und Luft gebracht, glühend wurde, und dass im dunklen Zimmer eine schwache, phosphorescirende Flamme darüber schwebte, und besonders deutlich wurde, als der Draht zu glühen aufhörte. Doeberiner hat das gleiche beobachtet, sagt aber, dass die blaue Flamme nachlässt, sobald das Platin glühend wird. Er giebt auch an, dass, wenn man Aether in eine am Sandbade erhitzte Retorte oder eine dem Dampfe siedenden Wassers ausgesetzte Platinschale eintröpfelt, das Leidenfrost'sche Phänomen gesehen wird und dass dies mit einer nur im Dunklen sichtbaren und an-

¹⁾ Gmelin's Handbuch der Chemie VIII, 179.

dere Körper zu entzünden unfähigen Flamme begleitet wird, während reizende Dämpfe der Lampensäure gebildet werden. Wie nachher gesehen wird, ist die von Doebereiner angegebene Temperatur von 100° ungenügend die blaue Flamme zu veranlassen. Im Jahre 1837 fand Boutigny, dass dieses Phänomen ebenso gut in Metall- oder Porzellanschalen stattfindet, wenn das betreffende Gefäß beinahe bis zur Temperatur des schmelzenden Bleies oder circa 260° erhitzt wird, während Lampensäure zur gleichen Zeit gebildet wird. Miller erwähnt auch, dass die glühende Spitze eines Glasstabes oder eines Stückes Porzellan über Aether gehalten eine kleine, blaue Flamme und viele Lampensäure bildet.

Obwohl die vorhergehenden Thatsachen schon bekannt, habe ich gedacht, dass es doch interessant sein würde, einige weitere Versuche über diese merkwürdige Art der Verbrennung auszuführen, um zu sehen, ob andere Körper ausser Aether fähig wären, gleiche Erscheinungen zu zeigen.

Die Temperatur, bei der der Aether anfängt, mit dieser blauen Flamme zu verbrennen, ist circa 260° und jede Temperatur zwischen diesem Punkt und schwacher Glühhitze kann angewendet werden, um dieselbe zu zeigen. Je höher die Temperatur jedoch, desto wahrscheinlicher wird gewöhnliche Verbrennung eintreten.

Es giebt mehrere Weisen, wobei dieses Phänomen als Vorlesungsversuch gezeigt werden kann. Das einfachste ist, einen Strahl Aether aus einer Spritzflasche auf ein dickes, beinahe zum Glühen erhitztes Stück Eisenblech zu werfen. Es ist aber besser, einen dicken, eisernen Teller über einem Bunsen'schen Brenner zu erhitzen, und nachdem das Gas ausgedreht oder die Lampe so geschützt, dass kein Licht in's Zimmer eindringt, den Aetherstrahl auf verschiedenen Stellen des Tellers spielen zu lassen. In dieser Weise kann eine ziemliche Masse Flammen erhalten werden. Das beste Mittel aber, diese Flammen zu zeigen, ist eine ziemlich stark erhitzte und auf einem Drahte aufgehängte kupferne Kugel von etwa 6.7 mm Durchmesser über eine, mit Aether getränktes Filtrirpapier enthaltende Schale von ca. 100 cm Breite zu bringen. Wenn die Kugel dem Aether naht, bildet sich eine schöne, mattblaue Flamme, die die erhitzte Kugel umhüllt und darüber mehrere Zoll hinaufsteigt. Die Kugel kann ganz bis in den Aether herabgelassen werden, ohne gewöhnliche Verbrennung hervorzurufen.

Diese eigenthümliche Verbrennung des Aethers kann auch in einem Glasrohr gezeigt werden. Ein Rohr von ca. 4 cm Durchmesser, 60—70 cm Länge und ca. 15 cm vom Ende rechtwinklig gebogen, wird mit der Krümmung nach unten in einer Klammer befestigt, und etwas Aether, aber nicht genug, um einen freien Luftzug zu verhindern, eingegossen. Wenn der längere Schenkel des Rohres mit einem Bun-

sen'schen Brenner erhitzt wird, so wird eine Strömung darin erzeugt, und sobald die Wände stark genug erhitzt und die Lampe ausgedreht, sieht man eine blaue Flamme. Wenn das Rohr geschüttelt wird, um das Verdampfen des Aethers zu beschleunigen, füllt die Flamme den ganzen Scheukel und dringt bis in die Luft hinaus. Dann aber geht oft an der Mündung des Rohres die gewöhnliche Verbrennung vor sich und es zeigt sich die eigenthümliche Erscheinung von zweierlei Aetherflammen zur gleichen Zeit. Die mattblaue Flamme wird aber durch die starke Leuchtkraft der äusseren Flamme beinahe unsichtbar gemacht. Der Versuch kommt auch bald nachher zum Ende, da die gewöhnliche Flamme in das Rohr bis zum Aether zurückschlägt, wodurch es natürlich nöthig wird, die Mündungen des Rohres zu bedecken, die Flammen auszulöschen.

Diese blaue Flamme des Aethers hat eine sehr niedrige Temperatur. Die Finger können darin gehalten werden; es schwärzt Papier nicht, zündet Schwefelkohlenstoff nicht an, und ein Streichholz darin gehalten, wird zuerst nur phosphorescirend und erst nach einiger Zeit zündet es sich an.

Wenn in grossen Massen und besonders wenn in engen Räumen eingeschränkt, steigt die Temperatur der Flammen sehr rasch und gewöhnliche Verbrennung tritt bald ein.

Da es aus Vorversuchen im Kleinen schien, dass bei dieser Art der Verbrennung nur wenig Kohlensäure gebildet wird, wurde ein quantitativer Versuch ausgeführt, um diesen Punkt festzustellen. Die Einrichtung war folgende: Eine Woulff'sche Flasche, Aether enthaltend, wurde mit einem Rohre versehen, welches unter Flüssigkeit mündete, so dass erstere beim Durchsaugen von Luft mit Aether vermischt werden konnte. Die Flasche wurde dann mittelst eines engen Glasrohrs mit einem ca. 20 cm langen Verbrennungsrohr verbunden, welches in eine eiserne Rinne gelegt und stark erhitzt wurde. Die Verbrennungsprodukte wurden dann durch ein mit Eis und Kochsalz abgekühltes Probirröhrchen, dann durch eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Liebig'sche Kugel und schliesslich durch einen gewogenen Kaliapparat geleitet. Das Ganze wurde mit einem Aspirator bekannten Inhalts verbunden. Sobald Luft durch den Apparat durchgesaugt wurde, erschien die mattblaue Flamme im Verbrennungsrohre und schwebte während der Dauer des Versuchs darin hin und her. Nachdem circa $4\frac{1}{2}$ L Luft durchgeleitet, wurden die Kalikugeln gewogen und das Gas im Aspirator analysirt. Letzteres war beinahe reiner Stickstoff. Die erhaltenen Zahlen ergaben einen Verbrauch von 1.313 g Sauerstoff und eine Bildung von nur 0.133 g Kohlensäure. Die Flüssigkeit im Probirröhrchen fraktionirt, zeigte sich als hauptsächlich aus Aldehyd und Aether bestehend; eine kleine Menge eines über 100° siedenden Oeles scheint Crotonaldehyd zu sein.

Versuche mit anderen Körpern zeigten, dass diese Erscheinung des Leuchtens dem Aether nicht eigen ist; letzteres aber scheint das beste Beispiel davon, welches wir besitzen. Aethylaldehyd ist das nächst beste und giebt eine sehr schöne, blaue Flamme, wenn die Dämpfe über eine heisse Metallkugel streifen. Die Alkohole bis zum Amylalkohol geben nur geringe Spuren der Flamme; Methylalkohol sogar gar nichts. Unter den Hydriden der Alkoholreihe gab Pentan eine geringe Flamme; Hexan ein etwas besseres Resultat, Heptan noch besser; und dieser Zuwachs ging weiter fort bis zum festen Paraffin hinauf, welches, auf eine heisse Metallkugel geworfen, gute blaue Flammen ergab.

Benzol und seine Homologen gaben keine Resultate, sowie auch Phenol und Kresol.

Mit den zwei niedrigsten Gliedern der Fettsäuren ist kein Resultat zu erhalten. Propionsäure leuchtet sehr wenig, Buttersäure aber bedeutend mehr. Stearinsäure fängt bei ca. 250° zu leuchten an, und dieses Leuchten wächst mit der Temperatur in der Stärke: bei 290° zeigen sich blaue Flammen und etwas höher erhitzt bricht gewöhnliche Verbrennung aus. Oelsäure ist im Verhalten der Stearinsäure ähnlich, wird bei 250 – 260° leuchtend, bildet blaue Flammen bei 310° und entflammt einige Grade höher.

Benzoë-, Zimmt- und Phtalsäuren geben keine Resultate.

Oliven- und Leinöl und weisses Wachs verhalten sich der Oelsäure gleich.

Der Wallrath zeigt diese Erscheinung sehr gut und ist für Vorlesungsversuche sehr passend. Es kann in zwei Weisen gezeigt werden, erstens, indem man kleine Stücken auf einen erhitzten, eisernen Teller bringt, wodurch sie leuchtende Flecken bilden. Besser aber ist es, den Wallrath gegen den oberen Theil einer stark erhitzten und am Drahte aufgehängten Metallkugel zu halten. Der Wallrath schmilzt, fliesst in leuchtenden Strahlen herunter und bildet leuchtende Dämpfe. In einer Schale erhitzt, wird der Wallrath leuchtend; bei 300° fangen kleine blaue Flammen über der Oberfläche zu schweben an, und bei ca. 360° entzündet er sich. Beim Abkühlen wird das Leuchten nach und nach schwächer, und es ist schwer, den genauen Punkt des Verschwindens desselben anzugeben; bei 130° ist es aber noch sichtbar. Dies ist auch der Fall mit allen anderen Körpern, die ich in der Weise untersucht habe.

Es schien von Interesse zu bestimmen, in welcher Quantität Kohlensäure bei den Körpern von hoch molekularem Gewicht im leuchtenden Zustande, gebildet wird. Festes Paraffin wurde in einer Retorte auf 160 – 170° erhitzt und ein bekanntes Volum Luft durchgesaugt. Die Kohlensäure wurde nach Befreiung von Wasser und organischen Substanzen mittelst Schwefelsäure im Kaliapparat aufge-

fangen. Die Zahlen zeigten einen Verbrauch von 0.3186 g Sauerstoff und eine Bildung von 0.025 g Kohlensäure oder ein ähnliches Resultat wie beim Aether.

Wir sehen daher, dass bei den Paraffinen, Fettsäuren und Alkoholen die Fähigkeit, diese Erscheinungen hervorzurufen, mit dem Molekulargewicht wächst, und dass Körper der aromatischen Reihe diese Fähigkeit nicht besitzen.

Die blauen Flammen und das Leuchten, die von der unvollkommenen Verbrennung herrühren, sind ohne Zweifel dem gewöhnlichen Leuchten des Phosphors ähnlich; nur besteht der Unterschied darin, dass diese Körper erhitzt zu werden brauchen, während Phosphor die Erscheinung selbst bei gewöhnlicher Temperatur zeigt.

Die physischen Eigenschaften der aus verschiedenen Substanzen herstammenden Flamme scheinen gleich zu sein. Das Licht ist aber zu schwach, um im Detail mit dem Spektroskop untersucht zu werden.

436. E. Erlenmeyer: Ueber einige Zimmtsäurederivate.

(Eingegangen am 17. August.)

Durch weitere Versuche über einige Abkömmlinge der Zimmtsäure, deren Constitution bisher noch zweifelhaft war, hat sich Folgendes ergeben:

1) Die durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Glaser'sche Phenylchlormilchsäure entstehende Phenyldichlorpropionsäure ist identisch mit der, welche durch Addition von Chlor zu Zimmtsäure dargestellt wurde.

2) Die durch Reaktion von Bromwasserstoff auf die Glaser'sche Phenylchlormilchsäure erhaltene intermediäre Dihalogensäure ist verschieden von der, welche durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Phenylbrommilchsäure gebildet wird. Nach der von Hrn. Prof. Haushofer ausgeführten krystallographischen Untersuchung zeigen beide Säuren keinen Unterschied in der Krystallform¹⁾. Bei der Zersetzung mit siedendem Wasser liefert aber die erstere Chlorstyrol, die letztere Bromstyrol.

3) Die durch Addition von Unterbromigsäure zu Zimmtsäure sich bildende Phenylbrommilchsäure ist identisch mit der durch Kochen der Phenyldibrompropionsäure mit Wasser entstehenden.

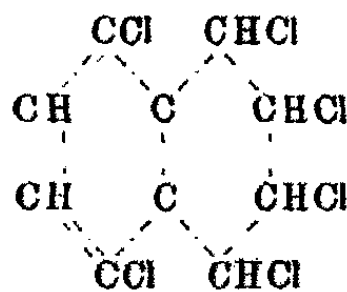
¹⁾ Auch ist die Dichlorsäure wie die Dibromsäure isomorph mit den beiden intermediären Säuren.

4) Die höher schmelzenden Halogenzimmtsäuren (Phenylhalogenacrylsäuren) enthalten das Halogen in der α -Stellung, die niedriger schmelzenden enthalten es in der β -Stellung. Ausführlichere Mittheilung erscheint einestheils in Groth's Zeitschrift für Krystallographie, anderentheils in Liebig's Annalen.

437. Oskar Widman: Ueber α - und β -Dichlornaphtaline.

(Eingegangen am 17. August.)

Vor einigen Jahren habe ich eine Untersuchung über die Einwirkung des freien Chlors auf Chlornaphtaline ausgeführt.¹⁾ Daraus ging unter anderem hervor, dass die α - und β -Dichlornaphtaline dasselbe Dichlornaphtalintetrachlorid geben. Da aber dieses Tetrachlorid beim Kochen mit Salpetersäure zu derselben Dichlorphtalsäure (der Schmelzpunkt des Anhydrids 187° C.), als das β -Dichlornaphtalin selbst oxydirt wird, so muss es nach folgendem Schema zusammengesetzt sein:



d. h. das α -Dichlornaphtalin ist beim Einwirken des freien Chlors in β -Dichlornaphtalintetrachlorid umgewandelt worden. Dieses Verhältniss ist sehr auffallend und kann nicht theoretisch erklärt werden, desto weniger, da die addirten Chloratome an dem unangegriffenen Benzolkerne angelagert worden sind — das Tetrachlorid giebt mit alkoholischer Kalilauge ein Tetrachlornaphtalin, das 2 Chloratome in jedem Kern enthält — und eine umlagernde Einwirkung der sich addirenden Chloratome auf die substituirten somit nicht angenommen werden kann.

Wenn diese Thatsache unerklärlich ist, so lange man die vollständige Verschiedenheit der beiden Chlornaphtaline α - und β aufrecht hält, so führt sie andererseits leicht zum Zweifel an der Reinheit des α -Dichlornaphtalins. Vielleicht könnte das Produkt von der Behandlung des Naphtalintetrachlorids mit alkoholischer Kalilauge, das von mehreren Forschern als ein besonderes Dichlornaphtalin aufgefasst worden ist, nur ein Gemenge oder vielleicht irgend eine Doppelverbindung von dem β -Dichlornaphtalin und einem anderen Dichlor-

¹⁾ Bull. soc. chim. XXVIII, 505, 1877.

naphthalin sein. In der That fehlen auch nicht andere Gründe für ein solches Vermuthen. Auffallend ist es z. B., dass das α -Dichlornaphthalin bei der Behandlung mit Chlor zwei verschiedene Dichlortetrachloride (ein festes und ein flüssiges), die β -Verbindung aber nur ein (festes) giebt.¹⁾ Bemerkungswürdig ist auch das Verhalten des α -Dichlornaphthalins beim Nitriren. Es hat sich nämlich unmöglich gezeigt vom α -Dichlornaphthalin ein reines Mononitroderivat zu erhalten, obgleich sowohl α -Monochlornaphthalin als die übrigen Dichlornaphthaline unter denselben Verhältnissen wohl charakterisirte Mononitroderivate geben.

Zufolge dessen habe ich es für nöthig gehalten, das α -Dichlornaphthalin einem genauen Reinigungsprocesse zu unterwerfen, um zu erfahren, ob dieses Chlorid ein Gemisch von mehreren Dichlornaphthalinen sei und besonders, ob in demselben die β -Verbindung zum wesentlichen Theil enthalten sei.

Für die Bereitung des α -Dichlornaphthalins wurde reines aus Eisessig umkrystallisirtes Tetrachlorid (182° C.) mit grossem Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge gekocht, welche Operation zweimal wiederholt wurde, damit keine Spur Tetrachlorid unzersetzt in das Reaktionsprodukt eingehen würde. Dann wurde dieses destillirt und in 3 Fraktionen aufgefangen: a) siedend bei 280—281° C., b) bei 281—282° C. und c) bei 282° C. Die Fraktion c enthielt nur noch einige Tropfen. (Barometerdruck 757 mm, nur die Thermometerkugel im Gase) Die Fraktion

- a) schmolz bei 34—35° C.
- b) „ „ 33—34° C.
- c) „ „ 32° C.

Da der Siedepunkt der ganzen Masse nicht mehr als 2 Grade variirte, war keine grosse Verschiedenheit in der Zusammensetzung der verschiedenen Fraktionen zu erwarten, was auch die Schmelzpunkte und die folgende Untersuchung bestätigten. Wenn die Masse indessen eine beträchtliche Menge β -Dichlornaphthalin (68° C.) enthalten würde, sollte dieses besonders in der Fraktion a vorhanden sein, die den höchsten Schmelzpunkt zeigte. Um womöglich noch mehr in einen gewissen kleineren Theil das höchst Schmelzende zu concentriren, liess ich diese Fraktion langsam erstarren und als sie vielleicht zur Hälfte krystallisirt war, wurde das Flüssige abgegossen und jeder Theil für sich umkrystallisirt. Das zuerst Erstarrte wurde z. B. einem systematischen Reinigungsprocesse von 20 Umkrystallisationen unterworfen. Es zeigte sich dann, dass die Hauptmasse aus einem bei 38° C. constant schmelzenden Körper bestand, dass die letzten Mutterlaugen ein in Blättern krystallisirendes

¹⁾ Dabei darf man doch nicht vergessen, dass dieses Verhalten gegen Chlor nicht ohne Analogieen ist: das α -Monochlornaphthalin giebt auch bei dieser Reaktion 2 Tetrachloride.

Dichlornaphtalin enthielten, dass aber kein β -Dichlornaphtalin beobachtet werden konnte.

Der erste Körper muss in der That reines α -Dichlornaphtalin sein. Vorher ist freilich sein Schmelzpunkt bei 35—36°C. stets angegeben worden, dieses bezieht sich doch mehr auf das Einwirkungsprodukt der alkoholischen Kalilauge auf das Naphtalintetrachlorid als auf gereinigtes α -Dichlornaphtalin. Bisher waren nämlich die in dem Reaktionsprodukt vorhandenen Blätter stets übersehen und zufolge dessen wohl auch nicht entfernt. Dass das β -Dichlornaphtalin in der bei 38° schmelzenden Substanz enthalten sei, kann nicht angenommen werden, da der Schmelzpunkt nach 7 aufeinander folgenden Umkrystallisationen vollkommen konstant war, desto weniger da das β -Dichlornaphtalin aus einem Gemisch von α - und β -Dichlornaphtalin z. B. dem, welches bei der Destillation des Naphtalintetrachlorids erhalten wird, sehr leicht rein zu bekommen ist. Wenn das β -Dichlornaphtalin somit in freiem Zustande nicht vorhanden sein kann, ist es in der That auch nicht möglich, dass es in irgend einer Doppelverbindung enthalten ist, da ich bei einer Dampfdichtebestimmung, nach der V. Meyer'schen Methode ausgeführt, das Molekül $C_{10}H_6Cl_2 = 197$ fand.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	6.69	7.02

Es war nun von Interesse zu erfahren, ob auch dieses reine α -Dichlornaphtalin, das nachweislich keine Spur β -Dichlornaphtalin enthält, das β -Dichlornaphtalintetrachlorid ergäbe. Bei dem angestellten Versuche erwies sich, dass dieses der Fall war. Ich erhielt bei der Behandlung mit Chlor dieselben, schönen, wohl ausgebildeten Prismen, wie vorher aus dem β - als α -Dichlornaphtalin.

Somit steht eine Thatsache noch fest, die weder von der gewöhnlichen Gräbe-Erlenmeyer'schen Naphtalinformel noch von den übrigen vorgeschlagenen erklärt werden kann.

α -Dichlornaphtalin, aus den letzten Mutterlaugen bei der Reinigung des α -Dichlornaphtalins erhalten, krystallisirt aus Alkohol in dünnen, rhombischen Blättern, die bei 120° C. schmelzen. Es ist in reinem Zustande in warmem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer, in Wasser unlöslich. Es wird beim Kochen des Naphtalintetrachlorids mit alkoholischer Kalilauge in sehr geringer Menge gebildet.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	60.91	60.77 pCt.
H_6	3.05	3.59 „
Cl_2	36.04	— „

Dieses Dichlornaphtalin ist ohne Zweifel identisch mit einem von Leeds und Everhardt¹⁾ beschriebenen, das sie aus dem Naphtalin-

¹⁾ Amer. chem. soc. 1880, II, 205 (nach dem Referate in diesen Berichten XIII, 1870).

tetrachlorid durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd bei 200° C. erhalten. Es ist das neunte in der Reihe von den 10 nach der gewöhnlichen Naphtalinformel theoretisch möglichen Dichlornaphtalinen und soll deshalb mit ϵ bezeichnet werden.

Ein zehntes geben Claus und Oehler¹⁾ an, durch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die α -Naphtolsulfonsäure gebildet, dieses, dessen Schmelzpunkt zu 94° C. angegeben wird, scheint aber doch weiterer Bestätigung zu bedürfen, weil es in seinen Reaktionen von allen anderen Chlornaphtalinen abweicht. Theils wird es nämlich viel leichter als die übrigen oxydirt (mit Chromsäure oder mit Kaliumpermanganat!), theils giebt es bei der Oxydation Naphtochinon und Phtalsäure, da aber alle übrigen in dieser Hinsicht untersuchten Chlornaphtaline ohne Ausnahme eine gechlorte Phtalsäure geben — bei der Oxydation eines Chlornaphtalins geht stets der Benzolkern, der die meisten Chloratome enthält, in die Phtalsäure hinein. Uebrigens würde dieses Dichlornaphtalin dieselbe Constitution, wie das β -Dichlornaphtalin haben, von welchem es doch sehr verschieden ist.²⁾

Upsala, Universitätslaboratorium, August 1882.

¹⁾ Diese Berichte XV, 312.

²⁾ Nach der ganz neuerlich von Claus aufgestellten Naphtalinformel sind freilich zwei Dichlornaphtaline mit den Chloratomen in α - α -Stellung und in demselben Kerne möglich; diese Formel scheint doch nicht sehr wahrscheinlich zu sein, da sie die Existenz von vier Monosubstitutionsderivaten voraussetzt und übrigens nicht mit der Thatsache in Einklang zu bringen ist, dass das Naphtalin vier gleichwerthige Stellen hat, wofür doch Atterberg zwei verschiedene Beweise lieferte (diese Berichte IX, 1736 und X, 549). Ich möchte übrigens darauf hinweisen, dass die Gründe, die Claus für seine Ansicht anführt, dass nicht alle Kohlenstoffatome des Naphtalins gleich wie Benzolkohlenstoffatome funktionieren, sondern dass einige derselben in ihrem Verhalten wenigstens in gewissem Sinne Kohlenstoffatomen fetter Bindung sich nähern, gar nicht überzeugend sind. Ausser denen, die Wreden lieferte, welche entweder schon veraltet sind (4, 5, 6 siehe diese Berichte IX, 591) oder sich auf pyrogenetische Vorgänge, die man nicht verfolgen kann, beziehen, ist nur die von Claus beobachtete Naphtylaminbildung aus der α -Nitronaphtalinsulfonsäure übrig (diese Berichte X, 1303). Diese Reaktion beweist doch gar nicht die Fettenreihe-Natur einiger Kohlenstoffatome des Naphtalins. Cleve hat nämlich aus derselben Säure mit Schwefelammon eine Amidonaphtalinsulfonsäure erhalten, die mit salpetriger Säure eine Diazonaphtalinsulfonsäure giebt (Bull. soc. chim, 506, 1875) und Hr. J. E. Alén hat in hiesigem Laboratorium aus derselben Nitrosulfonsäure mit alkoholischer Kalilauge sogar eine wohl charakterisirte Azoxynaphtalinsulfonsäure bekommen (indessen noch nicht publicirt). Diese zwei Reaktionen lassen keinen Zweifel an der aromatischen Natur der betreffenden Kohlenstoffatome übrig.

488. Eug. Bamberger: Ueber die Bildung von Phenylxanthogenamid (Phenylsulfurethan). Nachtrag.

(Eingegangen am 18. August.)

In einer kurzen Notiz¹⁾ erwähnte ich, dass sich schön krystallisierende Verbindungen erhalten lassen, wenn man Phenylsenföl, Säureamide und 90 procentigen Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt oder 2—3 Monate bei Zimmertemperatur stehen lässt. Es hat sich herausgestellt, dass alle diese Verbindungen — gleichviel, welches Amid in Anwendung kommt — ein und derselbe Körper, nämlich Phenylxanthogenamid, sind, dass sich also das Phenylsenföl mit dem Alkohol vereinigt, ohne dass das Säureamid an der Reaktion Theil nimmt. Dies Resultat war insofern unerwartet, als nach den bisherigen Erfahrungen die Bildung des Phenylxanthogenamids aus Phenylsenföl und Alkohol an die Bedingung einer höheren Temperatur (105—110°) geknüpft ist. Durch besonderen Versuch überzeugte ich mich, dass sich die Componenten sowohl bei mehrstündigem Erwärmen auf 70—80°, als auch bei längerem Digeriren bei Zimmertemperatur vollständig vereinigen.

Obgleich die so erhaltenen Krystalle des Phenylxanthogenamids alle äusseren Kriterien der Reinheit besitzen, färbt sich doch die alkoholische Lösung auf Zusatz ammoniakalisch-alkoholischen Silbernitrats gelb und das Silbersalz schlägt sich erst allmählich und nicht in der Form eines käsigen, bald krystallinisch zusammenfallenden Präcipitats nieder. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man das Phenylxanthogenamid jedoch leicht analysenrein.

Den Schmelzpunkt desselben fand ich bei 68—69° (Hofmann 65°, ebenso Schiff, Liebermann 71—72°). Mit Alkoholdämpfen ist es flüchtig.

Analytische Belege.

Phenylxanthogenamid, $C_9H_{11}NSO$, ber.: C = 59.67, N = 7.74 pCt.
H = 6.08, S = 17.68 »

Phenylxanthogenamidsilber, $C_9H_{10}AgNSO$, ber.: Ag = 37.5 pCt.

Gefunden	
Aus Phenylsenföl, Alkohol und Acetamid	$\left\{ \begin{array}{l} C = 59.63 \text{ pCt.} \\ H = 6.34 \text{ »} \\ N = 8.30 \text{ »} \\ S = 17.59 \text{ »} \end{array} \right\} \text{ Ag} = 37.82 \text{ pCt.}$
Aus Phenylsenföl, Alkohol und Formamid	$\left\{ \begin{array}{l} C = 59.34 \text{ »} \\ H = 6.05 \text{ »} \\ S = 17.20 \text{ »} \end{array} \right\} \text{ Ag} = 37.61 \text{ »}$

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2651.

	Gefunden	
Aus Phenylsenföl, Alkohol und Carbamid	$\left\{ \begin{array}{l} C = 60.02 \text{ pCt.} \\ H = 6.75 \text{ »} \end{array} \right.$	
Aus Phenylsenföl, Alkohol und Sulfocarbamid	$\left\{ \begin{array}{l} C = 59.63 \text{ »} \\ H = 6.30 \text{ »} \end{array} \right.$	
Aus Phenylsenföl, Alkohol und Dichloracetamid	$\left\{ \right.$	$\left. \begin{array}{l} Ag = 37.77 \text{ pCt.} \end{array} \right.$
Aus Phenylsenföl und Alkohol (90 pCt.), welche 7 Wochen bei Zimmertemperatur standen . . .	$\left\{ \right.$	$\left. \begin{array}{l} Ag = 37.50 \text{ »} \end{array} \right.$

Die mit Anwendung anderer Säureamide (Oxamid, Cyanamid, Asparagin) erhaltenen Präparate von Phenylxanthogenamid wurden durch Schmelzpunkt und qualitative Eigenschaften identificirt.

Am Schluss einer anderen Mittheilung¹⁾ erwähnte ich, dass sich bei Einwirkung von kohlensaurem Guanidin auf alkoholisches Phenylsenföl neben Guanyphenylsulfoharnstoff stets eine in glasglänzenden Prismen krystallisirende Säure²⁾ bilde. Auch diese ist nichts anderes als Phenylxanthogenamid. Schmelzpunkt 68—69°. Ber.: C = 59.67, H = 6.08 pCt., Gef.: C = 59.69, H = 6.38 pCt. Sie gab das charakteristische Silbersalz, dessen Silbergehalt zu 37.73 pCt. gefunden wurde (ber.: 37.5 pCt.).

Die krystallographische Untersuchung verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Bärwald, welcher dieselbe im mineralogischen Museum der Berliner Universität ausführte. Er schreibt darüber³⁾:

»Die durch Einwirkung alkoholischen Phenylsenföls auf 8 verschiedene Amide entstandenen Körper erwiesen sich auf Grund der geometrischen und optischen Charaktere ihrer Krystalle als identisch. Die Analyse bestätigte nachträglich diese krystallographische Diagnose und wies zugleich die Identität der Verbindungen auch mit A. W. Hofmann's Phenylxanthogenamid nach, dessen Krystalle seinerzeit von Groth (diese Berichte III, 774) untersucht wurden. — Ohne hier auf weitere Details, die an anderer Stelle ausführlicher wiedergegeben werden sollen, einzugehen, sei nur erwähnt, dass die grossen und flächenreichen, asymmetrischen Krystalle, mit Flächen von meist ausgezeichneter Beschaffenheit, denselben Habitus wie die von Groth be-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2642.

²⁾ Deren Schmelzpunkt irrthümlich bei 34° angegeben wurde.

³⁾ Wie mir Herr Arzruni gütigst mittheilte.

schriebenen und — sofern an ihnen die gleichen Formen auftreten — auch eine befriedigende Uebereinstimmung in den Winkelwerthen zeigen.

Schliesslich sei hier noch bemerkt, dass krystallographisch als mit Phenylisocyanat identisch sich auch das secundär auftretende Produkt der Einwirkung von alkoholischem Phenylisocyanat auf Guanidincarbonat ergab.«

München, August 1882.

439. Hans Walder: Beiträge zur Kenntniss des β -Dinaphtols.

(Eingegangen am 19. August.)

Unter den einwerthigen Phenolen sind die beiden Naphtole durch grosses Reaktionsvermögen ausgezeichnet; sie können relativ leicht in ihre Aether, ferner in primäre und secundäre Amine übergeführt werden.

Daher war es von Interesse zu ermitteln, ob nahe Abkömmlinge der beiden Naphtole, die Dinaphtole, sich nicht in ähnlicher Weise verhalten würden.

Aufgefordert von den HH. Prof. V. Merz und W. Weith¹⁾ habe ich einige Versuche mit dem β -Dinaphtol vorgenommen.

Das β -Dinaphtol ist zuerst von Dianin¹⁾ 1873 durch Einwirkung von Eisenchlorid auf eine wässrige Lösung von β -Naphtol dargestellt worden. Dieses Verfahren möchte wegen der relativ geringen Löslichkeit des β -Naphtols in Wasser, sobald grössere Mengen in Betracht kommen, ziemlich umständlich werden, weshalb ich einen etwas anderen Weg eingeschlagen habe.

Käufliches β -Naphtol (Schmp. 121° C.) wurde in einem Kolben in viel Aether gelöst; zur Lösung setzte ich auf 100 g β -Naphtol nach und nach 160 g wasserfreies Eisenchlorid. (Theorie verlangt 113 g Eisenchlorid.) Das Chlorid löst sich mit dunkelgrüner Farbe unter so bedeutender Erwärmung, dass der Aether ins Kochen geräth. Nach beendigtem Eintragen wird das Gemisch am aufsteigenden Kühler bis zum schwachen Sieden des Aethers während 30—40 Stunden (oder mehrere Tage) erwärmt. Bei grössern Beschickungen soll das Erwärmen noch länger dauern. Nach und nach scheidet sich ein dunkles Pulver aus. — Von Zeit zu Zeit nimmt man Proben heraus, um den Grad der Einwirkung kennen zu lernen.

Ich verfuhr gewöhnlich wie folgt:

Ein bis zwei Cubikcentimeter der ätherischen Flüssigkeit wurden in ein Reagensglas gebracht, hierzu das mehrfache Volumen salzsäure-

¹⁾ Diese Berichte VII, 1252.

haltiges Wasser gesetzt und damit erwärmt. Der Aether verdampft, das Naphtol löst sich nach und nach in Wasser auf, während das Dinaphtol zuerst als dunkles, dickflüssiges Oel an der Oberfläche bleibt, allmählich jedoch zum festen Klumpen wird und dann zu Boden sinkt. Beim Erkalten krystallisirte das β -Naphtol in weissen, glänzenden Blättchen aus. (Schmp. 121° C.)

War viel Naphtol ausgeschieden, so erhitzte ich die ätherische Naphtol-Eisenchloridlösung weiter unter Rückfluss, andernfalls wurde der Aether abdestillirt, wobei mit den letzten Partien eine beträchtliche Menge Salzsäure entwich. Der Rückstand bildete eine chocoladenbraune, sandig pulverige Masse und besteht aus Dinaphtol, Eisenchlorid und Eisenchlorür. Ich übergoss die Masse mit Wasser (bedeutende Erwärmung), setzte dann Kreidepulver oder Baryumcarbonat hinzu, wodurch ein Aufschäumen (Kohlendioxyd) stattfand und Eisenoxydhydrat in braungelben Flocken sich ausschied. Dieses Metallhydrat veranlasst, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Baryum- oder Calciumverbindungen, dass schmierige Substanzen, welche sonst beim weitem Verfahren gelöst würden, nun zurückbleiben. Hierauf fügte ich zur Reaktionsmasse überschüssige Natronlauge und erwärmte auf dem Wasserbade, wobei das Dinaphtol in Lösung ging. Die filtrirte, weinroth gefärbte Flüssigkeit versetzte ich nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure; alsdann schied sich das Dinaphtol in grauweissen Flocken aus. Das Ausziehen mit Lauge wurde so oft wiederholt, als diese noch etwas aufnahm, beziehungsweise in einer Probe durch Mineralsäuren ein Niederschlag entstand. Das ausgeschiedene und vollständig ausgewaschene Dinaphtol kochte ich entweder mit vielem Wasser aus, oder ich behandelte dasselbe, nach vorherigem Trocknen auf dem Wasserbade, mit vielem siedenden Ligroin und entfernte so noch allfällig vorhandenes Naphtol, im ersten Falle durch Wasser, im zweiten durch Ligroin. Allerdings ist die Beseitigung nicht ganz vollständig. — Schliesslich löste ich das β -Dinaphtol in kochendem Benzol. Aus der braunen Lösung setzten sich beim Erkalten kleine, gelblichweisse Nadeln bis Prismen ab, Schmp. 216° C. Dieselben krystallisirte ich einige Mal aus heissem Benzol um. Ich erhielt so das Dinaphtol in weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 218° C. (corrigirt) schmolzen.

Die Ausbeute betrug 60 pCt. der theoretischen Menge. So erhielt ich z. B. aus 200 g β -Naphtol 120 g reines β -Dinaphtol, und ein anderes Mal aus 100 g β -Naphtol 63 g reines β -Dinaphtol.

Ehe ich zu dem eben besprochenen Verfahren kam, stellte ich das Dinaphtol wenigstens zum Theil in anderer Weise dar.

Der dunkle, sandig pulverige Aetherrückstand (siehe oben) wurde zunächst durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure von den Eisen-

salzen befreit. Das Dinaphtol blieb dann als dunkelbraune, etwas zähe Masse zurück; aus dieser zog ich das unveränderte β -Naphtol mit viel heissem Ligroin aus. Das rohe Dinaphtol wurde hierauf aus siedendem Benzol krystallisirt, woraus es sich beim Erkalten in dunkeln Nadeln absetzte (Schmp. unter 210° C.), denen noch viel Schmiere anhaftete. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Benzol bekam ich den reinen Körper.

Bei anderen Versuchen löste ich das rohe, aber von den Eisensalzen und unverändertem Naphtol schon befreite β -Dinaphtol in vielem Alkohol, verdünnte die dunkel gefärbte Lösung mit Wasser auf das 2—3fache Volumen und kochte sie während einiger Stunden mit Thierkohle. Die filtrirte Flüssigkeit war weingelb und klar. Aus derselben schied sich das Dinaphtol nach dem Einengen in weissen, glasglänzenden Nadeln aus (Schmp. 214° C.), welche durch Umkrystallisiren aus Benzol vollends rein erhalten wurden.

Wiederum andere Male behandelte ich das β -Dinaphtol, nachdem die Eisensalze und das uncondensirte Naphtol entfernt worden waren, mit verdünnter Natronlauge und entfernte aus der trüben Lösung einen Theil der Schmieren durch partielle Fällung mit Salmiak. Der Salmiak schied zuerst schwarze, dann nach und nach immer hellere, zuletzt hellgraue Flocken ab. Aus der so vorbereiteten Lösung fällte ich das β -Dinaphtol mit Salzsäure. Dasselbe war nach dem Trocknen ziemlich dunkel gefärbt, auch krystallisirte es aus heissem Benzol in braunen Nadeln, denen immer noch etwas Schmiere anhaftete. Die Krystalle löste ich in Aether, kochte die Lösung, behufs Entfärbung, mit Thierkohle oder fällte sie partiell mit Ligroin, wobei zuerst dunkle, hierauf immer mehr helle und zuletzt nahezu weisse Substanz sich ausschied. Das Filtrat vom Niederschlag wurde abdestillirt und aus dem Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol reines Dinaphtol erhalten.

Auf noch andere Abänderungen des Verfahrens bei der Darstellung von reinem β -Dinaphtol trete ich nicht näher ein.

Das reine β -Dinaphtol krystallisirt aus Alkohol in langen, flachen, weissen, glasglänzenden Nadeln, aus verdünnten Lösungen in Benzol in mehr prismatischen Nadeln, dagegen aus heiss gesättigten, concentrirten Lösungen in rundlichen, weissen Blättchen. Der Schmelzpunkt lag bei 216° , corrigirt 218° C., wie Dianin ihn angiebt.

Eine Elementaranalyse lieferte Zahlen, welche auf die Formel



	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	83.73	83.91 pCt.
Wasserstoff	5.14	4.89 »

Destillation von β -Dinaphtol.

Dia nin theilt mit, β -Dinaphtol zerfalle beim Destilliren in Naphtol.

Diese Metamorphose, bei welcher zwei durch Kohlenstoffbindung an einander geknüpfte Naphtolreste getrennt werden, muss überraschen, wesshalb ich ebenfalls einige Destillationsversuche vornahm.

Mehrere Gramm reines Dinaphtol wurden in einer kleinen Retorte erhitzt. Das Dinaphtol schmolz zu einer klaren, leicht braungelben Flüssigkeit, die beim stärkeren Erhitzen dunkler und zuletzt schwarz wurde. Dann trat gefärbter Dampf auf, welcher im Halse des Retörtchens ein gelbes Oel bildete, das bald krystallinisch erstarrte. Rückständig blieb etwas Kohle.

Das Destillat kochte ich mit Wasser aus, in dem sich ein nicht unerheblicher Theil löste. Aus der filtrirten Lösung krystallisirten beim Erkalten kleine weisse Blättchen, die bei 121°C . schmolzen und auch sonst alle Eigenschaften des β -Naphtols zeigten. Die in Wasser unlösliche Substanz war Dinaphtol. Der Schmelzpunkt lag bei 214°C . (uncorrigirt).

Verschiedene Versuche verliefen im Ganzen in ähnlicher Weise. Doch ist zu bemerken, dass beim brusken Erhitzen des β -Dinaphtols mehr Kohle entsteht, auch mehr Naphtol erhalten wurde, sowie umgekehrt.

Unter solchen Verhältnissen war voranzusetzen, dass der Dampf aus β -Dinaphtol in der Nähe von dessen Siedepunkt im Wesentlichen das normale, dagegen bei höherer Temperatur ein bedeutend kleineres Volumgewicht zeigen würde.

Die Bestimmung der Dampfdichten wurde, nach V. Meyer's Gasverdrängungsmethode, im Bleibad und in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Einmal operirte ich bei relativ niedriger Temperatur, so dass die Substanz nur langsam in Dampf überging, andere zwei Male bei einer Temperatur, wo sie sehr rasch verdampfte. Die Dampfdichte stimmte im ersten Falle ganz überwiegend auf β -Dinaphtol, in den anderen Fällen auf das β -Naphtol.

Dampfdichte bei relativ niedriger Temperatur:

Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$
9.52	9.87 pCt.

Dampfdichten bei höherer Temperatur:

Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$
5.02 5.75	5.99 pCt.

Pikrinsäureverbindung des β -Dinaphtols.

Um das β -Dinaphtol weiter zu charakterisiren, stellte ich dessen Pikrinsäureverbindung dar.

Dinaphtol und Pikrinsäure wurden im Verhältniss von 1 zu 2 Molekülen in warm gesättigter, benzolischer Lösung zusammengebracht. Nach mehreren Stunden setzten sich gelblich weisse, spiessförmige Krystalle an, welche mehrmals umkrystallisirt fast weiss wurden. Sie schmolzen bei 174° C. (uncorr.), sind in Benzol leichter löslich wie Dinaphtol, lösen sich auch ziemlich leicht in Alkohol. Beim längeren Liegen an der Luft verändert sich diese Verbindung und färbt sich gelb.

Der Pikrinsäuregehalt der Verbindung (ermittelt unter Darstellung von Ammoniumpikrat) entsprach der Formel:



	Gefunden	Berechnet
Pikrinsäure	61.31	61.56 pCt.

Reduktion des β -Dinaphtols.

Es liess sich erwarten, dass aus dem β -Dinaphtol bei höherer Temperatur durch Zinkstaub ein Dinaphtyl entstehen würde.

Ich zerrieb das β -Dinaphtol mit dem fünffachen Gewicht an Zinkstaub, brachte das innige Gemisch in eine kleine Retorte, schüttete auf dasselbe noch die gleiche Menge Zinkstaub und erhitze langsam. Bald trat eine heftige Reaktion ein; aus der Mischung wurde gelblicher Dampf ausgestossen, welcher sich im Retortenhalse zu einem dunkeln Oel condensirte, das bald in eine röthlich gelbe, körnig krystallinische Masse überging. Diese wurde mit etwas Alkohol zerrieben und dann erhitzt. Rothe Substanz ging in Lösung, während ein noch gelb gefärbtes Pulver zurückblieb. Dasselbe löste sich leicht in warmem Benzol und schoss daraus in gelblichen Blättchen an, welche ich wiederholt aus Benzol umkrystallisirte und dabei heller aber nicht ganz farblos erhielt.

Die Blättchen bestehen, wie eine nähere Betrachtung ergiebt, aus verflachten und federbartartig an einander gereihten Nadeln. Sie sublimirten beim vorsichtigen Erhitzen unter Hervorgehen von nur noch spurenweise grüngelblich gefärbten, lockeren, nadeligen bis blätterigen Bildungen. Die Verbindung schmolz, ob sublimirt oder nicht sublimirt, bei 154° C.

Ihre Analysen stimmten auf die Formel eines Dinaphtyls, $C_{20}H_{14}$.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	94.53	94.63	94.49 pCt.
Wasserstoff	5.41	5.34	5.51 »

Das Dinaphtyl löste sich leicht in Benzol und Aether, schwieriger dagegen in Alkohol.

Aus den Eigenschaften des Reduktionsproduktes vom β -Dinaphtol wird zweifellos, dass in demselben speciell das α -Dinaphtyl (Schmelzpunkt 154° C.) vorliegt.

Das β -Dinaphtol selbst lässt sich hiernach auch bezeichnen als ein dihydroxyliertes α -Dinaphtyl.

Pikrinsäureverbindung des α -Dinaphtyls.

Diese Verbindung scheint noch nicht bekannt zu sein.

Werden α -Dinaphtyl und Pikrinsäure in warmer Benzollösung (Verhältniss 1 zu 2 Molekül) vermischt, so scheidet sich ein nadelig krystallinischer Körper aus. Derselbe wurde wiederholt aus Benzol umkrystallisirt und bildete alsdann rothbraune, nur wenig glänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 145° C. An der Luft zersetzt sich diese Verbindung; sie wird gelb.

Der Pikrinsäuregehalt derselben entsprach der Formel:



	Gefunden	Berechnet
Pikrinsäure	64.31	64.33 pCt.

β -Dinaphtylenoxyd.

Eine solche Verbindung erwähnt zuerst Dianin¹⁾, welcher sie aus dem β -Naphtol durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt und in neuerer Zeit²⁾ ausführlicher beschrieben hat. — Dieselbe bildet farblose, nur schwach fluorescirende Nadeln vom Schmelzpunkt 154° C.

Als die letzte Publikation erschien, waren die in Folgendem mitgetheilten Versuche schon ausgeführt.

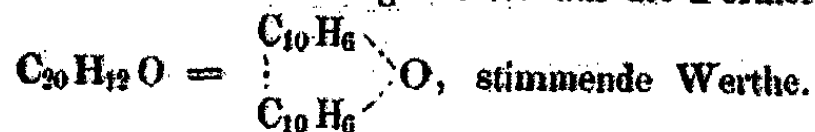
Ich erhitzte eine innige Mischung von 1 Theil β -Dinaphtol und 4 Theilen Chlorzink 6—8 Stunden auf circa 270° C. Die Versuchsröhren enthielten eine gleichartige, schwarzbraune, krystallinische Substanz. Sie wurde durch verdünnte Salzsäure von den Zinkverbindungen, durch verdünnte Natronlauge von noch unverändertem Dinaphtol befreit, dessen Menge mitunter beträchtlich war. Der gelbbraune, harte Rückstand liess sich destilliren. Dabei ergab sich eine graugelbe, grünstichige Masse. Ich habe dieselbe in heissem Benzol gelöst. Auf Zusatz von Weingeist krystallisirten aus der rothgelben, stark fluorescirenden Lösung gelbe, atlasglänzende Blättchen so reichlich, dass bald ein Magma entstand. Eine vollständige Entfärbung der Krystalle ist mir nicht gelungen. Durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln, dann wiederholtes Sublimiren bekam ich schliesslich nur

¹⁾ Diese Berichte VIII, 166.

²⁾ Diese Berichte XV, 1189.

noch schwach gelbliche, flache Nadeln mit grünlicher Fluorescenz. Sie schmolzen bei 157° C.

Eine Verbrennung lieferte auf die Formel eines Dinaphtylenoxyds,



	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . .	89.45	89.55 pCt.
Wasserstoff . .	4.59	4.48 »

Auch stimmte zu der obigen Formel die Dampfdichte der Verbindung.

	Gefunden	Berechnet
	9.17 8.92	9.26 pCt.

Das β -Dinaphtylenoxyd aus β -Dinaphtol löst sich reichlich in Benzol, Aether, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, nur wenig in Holzgeist und Weingeist. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter rother Farbe aufgenommen, welche allmählich in's Braune übergeht.

Pikrinsäureverbindung des Dinaphtylenoxyds.

Vermischt man β -Dinaphtylenoxyd und Pikrinsäure (1 Molekül zu 2 Moleküle) in heisser, benzolischer Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit tief weinroth. Beim Erkalten setzen sich glänzende Nadelchen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt und hierbei, wenn die Ausscheidung langsam stattfand, hübsch büschelförmig gruppirte erhalten wurden. Die Verbindung ist in heissem Benzol reichlich löslich, in kaltem dagegen schwer. Sie schmilzt bei 135° C. und wird beim Liegen an der Luft bald gelb.

Die Pikrinsäurebestimmung führte zur Formel:



	Gefunden	Berechnet
Pikrinsäure . .	63.32	63.08 pCt.

Das hier besprochene Dinaphtylenoxyd erinnert in mancher Beziehung an eine Verbindung, welche von Knecht und Unzeitig¹⁾ aus β -Naphtol durch Destillation mit Bleioxyd, von Merz und Weith²⁾ durch Kochen des β -Naphtols bei Luftzutritt erhalten worden ist.

Das letztere Oxyd krystallisirt in silberglänzenden Blättchen. Seinen Schmelzpunkt fand ich, wie Merz und Weith, bei 161° C., denjenigen der Pikrinsäureverbindung ebenfalls bei 171° C. — Wie früher mitgetheilt, schmilzt das aus β -Dinaphtol dargestellte Dinaphtylen-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1724.

²⁾ Diese Berichte XIV, 200.

oxyd bei 157° C., sein Pikrat bei 185° C. Auch verhalten sich die beiden Oxyde zu concentrirter Schwefelsäure in ganz abweichender Weise. Bloss das direkte Derivat des β -Naphthols giebt mit dieser Säure eine Reihe von charakteristischen Farbenerscheinungen.

Hiernach muss wohl angenommen werden, dass die zwei β -Naphthylenoxyde verschiedenen Ursprungs nicht identisch, sondern gegen alle Erwartung, nur isomer sind.

Das β -Dinaphtol wird durch Chlorzinkammoniak und durch Chlorzinkanilin weit schwieriger angegriffen, wie die beiden einfachen Naphtole. — Auch bei 270—330° C. erfolgte die Reaktion nur langsam. Sie lieferte bei Anwendung der ersten Chlorzinkverbindung ein sekundäres, bei Anwendung der zweiten ein tertiäres Amin.

β -Dinaphtol und Chlorzinkammoniak.

Ein Gewichtstheil Dinaphtol wurde mit vier Gewichtstheilen Chlorzinkammoniak (Theorie erfordert circa 3 Gewichtstheile Dinaphtol und 2 Gewichtstheile Chlorzinkammoniak) fein zerrieben und im zugeschmolzenen Rohr auf 320—330° C. während circa 60 Stunden erhitzt. — Nach dem Erkalten besteht der Inhalt der Röhre aus einer honiggelben, glasartigen, unteren und einer dunklen, compacten, oberen Schicht. Erstere wird hauptsächlich von Zinkverbindungen, die letztere von organischer Substanz gebildet. Ich digerirte den Röhreninhalt zunächst mit verdünnter Salzsäure, um alles Zink zu entfernen. Ein organisches Amin wird nicht ausgezogen, denn auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak löste sich der zuerst entstandene Niederschlag wieder vollständig auf. Als Rückstand bleibt die Substanz der oberen Schicht. Dieselbe behandelte ich mehrmals mit verdünnter Natronlauge, um das noch unveränderte Dinaphtol zu entfernen; die Menge desselben ist jedoch selten gross. — Das Reaktionsprodukt bildete alsdann eine schwarzbraune, grobpulverige Masse. Sie wurde, nach vorherigem Trocknen, mit Ligroin enthaltendem Aether digerirt, in dem sich bis auf geringe Mengen eines schwarzen Körpers Alles löste. Die Lösung bildete eine gelbrothe, klare Flüssigkeit mit blauer Fluorescenz. Ich kochte dieselbe, um sie zu entfärben, mit etwas Thierkohle; dabei verschwand jedoch nur die fluorescirende Substanz, die Flüssigkeit blieb gelb. Hierauf destillirte ich den Aether ab und bekam einen stickstoffhaltigen Körper als gelblich weisse, körnig krystallinische Masse mit etwas gelbem Oel durchsetzt. Ich löste dieselbe in heissem Benzol auf, versetzte die Lösung mit Ligroin bis zum Eintritt einer bleibenden schwachen Trübung; allmählich bildeten sich Krystalle. Dieselben waren keilförmige, braune, durchsichtige Gestalten und erschienen büschelförmig gruppirt. In der davon abgegossenen Mutter-

lange befand sich eine beträchtliche Menge gelbes Oel, welches alle weitere Krystallisation verhinderte. Der Schmelzpunkt der Verbindung war bei 154° C. Einige Elementaranalysen ergaben keine Werthe, aus denen eine plausible Formel sich hätte ableiten lassen. — Ich löste das Präparat deesshalb in warmem Aether und versetzte die Lösung mit viel Weingeist, worauf allmählich lange, spiessförmige, grauweisse, glänzende Nadeln sich ausschieden. Nach wiederholtem Umkrystallisiren auf gleiche Weise bekam ich die Verbindung in weissen Nadeln. Dieselben schmolzen bei 157° corr. 159° C. Auf hohe Temperatur erhitzt, zersetzt sich der Körper.

Seine Analysen führten zur Formel $C_{20}H_{13}N$, welche einem Dinaphtylenamin, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} NH$, entsprechen würde. Möglicher Weise allerdings sind die Formeln zu verdoppeln, also gleich $C_{40}H_{26}N_2$ und $HN \begin{matrix} C_{20}H_{12} \\ | \\ C_{20}H_{12} \end{matrix} NH$ zu setzen.

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff . . .	89.59	90.01	89.99	89.89 pCt.
Wasserstoff . . .	5.15	4.84	4.95	4.87 „
Stickstoff . . .	4.98	—	—	5.24 „

Das Dinaphtylenamin (wie es vor der Hand heissen mag), löst sich reichlich in Aether, Benzol, Aceton, krystallisirt aber aus diesen Lösungsmitteln allein nicht, dagegen aus Aether-Alkohol, Benzol-Ligroin und Aceton-Ligroin; aus letzterem Lösungsmittel erhält man es in weissen, glasglänzenden, rhombischen Blättchen. Von verdünnten Säuren wird das Amin nicht gelöst; Salze liessen sich nicht darstellen. Durch Chlorwasserstoff wurde die Lösung in Benzol nicht gefüllt, auch enthielt der Verdampfungsrückstand kein Chlor. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper unter blutrother Farbe; kalte concentrirte Salpetersäure färbt ihn braun, warme Säure aber schwarz ohne ihn zu lösen. Durch Chloracetyl wird er unter Entwicklung von Chlorwasserstoff angegriffen.

Pikrinsäureverbindung des Dinaphtylenamins.

Das Amin wurde in heisser, benzolischer Lösung mit Pikrinsäure vermischt. Beim Erkalten der dunklen Flüssigkeit schossen kleine schwarze, nadelige Bildungen an, welche sich sehr häuften, so dass schliesslich ein dicker Brei entstand. Ich krystallisirte die Verbindung noch einige Male aus kochendem Benzol um und erhielt sie so in hübschen, schwarzen Nadelchen mit schönem, violettblauem Glanze. Der Schmelzpunkt lag bei 217° C. (corr. 219° C.). An der Luft sind die Krystalle ziemlich beständig.

Der Pikrinsäuregehalt des Präparats entsprach der Formel:



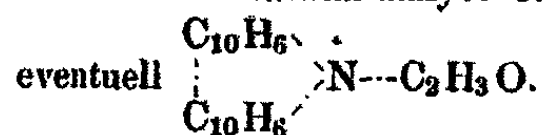
	Gefunden	Berechnet
Pikrinsäure . .	46.50	46.17 pCt.

Acetyliertes Dinaphtylenamin.

Um diese Verbindung darzustellen, brachte ich das Amin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid sowie wasserfreiem Natriumacetat in ein Kölbchen und erhitzte einige Zeit auf 130° C.

Beim Erkalten der Mischung schied sich die Acetylverbindung als grauweiße, krystallinische Masse aus. Diese wurde zerrieben, ausgewaschen, hierauf in warmem Aether gelöst und Alkohol zugefügt. Aus der erkaltenden Lösung setzten sich feine, grauweiße Nadeln ab, welche ich durch wiederholtes Umkrystallisiren weiss bekam. Die Krystalle besitzen einen hübschen Atlasglanz, sind sehr reichlich löslich in Aether, schwieriger dagegen in Alkohol. Den Schmelzpunkt fand ich bei 144° (uncorr.).

Eine Elementaranalyse stimmte auf die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{NO}$, d. i.



	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . .	85.39	85.44 pCt.
Wasserstoff . .	5.09	4.85 "

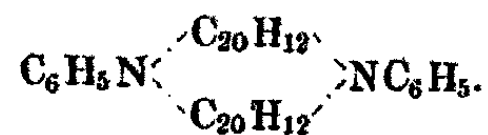
Chlorzinkanilin und β -Dinaphtol.

Ich habe eine innige Mischung von 1 Theil β -Dinaphtol und 4 Theilen Chlorzinkanilin unter Verschluss 10—20 Stunden auf 280—330° C. erhitzt. Der Röhreninhalt bestand nun aus einer gleichmässigen, dunkelgrauen Masse von krystallinisch blätteriger oder krystallinisch nadliger Struktur. Erstere Struktur trat namentlich ein, wenn höher wie 300°, letztere, wenn nicht so hoch erhitzt wurde. Druck enthielten die Röhren wenig oder gar keinen.

Ich erwärmte die Masse mit verdünnter Salzsäure, wodurch das Chlorzink und Chlorzinkanilin in Lösung gingen. Die grün gefärbte Flüssigkeit enthielt bisweilen geringe Mengen einer dunkelbraunen, schmierigen Substanz, welche sich in überschüssigem Ammoniak nicht löste. Nach Entfernung der Zinkverbindungen kochte ich den dunklen Rückstand, um ihm noch unverändertes Dinaphtol zu entziehen, mit verdünnter Natronlauge. Doch fanden sich meistens nur geringe Mengen vor. Die ungelöste Masse war während des Erhitzens zähflüssig, erstarrte aber beim Erkalten vollständig. Ich behandelte sie mit warmem Aether, wobei, bis auf etwas schwarzes Pulver, Alles in

Lösung ging. Diese war dunkel gefärbt. Ich versetzte die Lösung mit mehr und mehr Ligroin, wodurch jeweilen eine Trübung entstand, welche beim tüchtigen Schütteln dunkelbraune Flocken lieferte. Als die Trübung eine weisse Farbe annahm, wurde filtrirt. Das Filtrat, eine klare, rüthlichgelb gefärbte, blau fluorescirende Flüssigkeit, versuchte ich durch anhaltendes Kochen mit Thierkohle zu entfärben; die Fluorescenz verschwand, nicht die gelbe Farbe. Ich destillirte nun ab und erhielt eine gelblich krystallinische Masse, die von einem ganz dickflüssigen Oel durchsetzt war, welches vollends zu entfernen nur beim Arbeiten mit grösseren Mengen gelingt. Die ganze Masse löste ich in Aceton. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich gelbweisse Prismen einzeln aus, die später zu einem festen Kuchen verwachsen, in dem die einzelne Krystallform nicht mehr erkannt wurde. Die darüber befindliche Flüssigkeit, welche viel Oel enthielt, goss ich ab. Den krystallinischen Körper löste ich wieder in Aceton, aus dem er beim Stehen wie früher nur heller gefärbt anschoss. Das Umkrystallisiren wurde so oft wiederholt, bis die Lösung beinahe farblos war. Alsdann löste ich die Krystalle in heissem Benzol und setzte Alkohol hinzu. Beim Erkalten schied sich das Amin in schwach gelben, aber lebhaft diamantglänzenden Prismen aus. Aus Aether-Alkohol bekam ich die Verbindung in weissen Nadelchen, warzenförmige Gruppen bildend, welche untereinander zu einer Kruste verwachsen waren. Auf 144° C. erhitzt, wurde die Substanz flüssig; sie erstarrte glasartig und schmolz dann weit niedriger, schon bei 80° C.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse führen zum Ausdruck $C_{26}H_{17}N$, d. i. die Formel eines Dinaphtylenphenylamins, $\begin{array}{c} C_{10}H_6 \\ | \\ C_6H_5N \\ | \\ C_{10}H_6 \end{array} NC_6H_5$. Möglicher Weise entsprechen aber erst die verdoppelten Formeln dem wirklichen Sachverhältniss, also $C_{52}H_{34}N_2$, das ist:



	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff .	90.90	90.74	90.79	90.96 pCt.
Wasserstoff .	5.18	5.09	5.06	4.96 »
Stickstoff .	4.22	—	—	4.08 »

Das Dinaphtylenphenylamin ist reichlich löslich in Benzol und Aether, mässig löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, aber nicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Amin unter violetter Farbe, von concentrirter, warmer Salpetersäure unter gelber Farbe aufgenommen. Mit Eisenchlorid gekocht, entsteht eine Rothfärbung. Beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und

Chlorzink entwich Chlorwasserstoff und entwickelte sich eine cyanblaue Färbung, die später nach und nach ins Grüne umschlug.

Durch Chloracetyl wird die Verbindung nicht angegriffen, was ihrer Auffassung als tertiäres Amin entspricht.

Pikrinsäureverbindung des Dinaphtylenphenylamins.

Das Amin und die Pikrinsäure wurden in heissem Benzol gelöst und im Verhältniss von 1:2 Molekülen zusammengebracht. Aus der sofort weinroth gewordenen Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten kleine rothbraune Nadeln ab und in kurzer Zeit waren Wandungen und Boden des Gefässes damit bedeckt. Ich reinigte diese Substanz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol. Sie bildete noch immer rothbraune, aber nun lebhaft glänzende Nadelchen. An der Luft veränderte sie sich nur wenig. Ihr Schmelzpunkt ist 169° C. (uncorr.).

Der Gehalt der Verbindung an Pikrinsäure stimmte auf die Formel:
 $[C_{16}H_{17}N + 2C_6H_3(NO_2)_3OH]$.

	Gefunden	Berechnet
Pikrinsäure	57.42	56.96 pCt.

Beiläufig sei hier erwähnt, dass die Einwirkung von Chlorzinkanilin auf Dinaphtol bei etwa 360° C. anders verlief wie bei weniger hoher Temperatur. Ich erhielt neben viel schmieriger Substanz einen Körper, der in kleinen, weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirte, die beim Erhitzen auf 320° C. blau wurden ohne zu schmelzen.

Oxydation des β -Dinaphtols.

Durch Behandeln von β -Dinaphtol in verdünnter alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat erhielt ich nicht, wie a priori zu erwarten, Phtalsäure oder eine Diphtalsäure, sondern es entstand ein saurer Körper, dem nach Elementaranalyse und Analyse seiner Salze die Formel $C_{18}H_{12}O_4$ zukommt und über welchen ich später Näheres mitzutheilen beabsichtige.

Zusammenfassung.

β -Naphtol und Eisenchlorid reagiren in ätherischer Lösung beim Erwärmen unter reichlicher Bildung von β -Dinaphtol, dessen Isolirung keine besondere Schwierigkeit bietet. Die Ausbeute betrug 60 und mehr Procent vom Gewicht des angewandten Naphtols.

Das β -Dinaphtol destillirt, wie schon Dianin angiebt, nicht unverändert über; ein Theil verwandelt sich in β -Naphtol und zwar umso mehr, je stürmischer erhitzt wird.

Durch erhitzten Zinkstaub wird das β -Dinaphtol reducirt unter Bildung von viel α -Dinaphtyl. Das β -Dinaphtol ist hiernach zu bezeichnen als ein dihydroxyirtes α -Dinaphtyl.

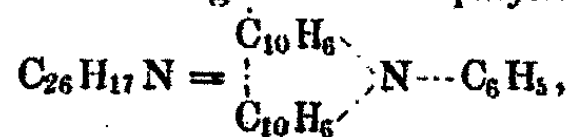
Durch Erhitzen mit Chlorzink geht das β -Dinaphtol in eine Verbindung über, welcher, nach Analyse und Dampfdichte, die Formel



Dieser Körper hat viele Ähnlichkeit mit dem direkt aus β -Naphtol erhaltenen Dinaphtylenoxyd, ist aber doch nur isomer damit. Die beiden β -Dinaphtylenoxyde differiren in den Schmelzpunkten (157 und 161°) und mehr noch gilt dies für ihre Pikrinsäureverbindungen (171 und 135°). Auch ist das Verhalten der Oxyde zu concentrirter Schwefelsäure verschieden.

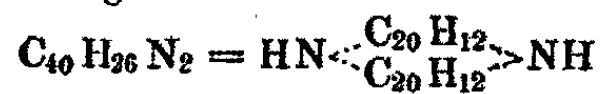
Dem Chlorzinkammoniak und Chlorzinkanilin gegenüber verhält sich das β -Dinaphtol um vieles indifferent wie das α - und β -Naphtol. Doch wird es bei hoher Temperatur durch die erste Chlorzink-

verbindung in ein Dinaphtylenamin, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N} = \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{array} > \text{NH}$, durch die zweite Chlorzinkverbindung in ein Dinaphtylenphenylamin,

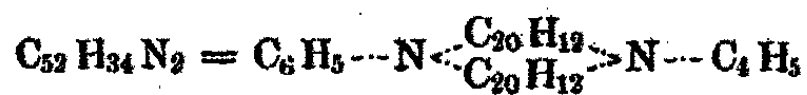


übergeführt.

Möglicherweise indessen sind die Formeln zu vervielfachen — etwa zu verdoppeln — also gleich:



und



zu setzen.

Das Dinaphtylenamin und ebenso das Dinaphtylenphenylamin krystallisiren leicht; sie zersetzen sich beim Erhitzen ohne zu destilliren. — Durch Chloracetyl bleibt das phenylirte Amin unverändert, das andere Amin wird angegriffen.

Sein Acetylderivat, $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{array} > \text{NC}_2\text{H}_3\text{O}$, ist leicht rein und in guten

Krystallen zu erhalten.

Weiter sind die wohl charakterisirten und wenig löslichen Pikrate der Amine dargestellt worden, nämlich:



Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

440. E. von Gerichten u. Hugo Schrötter: Ueber Morphin.

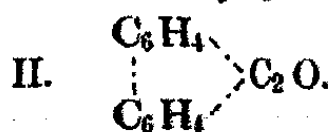
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. August.)

Vor Kurzem ¹⁾ haben wir zwei stickstofffreie Spaltungsprodukte des Codeïns (Morphinmonomethyläthers) respective des Monobromderivats des letzteren von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_2$ und $C_{15}H_9BrO_2$ beschrieben, die durch Anwendung der Hofmann'schen Reaktion erhalten wurden. Unsere weiteren Versuche bezweckten die Aufklärung der Constitution dieser Körper.

Bei der Unlöslichkeit obiger Spaltungsprodukte in verdünnten Alkalien lag die Vermuthung nahe, dass in ihnen das Methoxyl des Codeïns noch enthalten sei. Leider gelang es nicht, aus dem Körper $C_{15}H_{10}O_2$ beim Erhitzen mit Salzsäure auf höhere Temperatur in glatter Weise Methyl abzuspalten, da derselbe grösstentheils dabei verharzt. Dagegen konnte auf indirektem Wege mit aller Sicherheit der Beweis für die Gegenwart von Methoxyl in obigen Körpern geliefert werden. Unterwirft man nämlich das nächst höhere Homologe des Codeïns, den Morphinmonoäthyläther (Codäthylin, Grimaux) der Hofmann'schen Reaktion, so erhält man einen Körper $C_{16}H_{12}O_2$, homolog zu obigem Spaltungsprodukte $C_{15}H_{10}O_2$ des Codeïns. Da beide Homologe bei der Zinkstaubreaktion in äusserst glatter Weise Phenanthren liefern, ist es zulässig, dieselben zumal bei ihrem geringen Wasserstoffgehalte als Phenanthrenderivate aufzufassen. Ihre Beziehung zu den Morphinkörpern und zum Phenanthren verdeutlicht umstehende Zusammenstellung (Seite 2180).

Das hypothetische Zwischenprodukt $C_{14}H_8O$ ist höchst wahrscheinlich ein Phenanthren, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Sauerstoff ersetzt sind. Für einen derartigen Körper sind aber nur folgende zwei Formeln annehmbar:



In beiden Fällen ist das Sauerstoffatom ein Brückensauerstoff, an zwei Kohlenstoffatomen haftend, wahrscheinlich dasselbe, das im Morphin neben zwei Hydroxylsauerstoffatomen enthalten ist ²⁾. Gegen

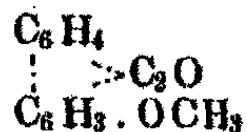
¹⁾ Diese Berichte XV, 1484.

²⁾ Beckett u. Wright, J. of the chem. Soc. [2] 13, 23. v. Gerichten, Ann. Chem. Pharm. 210, 105.

Namen der Alkaloide	Formel	Stickstofffreie Spaltungskörper	Zwischenprodukt zwischen Spaltungskörper und Phenanthren	Phenanthren
Morphin	$C_{17}H_{17}NO \begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix}$	$C_{14}H_7O.OH^1)$	$C_{14}H_9O^1)$	$C_{14}H_{10}$
Morphinmonomethyläther	$C_{17}H_{17}NO \begin{Bmatrix} OH \\ OCH_3 \end{Bmatrix}$	$C_{14}H_7O.OCH_3$ Schmp. 65°		
Codein		$C_{14}H_6BrO.OCH_3$ Schmp. 121—122°		
Bromcodein	$C_{17}H_{16}BrNO \begin{Bmatrix} OH \\ OCH_3 \end{Bmatrix}$	$C_{14}H_7O.OCH_2H_5$ Schmp. 59°		
Morphinmonomethyläther	$C_{17}H_{17}NO \begin{Bmatrix} OH \\ OCH_2H_5 \end{Bmatrix}$		.	
Codäthylin				

¹⁾ Die beiden Körper $C_{14}H_7O.OH$ und $C_{14}H_6O$ sind noch nicht dargestellt.

Formel I spricht die leichte Reducirbarkeit dieser Körper durch Zinkstaub, da bekanntlich das Diphenyloxyd durch Zinkstaub in der Glühhitze nicht reducirt wird. Ich halte deshalb die zweite für die richtige. Dem Spaltungskörper aus Codein würde alsdann folgende Constitution:



zugeschrieben werden müssen.

Spaltungskörper $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$ aus Codäthylin.

Das Jodäthylat des Codäthylins entsteht leicht beim Kochen von Morphin (1 Molekül) mit Natronhydrat (1 Molekül) und Jodäthyl (2 Moleküle) in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler. Es scheidet sich nach dem Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser in langen, atlasglänzenden Nadeln aus, die in warmem Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich sind. Nach der Entjodung mit Silberoxyd scheidet die farblose, klare Lösung der entsprechenden Ammoniumbase beim Concentriren auf dem Wasserbade allmählich eine tertiäre Base als braungefärbtes Oel aus. Dieselbe ist ohne Zweifel Aethocodäthylin. Sie wurde mit Aether ausgezogen und der Aetherrückstand mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung (zur Mässigung der sonst sehr heftigen Reaktion) in der Wärme behandelt. Hat man keinen zu grossen Ueberschuss von Alkohol angewandt, so erstarrt während der Reaktion die Flüssigkeit allmählich zu einer weissen Krystallmasse. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so sternförmig vereinigte Nadeln oder derbe Prismen des Jodids einer Ammoniumbase. Eine Jodbestimmung mit einem durch längeres Liegen am Lichte etwas gelb gefärbten Präparate ergab:

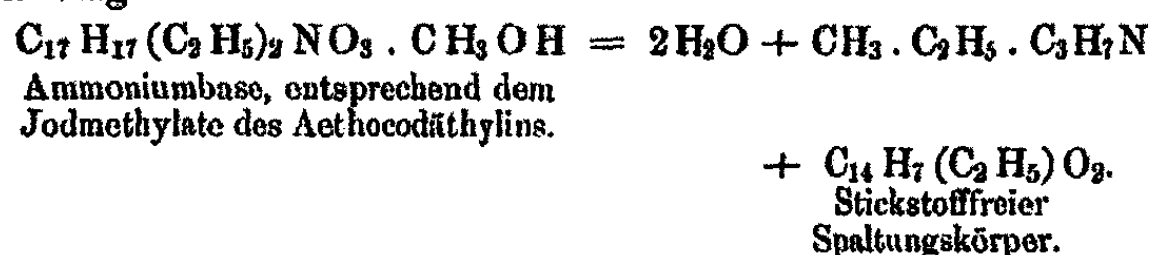
Gefunden	Verlangt für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{J}$
J 25.8	26.4 pCt.

Dieses Jodmethylat des Aethocodäthylins wurde in wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelt und das Filtrat vom Jodsilber auf dem Wasserbade eingeeengt; dabei entwickeln sich trimethylaminartig riechende Dämpfe. Nach mehrtägigem Digeriren des braun gefärbten, öligen Rückstandes auf dem Wasserbade schieden sich nach dem Stehenlassen in der Kälte sternförmige Krystallmassen des stickstofffreien Spaltungsproduktes ab. Zur Reindarstellung desselben wurde die braune Zersetzungsmasse mit Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Die braun gefärbte, ätherische Lösung wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) behandelt, wodurch der grösste Theil der Verunreinigungen entfernt wird. Die gelb gewordene, ätherische Lösung zeigt nun intensive, blaugrüne Fluorescenz. Nach dem Ver-

jagen des Aethers hinterbleibt ein hellbraunes Oel, das sehr rasch zu harten Krystalldrusen erstarrt. Nach Aufnehmen mit absolutem Alkohol, Aufkochen mit Thierkohle und Concentriren des Filtrates erhält man lange, stark glänzende, weisse Nadeln eines Körpers, der sich bei der Prüfung mit Kalium als stickstofffrei erwies. Seine Analyse ergab Zahlen, die zu der Formel $C_{16}H_{13}O_2$ passen.

	Gefunden		Verlangt
	I.	II.	für $C_{16}H_{13}O_2$
C	80.9	81.3	81.3 pCt.
H	5.0	4.7	5.0 „
O	—	—	14.7 „

Der Körper ist unlöslich in Wasser, in verdünnten Säuren oder Alkalien, dagegen löst er sich leicht in heissem Alkohol, in Aether und in Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 59° , geschmolzen zeigt er schwach grüne Fluorescenz; er ist fast ohne Zersetzung destillirbar. Er zeichnet sich vor dem entsprechenden Spaltungskörper des Codeins durch ein vorzügliches Krystallisationsvermögen aus. Seine Bildung erfolgt jedenfalls analog der Bildung des entsprechenden Körpers aus Codein unter Abscheidung von Methyläthylpropylamin nach der Gleichung:



Die Gegenwart von Aethoxyl konnte in diesem Spaltungskörper leicht nachgewiesen werden. Beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (berechnete Menge) im geschlossenen Rohre auf 120° erhält man eine intensiv nach Jodäthyl riechende Flüssigkeit, in der sich harzartige Massen abgeschieden haben. Letztere wurden mit Natronlauge digerirt, in der sie sich fast vollständig mit prachtvoll hellblauer Fluorescenz lösen. Säuren fällen daraus weisse Flocken, die mit Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des letzteren als amorphe, gelbe, harzartige Massen zurückbleiben. Durch Aufnehmen in wenig Aether und Füllen mit Ligroin, worin die harzartigen Produkte unlöslich sind und Verdunsten der Lösung erhält man schöne, weisse Nadeln, die sich leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten mit hellblauer Fluorescenz lösen. Leider war die Menge derselben zu einer weiteren Untersuchung völlig unzureichend. Denselben Körper erhält man in sehr geringer Menge beim Erhitzen obigen Spaltungsproduktes mit concentrirter Salzsäure auf 200° . In den Röhren zeigt sich beim Oeffnen Druck und es entweicht ein mit grüner Flamme brennendes Gas, Chloräthyl. Daneben hat sich in grösster Menge ein wie Glanzkohle aussehender, harziger Körper gebildet.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper $C_{16}H_{12}O_2$ in der Kälte leicht mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz. Wasser fällt ihn daraus unverändert wieder aus. Beim Erwärmen der Schwefelsäurelösung aber geht die grüne Fluorescenz in eine tiefblaue über. Wasser giebt nun keine Fällung mehr.

Beim Eintragen in kalte, rauchende Salpetersäure löst er sich auf. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Nitrokörper in gelben Flocken aus, leicht löslich in Aether. Beim Verdunsten des letzteren bleibt er krystallinisch zurück.

Chromsäure in Eisessig oder gewöhnliche Chromsäuremischung verändert den Spaltungskörper rasch; man erhält rothbraune, stark chromhaltige, harte Massen, denen Alkali einen durch Säuren in gelben Flocken fällbaren Körper entzieht. Derselbe ist schwer zu reinigen und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub in der Glühhitze behandelt, liefert der Spaltungskörper ein gelbes Destillat, das sofort zu einem harten Krystallkuchen vom Aussehen und Geruch des Phenanthrens erstarrte. Dasselbe bildet sich in sehr glatter Weise in grösster Menge bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Roh schmolz es bei ungefähr 72° , nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt des Phenanthrens (gef. 99°). Mit Chromsäuremischung liefert es reichlich Diphensäure. Das Destillationsprodukt ist demnach ohne Zweifel identisch mit Phenanthren.

441. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

[VIII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. August.)

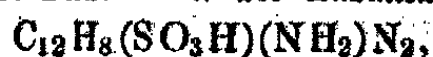
Ueber die Einwirkung von Diazosulfosäure auf primäre aromatische Amidoverbindungen.

Obwohl ich das Studium des vorliegenden Gegenstandes schon im Jahre 1875 begonnen habe, so bin ich doch in Folge der häufigen und oft lange andauernden Unterbrechungen, welche dasselbe erfahren hat, erst jetzt im Stande meine dabei gewonnenen Resultate in einer einigermaassen abgerundeten Form veröffentlichen zu können. Ich beabsichtige dieses in zwei besonderen Mittheilungen zu thun, von denen die vorliegende nur die Beschreibungen derjenigen Reaktionen umfasst, welche bei der Einwirkung von Paraamidobenzolsulfosäure auf verschiedene primäre Amidoverbindungen stattfinden, wogegen ich in einer

alsbald nachfolgenden Mittheilung das Verhalten mehrerer anderer Diazosulfosäuren, wie z. B. der Paradiazophenolsulfosäure und der Diazonaphtalinsulfosäure, gegen dieselben Amidoverbindungen berücksichtigen werde.

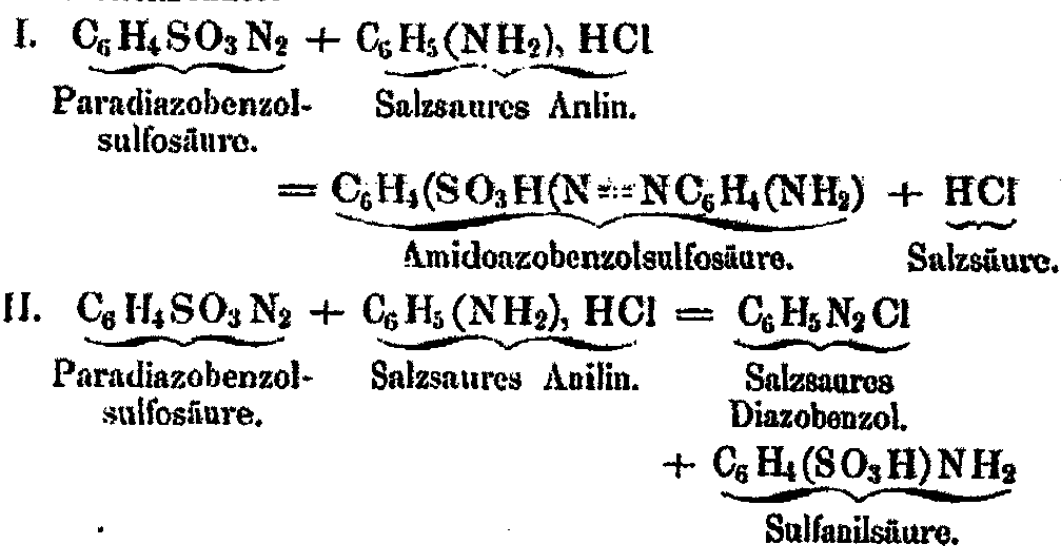
Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf Anilin.

Am einfachsten gestaltet sich diese Reaktion, wenn die Paradiazobenzolsulfosäure mit salzsaurem Anilin in Berührung gebracht wird und zwar so, dass gleiche Moleküle dieser Körper in wässriger Lösung mit einander vermischt und die Mischung dann ungefähr 24 Stunden sich selbst überlassen wird. Nach dem Verlaufe dieser Zeit kann man sich leicht überzeugen, dass die ursprünglichen Verbindungen verschwunden und dass an deren Stelle drei andere getreten sind, nämlich eine neue Säure von der Zusammensetzung



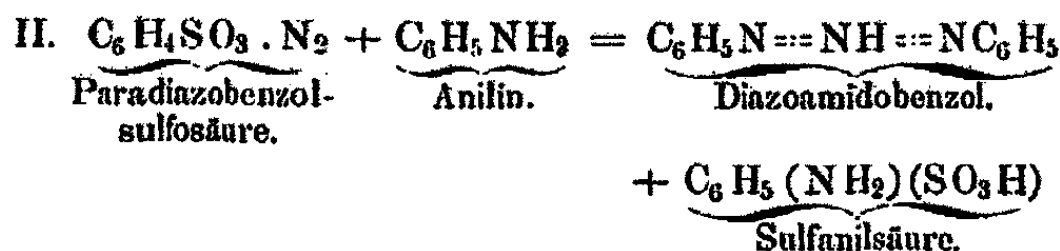
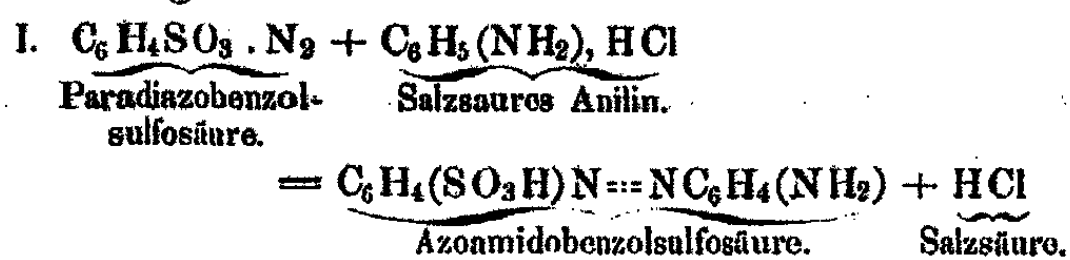
welche ich Azoamidobenzolsulfosäure nennen möchte, salzsaures Diazobenzol und Sulfanilsäure: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$. Ueber die Azoamidobenzolsulfosäure, die sich infolge ihrer Unlöslichkeit in Wasser als gelblich-weißer Niederschlag abscheidet, werde ich weiter unten genauere Angaben machen. Das salzsaure Diazobenzol und die Sulfanilsäure befinden sich in der davon abfiltrirten Flüssigkeit gelöst. Fügt man zu dieser letzteren eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure, so wird das Diazobenzol sofort in der bekannten Form seines Perbromids niedergeschlagen; wogegen es beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Kochen in bekannter Weise unter Stickgasentwicklung und Bildung von Phenol zersetzt wird. Die ebenfalls in der Flüssigkeit enthaltene Sulfanilsäure hinterbleibt beim Eindampfen auf dem Wasserbade und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Anwendung von Thierkohle leicht vollkommen rein erhalten werden.

Die folgenden Gleichungen, nach welchen sich bei der in Rede stehenden Einwirkung gleichzeitig zwei verschiedene Reaktionen vollziehen, geben von dem Auftreten der drei erwähnten Produkte hinreichend Rechenschaft:



Namentlich die letzte der beiden Umsetzungen, welche darin besteht, dass die Diazobenzolsulfosäure die Hälfte ihres Stickstoffs gegen drei Atome Wasserstoff des salzsauren Anilins austauscht, um sich selbst wieder in eine Amidoverbindung zurückzuverwandeln, scheint mir einige Beachtung zu verdienen.

Lässt man die Paradiazobenzolsulfosäure anstatt auf salzsaures Anilin auf die freie Base einwirken, so sind die auftretenden Erscheinungen von den vorher beschriebenen in einem Punkte verschieden, nämlich darin, dass an Stelle des salzsauren Diazobenzols, wie zu erwarten stand, eine äquivalente Menge Diazoamidobenzol gebildet wird. Es findet also in diesem Falle die Umsetzung nach den beiden folgenden Gleichungen statt:



Bei Zusatz von zwei Molekülen Anilin zu einem Molekül der in Wasser gelösten Diazobenzolsulfosäure färbt sich die Flüssigkeit sofort intensiv gelb, worauf sich alsbald das Diazoamidobenzol, gemengt mit Azoamidobenzolsulfosäure abzuschcheiden beginnt. Die Trennung dieser beiden Körper geschieht am besten auf die Weise, dass man dieselben nach beendigter Reaktion von der Mutterlauge, welche die gebildete Sulfanilsäure aufgelöst enthält, befreit, das Gemisch zwischen Fliesspapier trocknet und dann mit kaltem Aether behandelt, welcher letzterer die Azoamidobenzolsulfosäure ungelöst lässt, wogegen das Diazoamidobenzol leicht davon aufgenommen wird und beim freiwilligen Verdampfen desselben mit allen seinen wohlbekannten Eigenschaften im Rückstande verbleibt. Ich bemerke noch, dass dem Diazoamidobenzol mitunter mehr oder weniger grosse Mengen von dem ihm isomeren Amidazobenzol beigemengt sind.

Azoamidobenzolsulfosäure
(Azoparasulfoxybenzolanidobenzol),



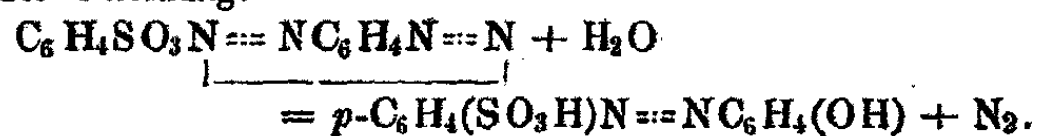
Um diese wie oben erwähnt dargestellte Säure zur Analyse vorzubereiten, ist es zweckmässig sie zunächst in ihr Ammoniaksalz überzuführen, da sich dieses sehr leicht durch Umkrystallisiren aus heissem

Wasser, woraus es in sehr schönen, glänzenden, orangegelben Blättchen anschießt, vollkommen rein erhalten läßt. Aus der kochend heissen, wässrigen Lösung dieses Ammoniaksalzes wird die Azoamidobenzolsulfosäure durch Salzsäure wieder ausgefällt und dann auf einem Filter so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis sie vollständig von der Mutterlauge befreit ist. Sie bildet gelblich-weiße, mikroskopische Nadelchen, die ebenso wie in Wasser, so auch in Alkohol, Aether und Chloroform nahezu vollkommen unlöslich sind. Anfangs ist sie ganz geschmacklos, hintennach aber schmeckt sie schwach bitter und schliesslich stark süß. Beim Erhitzen in einer Proberöhre verkohlt sie unter Entwicklung von schwefliger Säure. Erwärmt man sie mit Zinn und Salzsäure, so zerfällt sie unter Aufnahme von Wasserstoff in Sulfanilsäure und Paraphenylendiamin, durch welche Zersetzung die oben für sie gegebene rationelle Formel ihre Bestätigung findet.

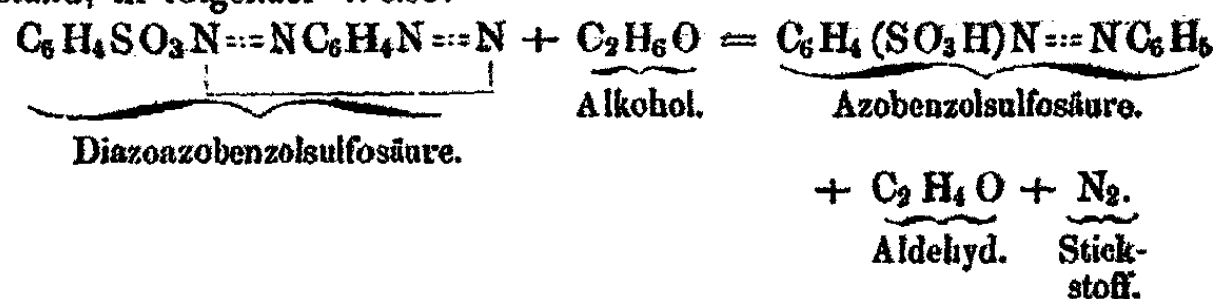
Baryumsalz $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3(\text{SO}_3\text{ba})]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Es krystallisirt in rothgelben, selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln.

Diazoazobenzolsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{N}::\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}::\text{N}$.

Sie wird erhalten, wenn man die in Wasser suspendirte Azoamidobenzolsulfosäure längere Zeit mit salpetriger Säure in Berührung läßt. Im Ansehen gleicht sie sehr ihrer Muttersubstanz. Sie bildet wie diese hellgelbe, mikroskopische, in allen neutralen Flüssigkeiten nahezu unlösliche Nadelchen. Von starker Kalilauge wird sie, ohne eine Veränderung zu erleiden, aufgenommen und durch Säuren daraus wieder abgeschieden. Sie ist fast ganz geschmacklos und zersetzt sich in höherer Temperatur unter lebhafter Verpuffung. Erhitzt man dieselbe mit Wasser längere Zeit zum Kochen, so wird sie unter Stickgasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst und dabei in das früher von mir beschriebene Azo-*p*-sulfoxylbenzolphenol¹⁾ übergeführt, nach der Gleichung:



Auch durch lange andauerndes Erhitzen mit verdünntem Weingeist erleidet sie eine allmähliche Zersetzung und zwar, wie zu erwarten stand, in folgender Weise:



¹⁾ Diese Berichte XI, 2192.

Durch vergleichende Versuche habe ich mich aufs Bestimmteste überzeugt, dass die nach dieser Gleichung entstehende Azobenzolsulfosäure identisch ist mit derjenigen, welche ich schon vor längerer Zeit durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Azobenzol erhalten habe¹⁾.

Azoamidobenzoldisulfosäure
(Azosulfoxybenzolidosulfoxybenzol),
 $C_6H_4(SO_3H)N \equiv NC_6H_3(NH_2)(SO_3H)$.

Diese Säure entsteht, wenn die in der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure gelöste Azoamidobenzolmonosulfosäure so lange auf etwa 100° erhitzt wird, bis Wasserzusatz zu einer Probe der Lösung keine feste Substanz mehr abscheidet. Vermischt man nun das gesamte Produkt der Einwirkung mit beiläufig der dreifachen Menge Wasser und dann mit hinreichend viel starker Salzsäure, so wird die gebildete Azoamidobenzoldisulfosäure so gut wie vollständig abgeschieden. Man sammelt sie auf einem Filter, wäscht sie nach dem Abfließen der Mutterlauge mehrmals mit verdünnter Salzsäure und trocknet sie dann zwischen Fliesspapier. Wird sie nun noch einmal in möglichst wenig Wasser aufgenommen und aus der filtrirten Lösung wiederum durch Salzsäure abgeschieden, so erhält man sie vollständig rein. Die Azoamidobenzoldisulfosäure krystallisirt in stark glänzenden, violetten Nadeln, welche sehr leicht in heissem und ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich sind und im trockenen Zustande nach und nach zu einem braunvioletten Pulver verwittern. Auch von Alkohol wird sie leicht aufgenommen, daraus aber durch Aether wieder abgeschieden. Wolle und Seide wird davon, ebenso wie auch von der entsprechenden Monosulfosäure, schön gelb gefärbt. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, liefert sie als Spaltungsprodukte Sulfanilsäure und eine in weissen, glänzenden Nadeln krystallisirende Säure, die sich von der Sulfanilsäure namentlich durch ihre grössere Löslichkeit in Salzsäure unterscheidet und ohne Zweifel Diamidobenzolsulfosäure ist.

Baryumsalz, $C_{12}H_7N_2(NH_2)(SO_3)_2Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$.

Dasselbe ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in rothgelben Nadeln.

Diazoazobenzoldisulfosäure.

Die Darstellung dieser Säure geschieht, indem man einen wässrigen Brei von Azoamidobenzoldisulfosäure so lange mit gasförmiger Säure behandelt, bis diese nicht mehr absorbirt wird. Vermischt man

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 208.

darauf die entstandene Lösung mit sehr starkem Alkohol und dann mit hinreichend viel Aether, so wird sie in schmutzig-gelben Nadelchen abgeschieden, die einen sauren und zugleich zusammenziehenden Geschmack besitzen und welche sich, wenn man sie im trockenen Zustande für sich erhitzt, unter lebhafter Zersetzung in eine lockere, sich nach Art der Pharaoschlange äusserst aufblähende Kohle verwandeln. Beim Kochen mit Alkohol wird die Säure in eine Azobenzoldisulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)N=N C_6H_4(SO_3H)$, übergeführt, die in gelben, sternförmig gruppirten, an der Luft zerfliesslichen Nadelchen krystallisirt. Ob dieselbe mit einer der schon bekannten Azobenzoldisulfosäuren identisch ist oder nicht, bleibt noch zu ermitteln.

Bekanntlich hat sich Fr. Grässler (Reichspatent vom 12. Mai 1878) ein Verfahren zur Bereitung von Azoamidobenzolsulfosäuren im Grossen patentiren lassen, welches darin besteht, dass er Azoamidobenzol bei ungefähr 100° mit der drei bis fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure behandelt. Da nach den Angaben von Nietzki¹⁾ das nach dem Grässler'schen Patente dargestellte Produkt aus einer Mischung von Azoamidobenzolmono- und Azoamidobenzoldisulfosäure besteht, so lag es mir daran, zu erfahren, ob diese so gewonnenen Säuren mit den bezüglichen, oben von mir beschriebenen Azosäuren identisch sind oder nur isomer. Vergleichende Versuche ergaben alsbald, dass das erstere der Fall ist.

Zur Darstellung der Azoamidobenzolmonosulfosäure hat sich Hr. Grässler nachträglich auch noch die oben von mir erwähnte Methode, welche ich, beiläufig bemerkt, schon im Jahre 1876 aufgefunden habe²⁾, patentiren lassen (Patentschrift No. 4186), jedoch sind seine bezüglichen Vorschriften der Art, dass es wohl Niemand gelingen würde, bei deren Einhaltung auch nur Spuren dieser Säure zu gewinnen. Man soll nämlich nach ihm die Paradiazobenzolsulfosäure so lange mit Anilin in Berührung lassen, bis »die Azoamidobenzolsulfosäure fertig gebildet erscheint, darauf den Körper durch Behandeln mit Salzsäure vom überschüssig angewandten Anilin befreien und ihn dann durch Kochsalz ausfällen«. Wie man aber eine Verbindung, welche, wie die in Rede stehende Säure, in Salzsäure unlöslich ist, durch Kochsalz daraus wieder ausfällen kann, bleibt noch zu ermitteln.

Sofort nachdem die Azoamidobenzolsulfosäure eine erhöhte technische Bedeutung zur Bereitung des zuerst von der Firma Kalle & Co. in den Handel gebrachten Biebricher Scharlachs erhalten hatte, habe auch ich mehrere Versuche angestellt, die von mir aufgefundenen Dar-

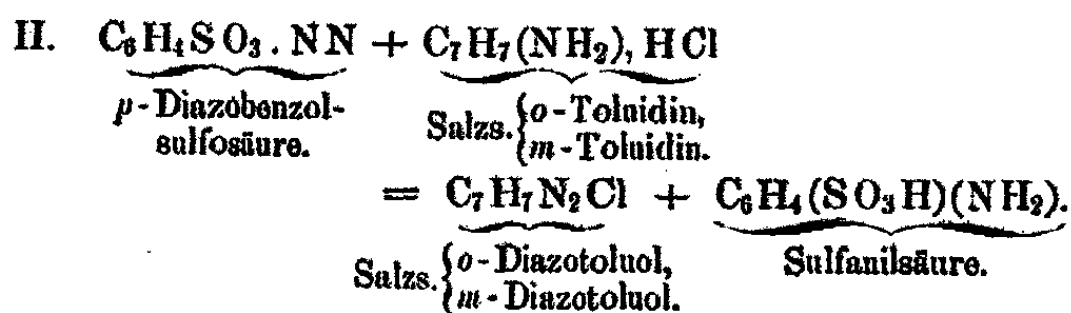
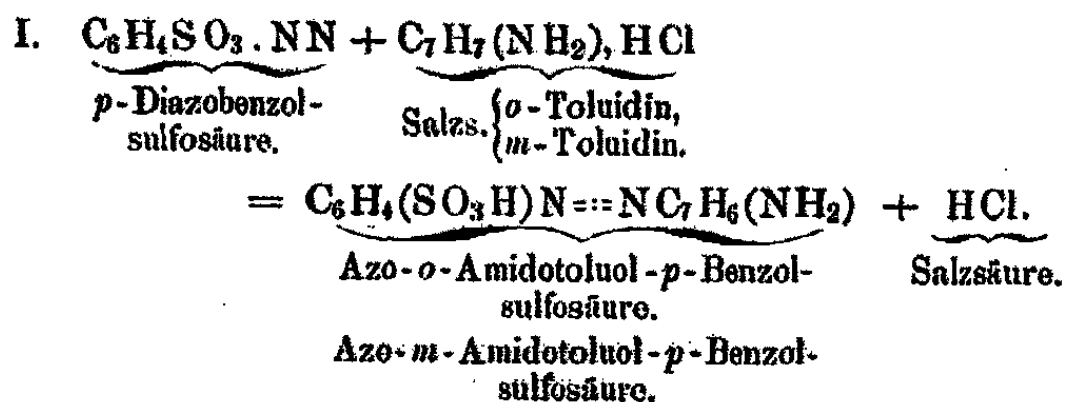
¹⁾ Diese Berichte XIII, 801.

²⁾ Diese Berichte IX, 630.

stellungsmethode derselben technisch verwertbar zu machen, jedoch ohne Erfolg, indem nach ihr diese Säure gegenüber den anderen, sich gleichzeitig bildenden Umsetzungsprodukten immer nur in verhältnissmässig sehr geringer Menge entsteht; in der That werden auch in den günstigsten Fällen kaum 20 pCt. der angewandten Paradiazobenzolsulfosäure erhalten.

Paradiazobenzolsulfosäure und die isomeren Toluidine.

Die Umsetzungen, welche zwischen Paradiazobenzolsulfosäure und Orthotoluidin einerseits und Metatoluidin andererseits stattfinden, sind qualitativ ganz gleich, jedoch findet bezüglich der quantitativen Verhältnisse der dabei sich bildenden Produkte ein sehr bedeutender Unterschied statt. Ich erwähne nur diejenigen Reaktionen, welche zwischen dieser Diazosäure und den salzsauren Salzen der beiden genannten Basen sich vollziehen, etwas eingehender. Sie vollenden sich nach folgenden Gleichungen:



Bemerkenswerth ist nun die Thatsache, dass bei Anwendung von salzsaurem Orthotoluidin die Umsetzung vorzüglich im Sinne der letzten Gleichung verläuft, wogegen sie umgekehrt bei Anwendung von salzsaurem Metatoluidin zum bei weitem grössten Theile der ersten Gleichung gemäss sich vollzieht. Bezüglich der nach der Gleichung I. entstehenden Azoamidotoluolbenzolsulfosäuren bemerke ich hier nur, dass sie beide, ebenso wie die oben beschriebene Azoamidobenzolsulfosäure, in sehr kleinen, hellgelben, in Wasser und Aether nur sehr schwer löslichen Nadelchen krystallisiren und dass sie auch in anderer Beziehung mit der letzteren Säure eine sehr grosse Uebereinstimmung zeigen.

Von den obigen Umsetzungen in einem Punkte wesentlich abweichend ist diejenige, welche zwischen der in Rede stehenden Diazosäure und salzsaurem Paratoluidin beobachtet wird, indem dieselbe stets nur nach einer einzigen Gleichung, nämlich nach der vorher unter II. erwähnten, verläuft, unter Bildung von salzsaurem Paradiazotoluidin und Sulfamilsäure. Selbst das Auftreten der geringsten Spuren von Azoparaamidotoluolbenzolsulfosäure konnte niemals bemerkt werden¹⁾.

Paradiazobenzolsulfosäure und α - und β -Naphtylamin.

Das Verhalten der Diazobenzolsulfosäure gegen die beiden isomeren Naphtylamine ist auffallend verschieden von demjenigen, welches sie gegen Anilin und die 3 Toluidine zeigt. Sie verbindet sich nämlich damit, und zwar einerlei ob man die Basen in Form ihrer salzsauren Salze oder im freien Zustande anwendet, oder ob man die Reaktion in der Kälte oder in der Wärme sich vollziehen lässt, geradeauf und ohne Bildung von Nebenprodukten zu den betreffenden Azoamidonaphtalinbenzolsulfosäuren.

Azo- α -Amidonaphtalin- p -Benzolsulfosäure (Azo- p -Sulfoxybenzol- α -Amidonaphtalin),



Da ich die Darstellung und Eigenschaften dieser Säure schon früher bei einer anderen Gelegenheit beschrieben habe²⁾, so beschränke ich mich hier darauf, nur einige Salze derselben zu erwähnen.

¹⁾ Bekanntlich wird bei der Bildung von Azoverbindungen durch die Einwirkung von Diazoverbindungen auf amidirtes und hydroxyliertes Benzol stets derjenige Wasserstoff des Benzols durch die Diazogruppe ersetzt, welcher sich der Amido- bzw. Hydroxylgruppe gegenüber in der Parastellung befindet, und man hat deshalb angenommen, dass solche substituirten Benzole, in welchen das genannte Wasserstoffatom bereits anderweitig vertreten ist, überhaupt nicht fähig seien, sich mit Diazoverbindungen zu vereinigen. Diese Annahme beruht jedoch auf einem Irrthum, was dadurch bewiesen wird, dass sich die Paraoxybenzoesäure, der Paradiazobenzolsulfosäure gegenüber, genau ebenso verhält wie die Salicylsäure und Metaoxybenzoesäure. Sie verbindet sich nämlich damit geradeauf zu Azoparasulfoxybenzolparaoxybenzoesäure:



welche in hellgelben, in heissem Wasser leicht und in kaltem schwer löslichen Blättchen krystallisirt, und welche mit der früher von mir beschriebenen, auf dieselbe Weise aus Salicylsäure erhaltenen Azosäure, die allergrösste Aehnlichkeit zeigt.

²⁾ Diese Berichte XII, 224.

Kaliumsalz, $C_6H_4(SO_3K)N \equiv \alpha-N C_{10}H_6(NH_2) + 3H_2O$.

Es krystallisirt in braungelben, undeutlichen Blättchen, welche sehr leicht in heissem Wasser löslich sind, aber schwer von kaltem aufgenommen werden.

Baryumsalz, $[C_6H_4(SO_3Ba)N \equiv \alpha-N C_{10}H_6(NH_2)]_2 + 3H_2O$.

Es krystallisirt in braunen, oft sternförmig gruppirten Nadelchen, die selbst in heissem Wasser nur schwerlöslich sind.

Azo- β -Amidonaphtalin- p -Benzolsulfosäure (Azo- p -Sulfoxybenzol- β -Amidonaphtalin),



Um diese Säure zu erhalten, wird am besten genau ebenso verfahren, wie bei der Darstellung der vorerwähnten, ihr isomeren Säure, nämlich auf die Weise, dass man eine wässrige Lösung von salzsaurem β -Naphtylamin mit einer äquivalenten Menge Para-Diazobenzolsulfosäure versetzt, die Mischung darauf eine Zeit lang sich selbst überlässt und dann so lange zum Kochen erhitzt, bis die gebildete neue Säure, welche anfangs amorph erscheint, eine krystallinische Form angenommen hat. Sie wird nun in ihr Kaliumsalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren aus Wasser vollständig gereinigt und dann aus der heissen, wässrigen Lösung desselben durch verdünnte Salzsäure wieder abgeschieden. Man erhält sie so in gelbrothen, kleinen, dicken Nadelchen oder Würzchen, die, obwohl sie in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind, beim Arbeiten mit kleinen Quantitäten, vortheilhaft daraus umkrystallisirt werden können. Auffallend ist ihre grosse Löslichkeit in heissem Alkohol, durch welche Eigenschaft sie sich von der ihr isomeren Säure, welche darin so gut wie ganz unlöslich ist, sehr bestimmt unterscheidet. Aether nimmt sie gar nicht auf. Beim Erhitzen für sich erleidet sie eine lebhaftere Verkohlung, unter gleichzeitiger Verflüchtigung einer öligen, bald krystallinisch erstarrenden Base, die wohl ohne Zweifel β -Naphtylamin ist.

Kaliumsalz, $C_6H_4(SO_3K)N \equiv \beta-N C_{10}H_6(NH_2) + 7\frac{1}{2}H_2O$.

Es krystallisirt in gelbrothen, goldglänzenden, zarten Blättchen, die leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser löslich ist.

Zersetzung der isomeren Azoamidonaphtalinbenzolsulfosäuren mit Zinn und Salzsäure.

Erhitzt man diese beiden Säuren mit Zinn und Salzsäure, so erleiden sie beide die gewöhnliche Umsetzung, indem sie nämlich je vier Atome Wasserstoff aufnehmen, zerfallen sie in Sulfanilsäure und Diamidonaphtalin, wobei jedoch zu bemerken ist, dass dasjenige Diamidonaphtalin, welches aus der α -Säure entsteht, verschieden ist von dem,

welches aus der entsprechenden β -Säure erhalten wird. Da sich die Trennung und Reindarstellung dieser Spaltungsprodukte, bei Berücksichtigung ihrer Eigenschaften, von selbst ergibt, so beschränke ich mich hier darauf, nur die beiden isomeren Diamidonaphtaline etwas genauer zu kennzeichnen.

Diamidonaphtalin, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, aus Azo- α -Amidonaphtalin- p -Benzolsulfosäure.

Es ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, aber ziemlich schwer in heissem Wasser, aus welchem es in weissen Nadeln oder kleinen Prismen krystallisirt, welche sich namentlich im feuchten Zustande rasch grünlich färben. Seine wässrige Lösung zersetzt sich bald unter Abscheidung violetter Flocken. Es hat einen ekelerregenden, brennend beissenden Geschmack und erzeugt, in etwas grösserer Menge auf die Zunge gebracht, äusserst heftige, Tage lang andauernde Schmerzen. Bei 120° schmilzt es zu einem braunen Oel, das beim Verdampfen stark nach Chinon riecht. Versetzt man eine verdünnte, neutrale Lösung seines salzsauren Salzes mit Eisenchlorid, so färbt sich dieselbe zunächst grün, dann gelb, und bald darauf scheidet sich ein brauner, voluminöser Niederschlag aus, der eine reichliche Menge haarfeiner Nadeln beigemengt enthält, die sich namentlich durch ihre Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen und ihren eigenthümlichen Geruch sofort als α -Naphtochinon zu erkennen geben. Fügt man das Eisenchlorid anstatt zu einer neutralen zu einer stark salzsauren Auflösung der Base, so treten die erwähnten Farbenercheinungen nicht ein, sondern es erstarrt alsbald die Lösung zu einem hellgelben Krystallbrei von α -Naphtochinon.

Salzsaures Diamidonaphtalin, $C_{10}H_6(NH_2)_2, HCl$.

Es krystallisirt in scharf ausgebildeten, weissen, glänzenden, vierseitigen Blättchen, die sich leicht namentlich in heissem Wasser auflösen, aber fast ganz unlöslich sind in Salzsäure.

Ich habe kaum einen Zweifel darüber, dass dieses Diamidonaphtalin identisch ist mit demjenigen, welches Perkin schon im Jahre 1866 durch Reduktion des Azo- α -amidonaphtalins erhalten hat¹⁾, und ebenso sicher scheint es mir auch, dass die gleichnamige Base, welche Liebermann und Dittler aus ihrem α -Amidonitronaphtylamin darstellten²⁾ und von der sie sagen, dass sie sich aus ihren Lösungen als Harz ausscheide, nichts anderes war als die Perkin'sche Verbindung in einem unreinen Zustande. Namentlich die Thatsache, von der ich mich überzeugt habe, dass alle diese 3 Basen verschiedener Herkunft

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 359.

²⁾ Daselbst 183, 239.

durch Eisenchlorid in α -Naphtochinon übergeführt werden, scheint mir für deren Identität auf das Entschiedenste zu sprechen.

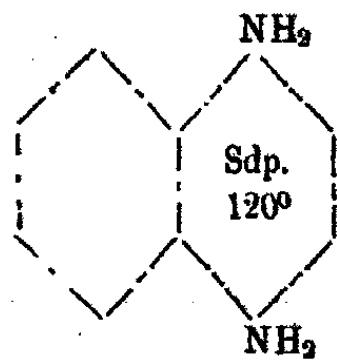
Diamidonaphtalin aus Azo- β -amidonaphtalin- p -benzolsulfosäure.

Diese Verbindung ist in Aether, Alkohol und Chloroform ebenso leicht löslich wie die vorige, aber schwerer löslich als diese in heissem Wasser, aus welchem sie sich, nach vorhergegangener Trübung, in weissen silberglänzenden, rhombischen Blättchen ausscheidet, die jedoch leicht eine graue Farbe annehmen. Es hat einen beissend bitteren Geschmack und schmilzt bei 95° . Eisenchlorid bewirkt in den Lösungen seines salzsauren Salzes ähnliche Farbenscheinungen wie bei der vorigen Verbindung, jedoch ist es mir nicht gelungen, aus dem schliesslich entstehenden braunen, amorphen Niederschlag ein Naphtochinon, oder irgend eine andere krystallinische Verbindung abzuscheiden.

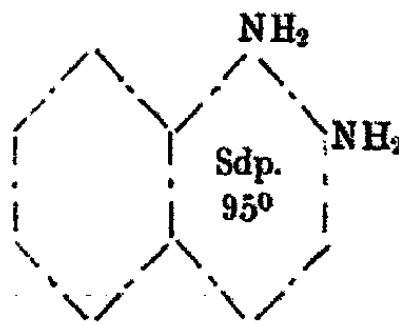
Salzsaure Verbindung.

Sie ist sehr leicht löslich auch in kaltem Wasser und wird daraus durch Salzsäurezusatz in weissen, undeutlich ausgebildeten Blättchen abgeschieden.

Ausser den beiden obigen existiren noch zwei andere Diamidonaphtaline, nämlich das sogenannte α - und β -Diamidonaphtalin, welche de Aguiar¹⁾ aus den betreffenden Dinitronaphtalinen dargestellt hat, und deren Schmelzpunkt bei 189° und 66° beziehungsweise, gefunden wurden. Ich unterlasse es, mich über die Constitution der nunmehr bekannten 4 Diamidonaphtaline näher auszusprechen, möchte jedoch bemerken, dass sich bei Berücksichtigung der bezüglich dieser Verbindungen bekannten Thatsachen mit ziemlicher Sicherheit beweisen lässt, dass in ihnen die Amidoprappen in nachstehender Weise gegen einander geordnet sind:

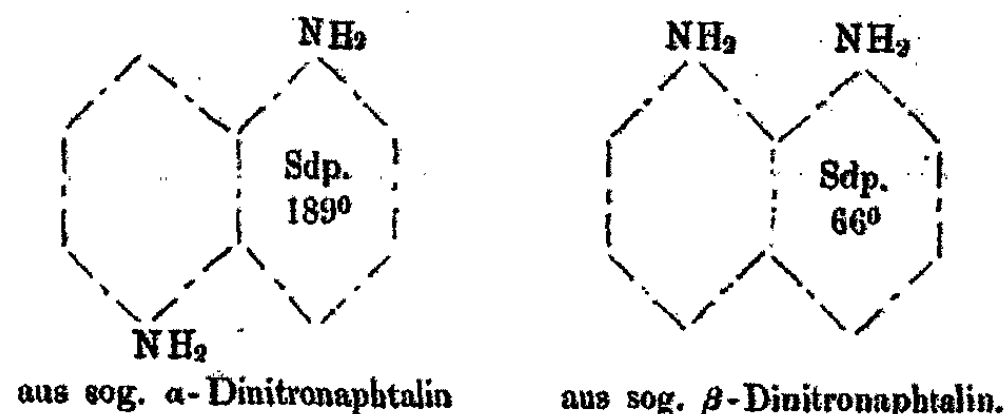


aus Azoamidonaphtalin, α -Amidodinitronaphtalin und Azo- α -amidonaphtalinbenzolsulfosäure



aus Azo- β -amidonaphtalinbenzolsulfosäure

¹⁾ Diese Berichte VII, 307. In einem, wie es scheint, nicht ganz reinen Zustande wurde das sogenannte α -Diamidonaphtalin bekanntlich zuerst von Zinin erhalten, und von ihm als Seminaphtalidin bezeichnet. Ann. Chem. Pharm. 85, 328.



Paradiazobenzolsulfosäure und Amidonaphthalinsulfosäuren.

Ganz ebenso wie gegen die isomeren Naphtylamine verhält sich die in Rede stehende Diazosäure gegen die Sulfosäuren dieser isomeren Basen. Sie verbindet sich nämlich damit ohne Weiteres und vollständig zu den betreffenden Azoamidonaphthalinsulfo-*p*-benzolsulfosäuren. Nur eine der letzteren, nämlich diejenige, welche vermittelt der α -Amidonaphthalinsulfosäure (Naphtionsäure von Piria) entsteht, habe ich etwas genauer untersucht.

Azo- α -amidonaphthalinsulfo-*p*-benzolsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{N}::\alpha\text{NC}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})(\text{NH}_2)$.

Ihre Darstellung geschieht, indem man die α -Amidonaphthalinsulfosäure in mässig verdünnter Kalilauge löst, in diese dann ferner eine äquivalente Menge Paradiazobenzolsulfosäure einträgt, nach kurzer Zeit die Flüssigkeit mit Essigsäure stark ansäuert, darauf zum Kochen erhitzt und mit Chlorbaryum versetzt. Der entstehende rothbraune Niederschlag, welcher aus dem sauren Baryumsalz der zu gewinnenden Säure besteht, wird durch Waschen mit kaltem Wasser vollständig von der Mutterlange befreit und dann mit einer genau hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt. Nach dem Eindampfen der vom schwefelsauren Baryum abfiltrirten Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhält man die Azo- α -amidonaphthalinsulfo-*p*-benzolsulfosäure als eine gelbrothe, schwach krystallinische Masse, die schon von kaltem Wasser und Alkohol sehr leicht, aber von Aether gar nicht aufgenommen wird. Aus ihrer concentrirten, wässrigen Lösung wird sie durch concentrirte Salzsäure in undeutlichen Nadelchen oder Blättchen abgeschieden. Wolle und Seide wird davon schön orange gefärbt.

Saures Baryumsalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6)_2, \text{Ba} + 8\text{H}_2\text{O}$.

Seine Darstellung wurde bereits erwähnt. Es bildet violettbraune, etwas grünglänzende Nadelchen, die selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist.

Neutrales Baryumsalz, $(C_{10}H_{11}N_3S_2O_6)Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$.

Es wird am besten durch Kochen des in Wasser suspendirten sauren Salzes mit kohlensaurem Baryum erhalten. Dasselbe krystallisirt in dunkelrothen Nadeln oder Blättchen, die in der Regel besenförmig gruppirt sind. In kochendem Wasser ist es sehr leicht löslich, krystallisirt aber daraus beim Erkalten fast vollständig wieder aus.

Mit Zinn und Salzsäure reducirt liefert die neue Azosäure Sulfanilsäure und Diamidonaphthalinsulfosäure, welche beiden Umsetzungsprodukte durch heisses Wasser von einander getrennt werden können. Die letztere Säure ist nämlich darin viel schwerer löslich als die Sulfanilsäure und krystallisirt daraus in kleinen, grau gefärbten Nadeln oder Blättchen, die in Alkohol so gut wie ganz unlöslich sind. Selbst in sehr verdünnten wässrigen Lösungen dieser Säure wird durch Eisenchlorid ein grünblauer Niederschlag erzeugt. Analysirt habe ich dieselbe nicht.

Paradiazobenzolsulfosäure und die drei isomeren Phenylendiamine.

Beim Eintragen von Paradiazobenzolsulfosäure in eine wässrige Lösung von salzsaurem Paraphenylendiamin, wird erstere sofort unter lebhafter Stickgasentwicklung aufgenommen und beim nachherigen Verdampfen der Lösung hinterbleibt eine braune, in Alkohol und Aether unlösliche, gummiartige Masse, deren Natur ich nicht weiter verfolgt habe.

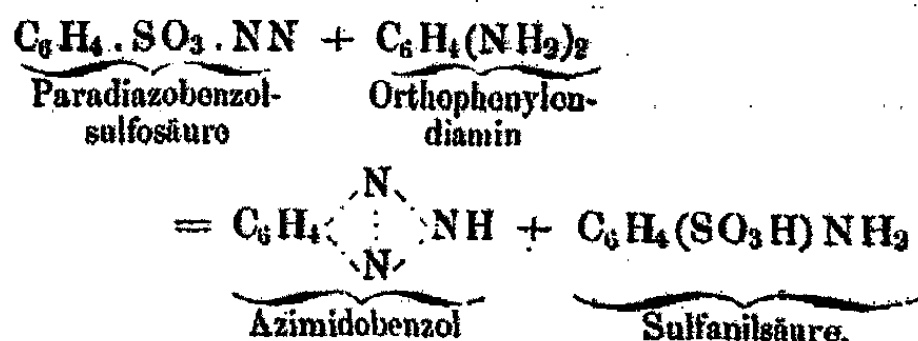
Aehnlich sind die Erscheinungen, welche beobachtet werden, wenn die Paradiazobenzolsulfosäure auf salzsaures Orthophenylendiamin einwirkt, jedoch findet hier insofern ein Unterschied statt, als die nach dem Eindampfen der Lösung hinterbleibende braune, gummiartige Masse auch noch etwas Sulfanilsäure und ferner eine in weissen Krystallen ausschliessende, schwach basische Verbindung beigemengt enthält, welche letztere der braunen Masse leicht durch Behandlung mit Aether entzogen werden kann, und nach dem Verdampfen desselben zunächst als Oel hinterbleibt, das aber alsbald krystallinisch erstarrt. Beim Umkrystallisiren aus Chloroform erhält man diese Verbindung in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln. Alle erwähnten Eigenschaften derselben, sowie auch ihr gegen 100^0 liegender Schmelzpunkt beweisen, dass dieselbe identisch ist mit dem Azimidobenzol:



welches zuerst von Ladenburg durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthophenylendiamin erhalten wurde¹⁾. Seine von mir auf-

¹⁾ Siehe meinen andern Aufsatz in dieser Nummer S. 1878.

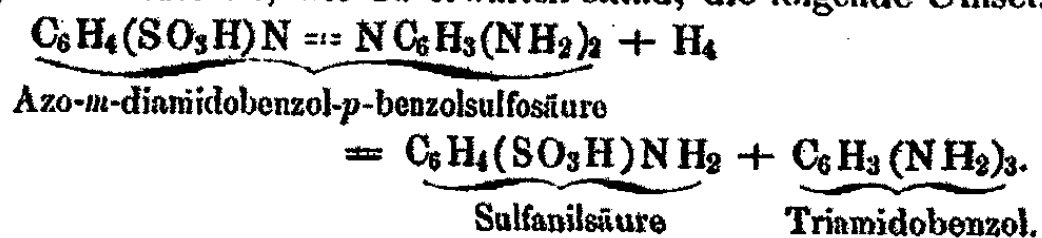
gefundene Bildungsweise kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Man sieht, dass diese Reaktion einige Aehnlichkeit hat mit einer der beiden Umsetzungen, welche zwischen Paradiazobenzolsulfosäure und Anilin stattfinden, nämlich mit der auf Seite 3 unter II erwähnten.

Was drittens die Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf salzsaures Metaphenylendiamin anbelangt, so besteht diese einfach darin, dass sich beide Verbindungen unter Freiwerden von Salzsäure zu Azo-*m*-phenylendiamin-*p*-benzolsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{N}::\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$, welche in braunrothen, glänzenden, selbst in heissem Wasser nur sehr wenig löslichen Nadelchen krystallisirt, vereinigen. Eine Säure von gleicher Zusammensetzung ist von O. N. Witt durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das sogenannte Chrysoidin erhalten und von ihm unter dem Namen Chrysoidinmonosulfosäure bereits beschrieben¹⁾. Es hat sich ergeben, dass diese Säure mit der meinigen identisch ist. Als mich Hr. Witt zu Ostern 1877 mit seinem Besuche beehrte, hatten wir Gelegenheit, uns von dieser Thatsache durch den direkten Vergleich beider nach verschiedenen Methoden gewonnenen Substanzen überzeugen zu können.

Behandelt man die in Rede stehende Säure mit Zinn und Salzsäure, so erleidet sie, wie zu erwarten stand, die folgende Umsetzung:



Wird nach beendigter Reaktion die Flüssigkeit mit beiläufig dem doppelten Volumen Wasser vermischt und dann über Nacht der Ruhe überlassen, so krystallisirt die gebildete Sulfanilsäure fast vollständig aus. Zur Gewinnung des Triamidobenzols wird von letzterer abfiltrirt, das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, wiederum filtrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft, darauf in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und die Lösung dann in sehr concentrirte Natronlauge eingetragen, wodurch das Triamidobenzol als ein zu Klumpen erstar-

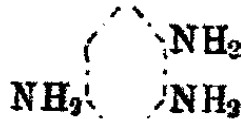
¹⁾ Diese Berichte X, 660.

rendes Oel ausgeschieden wird. Um es vollkommen rein zu erhalten, muss es rasch von der Mutterlauge befreit und nach dem Pressen zwischen Fliesspapier der Destillation unterworfen werden, wobei es als schwach gelblich gefärbtes Oel übergeht, das sich schon im Re-
 tortenhalse in eine blättrig krystallinische Masse verwandelt. Dasselbe wird von kaltem Wasser und Alkohol mit grosser Leichtigkeit aufgenommen, wogegen es schwer in Chloroform und noch schwerer in Aether löslich ist. Aus Chloroform krystallisirt es in nahezu ganz farblosen Blättchen. Es hat einen schwach bitteren, etwas kratzenden Geschmack. Namentlich im feuchten Zustande wird es durch die Einwirkung der Luft sehr rasch unter Braunfärbung zersetzt. Selbst seine sehr verdünnten, wässerigen Lösungen werden durch Eisenchlorid schön weinroth gefärbt.

Schwefelsaures Triamidobenzol, $C_6H_3(NH_2)_3, SH_2O_4$.

Es krystallisirt in kleinen Nadeln oder Prismen, die schwer löslich sind in kaltem Wasser und fast gar nicht von Alkohol aufgenommen werden.

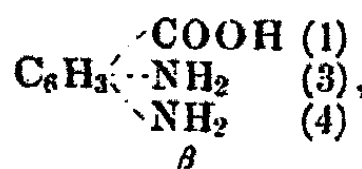
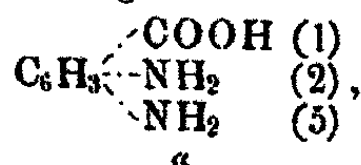
Wie zu erwarten stand, ist dieses Triamidobenzol dasselbe wie dasjenige, welches ich schon früher neben Anilin bei der Reduktion des sogenannten Chrysoidins erhalten habe, jedoch auf letztere Weise nicht in einem reinen Zustande gewinnen konnte, was ebensowenig Hrn. Witt gelang¹⁾, welcher denselben Versuch ausführte. Witt hat aus gewissen Farbenreaktionen geschlossen, dass dieses Triamidobenzol ferner identisch sei mit demjenigen, was Hr. Salkowsky²⁾ durch Reduktion des sogenannten Dinitroanilins erhielt und welchem die Con-



stitution zukommt, eine Ansicht, welcher ich beizustimmen geneigt bin. Ich bemerke noch, dass sich dieses Triamidobenzol mit grosser Leichtigkeit und Sicherheit nach der von mir gegebenen Vorschrift darstellen lässt.

Paradiazobenzolsulfosäure und die isomeren Diamidobenzoësäuren.

Von den sechs nach der Kekulé'schen Theorie möglichen Diamidobenzoësäuren sind bekanntlich bis jetzt nur vier bekannt geworden, nämlich die folgenden:



¹⁾ Diese Berichte X, 658.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 265.



6

1

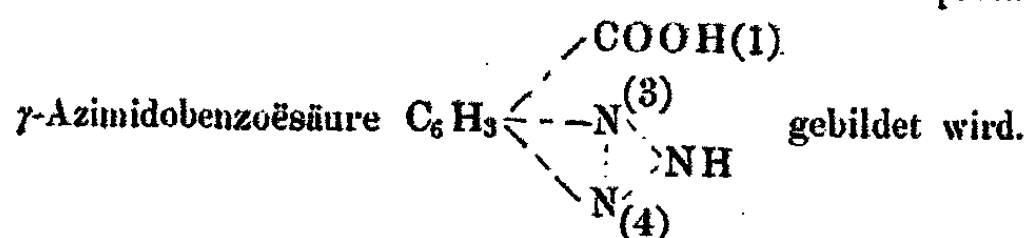
10



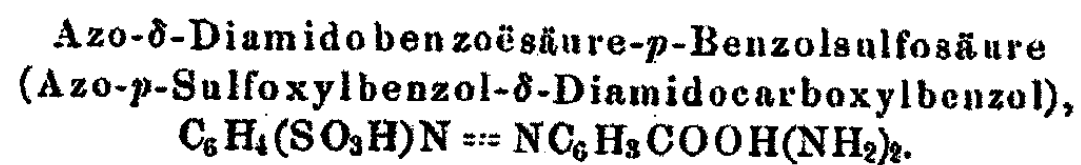


Uebrigens sind diese beiden Säuren nicht die einzigen Produkte, welche bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf β -Diamidobenzoësäure gebildet werden, sondern es entsteht zu gleicher Zeit auch noch eine dritte, welche sich in der von den beiden ersten abfiltrirten Mutterlauge gelöst befindet und durch deren Auftreten höchst wahrscheinlich die oben erwähnte, bei dieser Reaktion bemerkbare Stickgasentwicklung bedingt ist. Dampft man die Mutterlauge zur Trockne ein und behandelt man darauf den Rückstand mit etwas Wasser, so bleibt noch eine weitere Menge Sulfanilsäure ungelöst, wogegen die dritte Säure mit grösster Leichtigkeit aufgenommen wird und beim Verdampfen des Wassers als eine braune, zähe Masse hinterbleibt. Es ist mir bisher noch nicht gelungen, sie in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten.

Bezüglich der Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf salzsaure γ -Diamidobenzoësäure bemerke ich nur, dass diese mit der zuvor beschriebenen Umsetzung in jeder Beziehung auf's Genaueste übereinstimmt, natürlich mit dem selbstverständlichen Unterschied, dass dabei anstatt der β -Azimidobenzoësäure eine entsprechende Menge



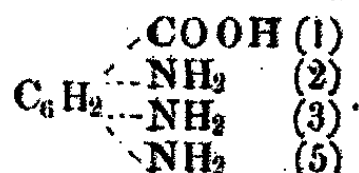
Schliesslich bleibt noch die Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf δ -Diamidobenzoësäure zu erwähnen. Wie zu erwarten stand, vereinigen sich beide Verbindungen direkt zu



Die Darstellung dieser Säure geschieht am besten auf die Weise, dass man eine kalte, wässrige Lösung von freier oder salzsaurer δ -Diamidobenzoësäure mit einer äquivalenten Menge Paradiazobenzolsulfosäure versetzt und die Mischung dann unter öfterem Umrühren einige Zeit lang sich selbst überlässt, wobei sie sich in braunrothen Nadeln oder kleinen Blättchen abscheidet. Zur vollständigen Reinigung wird sie in verdünnter, kalter Kalilauge aufgelöst und nach dem Filtriren daraus durch Salzsäure wieder ausgefällt. Ebenso wie in Wasser ist sie auch in kaltem Alkohol und Aether nur sehr wenig löslich. Bemerkenswerth ist ihre grosse Unbeständigkeit; schon wenn man sie mit Wasser zum Kochen erhitzt, erleidet sie Zersetzung und wird in eine braune, amorphe Substanz übergeführt. Mit Zinn und

concentrirter Salzsäure spaltet sie sich unter Aufnahme von Wasserstoff in Sulfanilsäure und eine neue Triamidobenzoëssäure, welche letztere ich etwas näher kennzeichnen möchte.

Triamidobenzoëssäure,



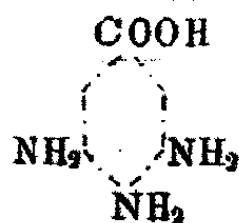
Ihre Trennung von der Sulfanilsäure und Reindarstellung ergibt sich aus ihren im Nachfolgenden erwähnten Eigenschaften von selbst. Dieselbe ist leicht löslich in heissem Wasser und scheidet sich aus der heiss gesättigten und mit Thierkohle entfärbten, wässerigen Lösung, beim Erkalten in nahezu farblosen Warzen ab, welche sich im feuchten Zustande rasch braun färben. Selbst von heissem Alkohol wird sie nur sehr wenig aufgenommen und gar nicht von Aether. Sie hat einen sauren und zugleich zusammenziehenden Geschmack. Ihre wässerige Lösung färbt sich schon nach kurzer Zeit schön weinroth und nach und nach scheidet sich daraus eine braune, amorphe Säure aus. Letzteres Zersetzungsprodukt wird sofort gebildet, wenn man die Lösung mit Eisenchlorid vermischt. Für sich oder mit Sand der Destillation unterworfen, verkohlt die Säure fast vollständig unter gleichzeitiger Entbindung von Ammoniak, und nur ein sehr geringer Theil derselben verwandelt sich in eine ölige, nach und nach erstarrende Base, die möglicher Weise mit dem oben beschriebenen Triamidobenzol identisch ist.

Schwefelsaure Triamidobenzoëssäure,



Sie bildet sehr kleine, weisse Nadelchen, welche selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich sind und gar nicht in Alkohol, und kein Krystallwasser enthalten.

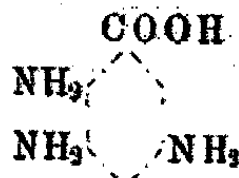
Ausser der eben beschriebenen ist nur noch eine andere Triamidobenzoëssäure bekannt geworden, nämlich die von H. Salkowski¹⁾ durch Reduktion der Chrysanissäure (Dinitro-*p*-amidobenzoëssäure) erhaltene, deren Constitution unzweifelhaft dem Bilde:



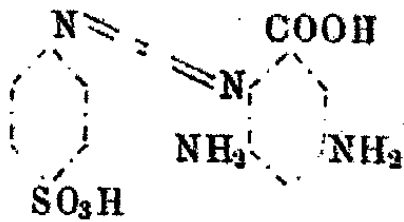
entspricht. Bei Berücksichtigung dieser Thatsache, und eingedenk des Ursprungs der von mir beschriebenen Säure, ergibt eine einfache Be-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 12.

trachtung, dass der letzteren keine andere relative Formel als die oben gegebene



zukommen kann. Von selbst verständlich ist ferner auch, dass in Uebereinstimmung hiermit die Constitution der Azo- δ -diamidobenzoë-säure-*p*-benzolsulfosäure durch



auszudrücken ist.

Schliesslich bleibt mir noch die angenehme Pflicht, Hrn. Dr. F. Fuchs, welcher einige auf diese Abhandlung sich beziehende Analysen für mich hat ausführen wollen, und dieses auch wirklich gethan hat, meinen verbindlichsten Dank für die mir bewiesene Güte auszusprechen.

442. H. Schwarz: Ueber neue Körper aus dem Steinkohlentheer, α -, β -, γ -Isomeren des Pyrocressols.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch einen meiner ausgezeichnetsten Schüler, Hrn. Smerzlika, derzeit chemischer Dirigent der grossen Steinkohlentheer-Destillation zu Angern bei Wien erhielt ich ein butterartiges Destillat, welches entsteht, wenn man die sauren Oele des Steinkohlentheers auf einmal durch Natronlauge auszuziehen versucht. Die erhaltene Lösung trübt sich alsdann beim Verdünnen, selbst nach dem Abdampfen, und die daraus erhaltene Carbonsäure giebt gegen Ende der Destillation, besonders wenn die Wände des Destillationsgefässes überhitzt werden, dieses butterartige Produkt. Dasselbe färbt sich an der Luft braun. Es lässt sich leicht nachweisen, dass hier keineswegs das sonst wohl als Begleiter des Phenols angenommene Naphtalin vorliegt, da die Krystalle in Schmelzpunkt, Flüchtigkeit und Zusammensetzung wesentlich abweichen (s. u.). Hr. Smerzlika stellte mir später auf meine Bitte durch Abpressen zwischen heissen Pressplatten grössere Mengen der fraglichen Substanz in reinerem Zustande dar und zur Disposition, und bin ich ihm für seine freundliche Unterstützung auf das Herzlichste verbunden.

Die butterartige Masse wurde zuerst mit eingesenktem Thermometer vorsichtig rektifiziert. Sie beginnt bei ca. 180° C. zu siedeln. Bei ca. 320° C. fängt das Destillat zu erstarren an, es erhärtet rasch zwischen 320—330° C.; zwischen 330—350° C. erscheint es gelb, über 350° C. braungelb und weicher. Zuletzt bleibt etwas Kohle zurück. Die Destillate dunkeln an der Luft und im Lichte nach und sind in kochendem Alkohol mit verschiedener Leichtigkeit zu einer grünlich fluorescirenden Lösung löslich. Je mehr man sich der Reinheit nähert, desto mehr verschwindet diese Färbung. Besonders in Eisessiglösung tritt die grüne Färbung der Verunreinigung hervor. Es scheint ein Oxydationsprodukt zu sein, indem beim Kochen der essigsauren Lösung mit Zinkstaub eine merkliche Aufhellung eintritt.

Aus dem ersten öligen Destillate lässt sich durch Alkalilauge, Abfiltriren des neutralen, theilweise erstarrten Oels, Ansäuern, Destilliren im Wasserdampfstrom, Trocknen des gesammelten Oels und vorsichtige Rektifikation ein saures Oel abscheiden, dessen Hauptantheil zwischen 193—195° C. siedet und bei der Elementaranalyse C 77.34, H 7.45, O 15.21 pCt. ergibt; $C_7 = 77.77$, $H_8 = 7.40$, $O = 14.83$ pCt. berechnet. Es liegt also Metacressol vor.

Reindarstellung des α -, β -, γ -Pyrocressols.

Das feste Produkt liess sich scheinbar sehr leicht durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, Aether, Eisessig, Lignoïn, Benzol u. s. w. reinigen, indem sich beim Erkalten feine, silberweisse Blättchen, doch auch Nadeln abscheiden. Bei Bestimmung des Schmelz- oder richtiger Erstarrungspunktes stellten sich indessen sehr grosse Differenzen heraus, obwohl die Elementaranalysen sehr genau übereinstimmten. Es handelt sich also um Isomere von verschiedenem Schmelzpunkte. Die gebotene Kürzung dieser Mittheilungen macht es unmöglich, die zahlreichen Versuche anzuführen, die zur Isolirung der Isomeren angestellt wurden.

Ich erwähne nur, dass die Differenz der Siedepunkte keine Trennung ergab, dass die bei niedriger Temperatur schmelzenden Produkte auch die löslicheren sind, und dass man aus der zwischen heissen Platten abgepressten dicken Masse am leichtesten das niedrigst schmelzende Isomere (γ) aus dem festen Pressrückstand durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol endlich das höchst schmelzende Isomere (α) und aus den Zwischenprodukten ein freilich nicht so genau charakterisirtes Isomeres vom mittleren Schmelzpunkt (β) erhielt. Es ist unmöglich, das Pressprodukt durch noch so sorgfältig wiederholte Trennungsoperationen gänzlich in Isomere α und γ zu zerlegen, sondern man kommt schliesslich immer zu einem Mittelprodukte, bei welchem Grundsubstanz, Krystallisation und Mutterlaugenprodukt denselben Erstarrungspunkt besitzen.

α -Pyrocressol. Durch wiederholte Krystallisation aus kochendem Benzol stieg der Erstarrungspunkt von 127°C. auf 147°C. , 157°C. , 168°C. , 181°C. , endlich 195° , wo eine weitere Steigerung aufhörte, Krystalle und Mutterlauge identisch waren. Das reine Produkt stellt grosse, silberfarbene, atlasglänzende, dünne Blättchen dar, die sich schieferartig übereinander legen. Die Substanz charakterisirt sich durch ihre eminente Sublimationsfähigkeit, was z. B. die Siedepunktbestimmung unmöglich macht. Beim Erhitzen im Reagenrohr füllt sie dasselbe mit weissen Flocken an. Beim langsamen Erhitzen erhält man unendlich dünne, platte, glänzende Nadelchen. Sehr charakteristisch ist das Oxydationsprodukt, durch Chromsäure in Eisessig erhalten, welches glänzende, lange Nadeln darstellt.

γ -Pyrocressol, aus den Mutterlaugen und der beim heissen Pressen abfliessenden, dicken Masse erhalten, wird durch wiederholtes Zusammenschmelzen mit Eisessig, Behandeln mit Zinkstaub, Abgiessen, Erstarrenlassen, Pressen, endlich durch Destillation rein erhalten und schliesslich aus Ligroin unkrySTALLISIRT, bis Produkt, Krystalle und Mutterlauge identisch sind. Erstarrungspunkt ist dann $104-105^{\circ}\text{C.}$ Die Löslichkeit ist bedeutend grösser, die Krystalle nadelförmig, die Sublimation fehlt, das Oxydationsprodukt krySTALLISIRT schlechter und schmilzt unter heissem Wasser.

β -Pyrocressol, wie oben beschrieben erhalten, zeigt den Erstarrungspunkt von 124°C. und steht in den Eigenschaften zwischen den α - und γ -Isomeren.

Die Elementaranalysen im Bajonettrohr und mit Schiffchen, sowie mit gekörntem, fast glühend eingefülltem Kupferoxyd ausgeführt, um auch beim Wasserstoff die grösste Genauigkeit zu erzielen, zeigten bei allen drei Isomeren dieselbe Zusammensetzung:

	Gefunden					Berechnet	
	α	β	β	γ	γ		
C	85.06	85.19	85.24	85.12	85.02	C_{14}	85.28 pCt.
H	6.73	6.84	6.61	6.61	6.72	H_{13}	6.64 »
O	8.21	7.97	8.15	8.27	8.26	O	8.08 »

Durch die Paarigkeit der Wasserstoffatome wird die Verdoppelung der Formel auf $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$ erfordert, wozu auch mehrere der später zu erwähnenden Derivate stimmen.

Ich bezeichne die Körper vorläufig als α -, β -, γ -Pyrocressole, da sie wahrscheinlich durch Condensation und Wasserstoffabspaltung aus den verschiedenen Isomeren des Cressols entstehen.

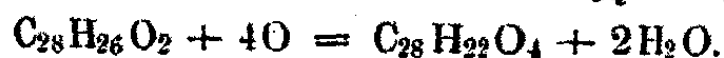
Um vielleicht den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu erhalten, wurde die Destillation über eine lange Schicht stark erhitzten Zinkstaubs versucht, ohne indessen eine Aenderung der Zusammensetzung herbeizuführen.

α -, β -, γ -Pyrocressoloxyd. Besseren Erfolg ergibt die Oxydation, welche wohl auch mit NO_3H , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SO}_4\text{H}_2$, am besten aber in Eisessiglösung durch vorsichtigen Zusatz von Chromsäure durchgeführt wird, wobei eine starke Temperatursteigerung und Aufkochen eintritt.

Das in Eisessig nur schwierig sich lösende α -Pyrocressol geht durch die Oxydation rasch in Lösung; das Oxydationsprodukt desselben scheidet sich zwar beim Erkalten in schönen Nadeln aus, am besten aber verdünnt man mit Wasser, wäscht sorgfältig aus und krystallisirt aus kochendem Alkohol um.

α -Pyrocressoloxyd. Schöne, lange Nadeln, die am Lichte sich etwas gelblich färben; ihr Erstarrungspunkt liegt bei 168°C ., also um 27° niedriger als beim α -Pyrocressol; die Löslichkeit in Alkohol ist sehr wesentlich erhöht. Die Substanz destillirt, ohne Kohle zu hinterlassen, Sublimationsneigung ist noch vorhanden, aber gering. Die Substanz der verschiedensten Darstellungsarten gab dieselben gut stimmenden Zahlen.

		Gefunden			Berechnet
C	79.76	79.74	79.60	C_{28}	79.67 pCt.
H	5.31	5.37	5.22	H_{22}	5.21 "
O	14.93	14.89	15.18	O_4	15.12 "



γ -Pyrocressoloxyd, in analoger Art durch Abscheidung mit Wasser, Destillation und Umkrystallisiren aus Ligroin in rhombischen Täfelchen erhalten, färbt sich am Lichte leicht roth, Erstarrungspunkt 77°C ., also gegen 104°C . (Erstarrungspunkt des γ -Pyrocressols) ebenfalls 27°C . Differenz. Die Analyse ergab ganz analoge Zahlen.

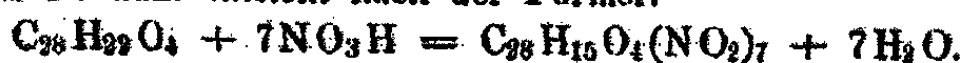
Beim β -Pyrocressoloxyd, das in wenig gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde, deren Erstarrungspunkt bei 95°C . (Differenz gegen $124^\circ = 29^\circ\text{C}$.) lag, ergab die Analyse etwas höheren Kohlenstoffgehalt, was vielleicht auf die Beimengung von unoxydirter Substanz zurückzuführen ist.

α -, β -, γ -Heptanitropyrocressoloxyd. Werden die Ursubstanzen mit Salpetersäure behandelt, so erhält man wesentlich nur die Oxydationsprodukte. Erst wenn diese mit einem Nitrirungsgemisch von 1 Volum concentrirter Salpetersäure und 2 Volum concentrirter Schwefelsäure gekocht werden, tritt, nachdem die Salpetersäure zum Theil verdampft ist, eine Trübung ein, welche beim α -Produkte deutlicher krystallinisch ist. Man füllt mit Wasser, wäscht aus, trocknet und krystallisirt aus Nitrobenzol oder kochendem Eisessig, endlich auch aus heisser Salpetersäure unter Zusatz von Eisessig um. Besonders das α -Produkt ist sehr schwer, das β -Produkt leichter, das γ -Produkt auch in Alkohol löslich. Letzteres krystallisirt aus Alkohol beim Stehen in gelben Würzchen, die beiden anderen in feinen, hell-

gelben, fast farblosen Blättchen. Die Verbindung schmilzt im Glasrohre, verpufft alsdann unter Ausscheidung von viel Kohle. Sehr genau durchgeführte Analysen des α -Produktes ergaben:

Gefunden				Berechnet	
C	45.52	45.37	45.47	C ₂₈	45.53 pCt.
H	2.37	2.53	2.25	H ₁₅	2.03 »
N	13.53	—	13.47	N ₇	13.28 »
O	38.58	—	38.81	O ₁₈	39.16 »

Das Produkt entsteht nach der Formel:



Auch das β -Produkt ergab eine analoge Zusammensetzung, während beim vielleicht nicht genügend gereinigten γ -Produkte die Analyse am besten auf die Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_{12}$ passt.

Durch Lösen des Nitroproduktes in Eisessig, Zusatz von etwas Salzsäure und Zinnspähnen wurde auch ein Amidoprodukt erhalten, das die Flüssigkeit allmählich braungrün färbt. Das Nitroprodukt ist in Kalilauge nicht löslich.

Bromverbindungen.

Auch gegen Brom verhalten sich die drei Isomeren ziemlich gleichartig. Die gereinigte Substanz in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Brom in Eisessig im Ueberschusse versetzt, lässt fast augenblicklich einen rothgelben Körper fallen, der unter dem Mikroskop gut ausgebildete, braungelbe Nadeln zeigt. Diese müssen mit Eisessig ausgedeckt und im Dunkeln über Kalk getrocknet werden, um sich nicht zu zersetzen. Es liegt dann ein Perbromid vor, das beim Erwärmen oder Kochen mit Wasser, auch durch Alkohol zersetzt wird; der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, oder (wenn man den Bromzusatz auf 6 Atome beschränkt) das dabei direkt erhaltene Produkt giebt weisse Blättchen eines Tribromides. Auch hier zeigt sich die Löslichkeitsdifferenz der drei Isomeren.

Die Brombestimmung erfolgt nach einer Modifikation der Brügelmann'schen Methode, die Verbrennung mit vorgelegtem Platinasbest. Statt Aetzkalk wurde zur Absorption des Broms reine Soda verwendet, die in 2 Platinschiffchen eingeschoben wurde. Die Differenz des Gewichtes zwischen Na_2CO_3 und 2BrNa kann direkt zur Brombestimmung dienen, sonst verfährt man nach Vollhardt.

Das α -Perbromid, von dem wohl etwas Brom abgedunstet, über Kalk getrocknet, ergab:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Br}_3\text{O}_3$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Br}_3\text{O}_2$
C	32.62	32.06	32.55 pCt.
H	2.30	2.29	2.32 »
Br	60.32	61.07	62.01 »
O	4.76	4.58	3.12 »

Ich möchte mich für letztere Formel entscheiden:



Als nach diesem Verhältniss die Verbindung dargestellt wurde, blieb nur wenig Brom übrig.

Die in schönen, rhombischen, weissen Blättchen krystallisirten α - und γ -Tribromide ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat oder Bleioxyd-Kupferoxyd.

	Gefunden			Berechnet
	α	γ		
C	52.78	52.69	C_{28}	53.24 pCt.
H	3.69	3.49	H_{23}	3.64 „
Br	38.35	39.16	Br_3	38.03 „
O	5.18	4.66	O_2	5.04 „

Aus dem Perbromid entsteht das Tribromid nach der Formel:



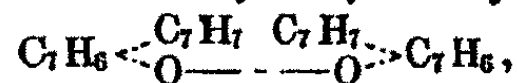
Aus dem α -Pyrocressoloxyl erhält man durch Brom in Eisessig ebenfalls ein rothgelbes Bromadditionsprodukt, das aber beim Kochen mit Kali fast alles Brom abgibt und dafür Sauerstoff aufnimmt. Es krystallisirt dann in weissen, in Alkohol ziemlich leicht löslichen Nadeln.

Die gefundenen Zahlen (C = 73.54, H = 5.03, O = 21.43 pCt.) passen zu einem Pyrocressoldioxyd, das erfordert $\text{C}_{28} = 74.00$, $\text{H}_{22} = 4.84$, $\text{O}_8 = 21.16$ pCt.

Auch die Sulfonirung gelang und liessen sich die Natrium- und Baryumsalze erhalten. Beim α -Pyrocressoloxyl dagegen schied sich die Substanz beim Verdünnen der Schwefelsäurelösung vollkommen wieder aus. Es scheint, dass die durch die Oxydation eliminirten Wasserstoffatome durch SO_3H zu substituiren sind.

Der Name Pyrocressol ist nur der Kürze halber gewählt. Da die Unlöslichkeit der Körper in Alkali gegen die Annahme einer Hydroxylgruppe darin spricht, so ist der Sauerstoff direkt an dem Kohlenwasserstoff anzunehmen.

Vielleicht liegt hier ein Ditolyliditolylendioxyd vor,



das natürlich mehrfache Isomeren zulässt.

Ich bitte mir diese Körper noch einige Zeit zur weiteren Bearbeitung zu überlassen.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Ueber die wechselseitige Verdrängung der Halogene und die sekundären Verbindungen die dabei bethelligt sind von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 1619). Der Verfasser bestätigt die Beobachtungen von Potilitzin (*diese Berichte* XIV, 2044; XV, 917), dass Chlor aus Chlormetallen durch Brom theilweise direkt verdrängt werden kann. Bei Chlorkalium ist nach Berthelot die Verdrängung fast unmerklich, wenn nicht grosser Ueberschuss von Brom vorhanden; bei Chlorbaryum und Chlorsilber findet derselbe bis nahe $\frac{1}{4}$ des Chlors durch Brom ersetzt, wenn die Einwirkung bei dunkler Rothgluth vor sich geht. — Die Ersetzung des Chlors durch Brom wäre an sich ein endothermischer Versuch. Berthelot glaubt, dass die Bildungswärme des Chlorbroms, der Perbromüre KBr_3 , BaBr_2 , und der Chlorobromüre BaClBr , Ag_2ClBr herangezogen werden müsse, um die gesammte Wärmeentwicklung des Vorganges positiv zu machen.

Horstmann.

Sur les déplacements réciproques des acides combinés avec l'oxyde de mercure von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 1672). Hr. Berthelot benutzt die von ihm gemessene Bildungswärme einiger Merkurisalze, um zu zeigen, dass die gegenseitige Verdrängung der Säuren dieser Salze sich besser vorhersehen lässt nach der Grösse der Wärmeentwicklung als nach den früher von Berthelot aufgestellten Grundsätzen. Er fand die Bildungswärme äquivalenter Mengen der betreffenden Salze aus der Säure und Quecksilberoxyd:

	gelöst	fest
Acetat . . .	3.0 Cal.	4.6 Cal.
Oxalat . . .	— »	7.1 »
Chlorid . . .	10.2 »	11.7 »
Cyanid . . .	15.5 »	17.0 »

Danach wird Wärme entwickelt, wenn das Oxalat durch Chlorwasserstoff zersetzt wird oder wenn Oxalsäure das Acetat zersetzt oder endlich wenn die Cyanwasserstoffsäure eine der drei anderen Säuren

verdrängt. Diese Reaktionen sind daher nach Berthelot allein möglich, die umgekehrten Vorgänge nicht, da sie Wärmebindung erfordern würden. Nach Berthelot's Grundsätzen müssten aber durch die Oxalsäure die drei anderen Säuren verdrängt werden können, weil deren Salze löslich sind, während das Oxalat unlöslich ist und ferner müssten sich zwei der Säuren, die lösliche Salze bilden, in das Quecksilberoxyd theilen. Die Beobachtung ergibt nun, dass in der That nur diejenigen Vorgänge stattfinden, welche Wärme entwickeln. Die Oxalsäure füllt das Merkurioxalat aus der Lösung des Acetates, während das Oxalat durch Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff aufgelöst wird. Dabei wird stets ziemlich genau diejenige Wärmemenge entwickelt, welche nach obigen Zahlen einer vollständigen Umsetzung entspricht. Dasselbe gilt für den Fall, dass man die Lösung des Acetates mit Chlorwasserstoff, oder die Lösung des Chlorides mit Cyanwasserstoff in äquivalenten Mengen versetzt. Die löslichen Salze werden auch im Sinne der positiven Wärmeentwicklung zersetzt. Die umgekehrte Zersetzung, oder eine Theilung der Säuren in die Base, ist durch die volumetrischen Versuche nicht erkennbar. — Die entsprechenden Resultate ergaben sich auch als Berthelot die Kaliumsalze statt der freien Säuren mit den Merkurisalzen in Wechselwirkung brachte.

Horstmann.

Einwirkung der Wärme auf Quecksilberchlorid unter niedrigem Druck von Th. Carnelley (*Chem. soc.* 1882, I, 317 bis 323). Nachdem die Mittheilungen des Verfassers hinsichtlich des heissen Eises (*diese Berichte* XIV, 354a) bereits durch L. Mayer, Boutlerow und Wüllner auf Fehler in der Temperaturbeobachtung zurückgeführt waren, weist Hr. Carnelley selbst nach, dass bei dem Versuch mit Quecksilberchlorid ein ähnlicher Fehler stattgefunden hat. Auch in diesem Falle zeigt des Quecksilberthermometer nicht die Temperatur des verdampfenden Quecksilberchloridklumpens, sondern eine höhere an. Im Calorimeter wird dagegen die Temperatur des Quecksilberchlorids meist niedriger, oder höchstens so hoch wie dessen normaler Schmelzpunkt gefunden. Bei dieser Gelegenheit wurde beobachtet, dass Terpentinöl ungeeignet ist, als calorimetrische Flüssigkeit zu dienen, da es die specifische Wärme zu hoch finden lässt. In Folge davon hat Regnault die specifische Wärme des Quecksilberchlorids zu hoch (0.06889) angegeben, während die von Kopp im Steinkohlenbenzin und die von Carnelley im Petroleum erhaltenen Zahlen (0.064 und 0.06404) miteinander übereinstimmen. Auch die von Regnault ermittelte specifische Wärme des Zinkchlorids (0.14597) ist aus demselben Grunde höher, als ihr wahrer Werth (0.14301).

Mylius.

Ueber die Verzögerung chemischer Wirkung von John J. Hood (*Philos. Mag.* 18, 419—423). Der Verfasser hatte in früheren Arbeiten (*J. B.* 1878, 16) den Verlauf der Oxydation des schwefel-

sauren Eisenoxyduls durch chlorsaures Kali in Bezug auf die Abhängigkeit von dem Verhältnisse der in Lösung befindlichen Mengen chemisch activer Substanzen untersucht und eine Gleichung dafür aufgestellt. Dieselbe hatte zur Voraussetzung, dass die Reaktionsprodukte auf den Verlauf keinen Einfluss üben. Diese Annahme ist durch spätere Beobachtung als unrichtig erkannt worden und Verfasser hat deshalb die Verzögerungen bestimmt, welche die Reaktion durch verschiedene Mengen verschiedener Salze (K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$; $KAl(SO_4)_2$, $(NH_4)Al(SO_4)_2$; $MgSO_4$, $ZnSO_4$) erfährt. Die Versuche haben ergeben, dass die Verzögerung in der Oxydation des Ferrosulfates durch Kaliumchlorat bei Gegenwart von Schwefelsäure proportional dem Gewichte des beigemischten inactiven Salzes ist, und dass Salze gleicher oder ähnlicher chemischer Zusammensetzung in gleichen Gewichten gleiche verzögernde Wirkung üben. Letzteres gilt wenigstens von den drei Alkalisulfaten, sowie für die beiden Alaune, nicht so sehr für Magnesium- und Zinksulfat. Die Thatsache, dass gleiche Mengen der Alkalisulfate und der Alaune gleiche Wirkungen äussern, deutet darauf hin, dass die von einem einzelnen Moleküle verursachte verzögernde Wirkung proportional dem Gewichte desselben sei.

Schertel.

Ueber die specifischen Volumina der Elemente in flüssigen und festen Körpern von M. Schalfjew (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 241). Da das Quecksilber bei ein und derselben verhältnissmässig niedrigen Temperatur sowohl mit dem Sauerstoff eine Verbindung bilden, als auch aus letzterer wieder ausgeschieden werden kann, wobei keine merklichen Wärmetönungen vor sich gehen, so glaubt Verfasser annehmen zu können, dass in dem Quecksilberoxyd das specifische Volumen des Quecksilbers dasselbe geblieben sei, wie dasjenige des freien Quecksilbers. Aus den auf Grund dieser Annahme zu erhaltenden Daten können dann die specifischen Volumina aller übrigen Elemente abgeleitet werden. Das specifische Volumen des Sauerstoffs ergibt sich, wenn man vom specifischen Volumen des Quecksilberoxyds (19), dasjenige des Quecksilbers (15) abzieht. Dasselbe ist also $= 4$, und die Volumformel des Oxyds wird $= Hg_{15}O_4$ sein. Weiter folgt, dass das specifische Gewicht des Sauerstoffs im Oxyde $= \frac{16}{4} = 4$ ist, und dass der Quotient aus dem specifischen Gewichte durch das Produkt aus dem Atomgewichte mit dem Gewichte des Wasserstoffs: $\frac{4000.0}{0.089578 \cdot 16} = 2790$ oder fast 2800 die stattgefundenen Verdichtung angeben wird. Wenn das specifische Volumen des Sauerstoffs in allen Oxyden unverändert bleibt, so muss das specifische Volumen des Wasserstoffs im Wasser $= 7$ sein, da 18 (specifisches Volumen des Wassers bei 4°) $- 4 = 14 = H_2$ ist. Das specifische Gewicht des Wasserstoffs wird $= 0.1428$ und die Verdichtung $= 1594$ oder 1600.

sein. Dieselben Grössen für das spezifische Volumen und die Verdichtung des Wasserstoffs lassen sich auch aus den von Beketow (*diese Berichte* XII, 686) über die Wärmecapazität des Wasserstoffs im metallischen Zustande ausgeführten Versuchen herleiten. Einer ausführlichen Besprechung unterwirft Verfasser die spezifischen Volumina des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs in den gesättigten, einwerthigen Verbindungen der Fettreihe. Zuerst kommen die Fettsäuren. Aus der Zusammenstellung der Volumina aller Säuren dieser Reihe und einiger Salze folgt, dass das Volumen des durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs doppelt so gross ist, als das des Wasserstoffs im Wasser, nämlich = 14. Dem Kohlenstoff entsprechen drei Grössen: 1. In der mit CH_2 oder COHO verbundenen Gruppe CH_3 ist das Volumen des Kohlenstoffs = 9. 2. In CH_3 der Gruppe $\text{CH}:(\text{CH}_3)_2$ = 6 und 3. In CH_2 und COHO = 3. Das Volumen von CH_2 , der Differenz der Homologen, ist = 17; das der Gruppe CH_3 = $9 + 21 = 30$ oder, wenn letztere sich in $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ befindet = $6 + 21 = 27$. Das Volumen von COHO ist = $3 + 4 + 14 + 4 = 25$. Folgende Tabelle zeigt die aus diesen Daten berechneten theoretischen spezifischen Volumina der einbasischen Fettsäuren, neben denen, die aus direkten Versuchsdaten berechnet sind:

	Spezifische Volumina aus:	
	Versuchsdaten	theoretischen Daten
$\text{CH}_2 \text{O}_2$	37.6 bei 0°	38
$\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$	55.5 » —	55
$\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_2$	72.8 » —	72
$\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$	89.0 » —	89
$(\text{CH}_3)_2 \text{CHCOHO}$	90.7 » —	
$\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2$	106.5 » —	106
$(\text{CH}_3)_2 \text{CHCH}_2 \text{CO}_2 \text{H}$	107.6 » —	
$\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_2$	122.9 » —	123
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \text{CO}_2 \text{H}$	123.0 » -2°	
$(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{CHCO}_2 \text{H}$	123.9 » 0°	
$\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}_2$	140.0 » 12°	140
$\text{C}_8 \text{H}_{16} \text{O}_2$	157.0 » 15.7°	157
Isooctylsäure	157.0 » 12.4°	
$\text{C}_9 \text{H}_{18} \text{O}_2$	174.1 » 17.5°	174
Isononylsäure	174.9 » 18°	
$\text{C}_{13} \text{H}_{24} \text{O}_2$	226.5 » 20°	225

Aus der nahen Uebereinstimmung aller Zahlen beider Kolonnen lässt sich der folgende allgemeine Schluss, der auch für alle übrigen Verbindungen anwendbar bleibt, ziehen: »Die Temperatur der einfachen Kommensurabilität der Elemente steigt zugleich mit dem Anwachsen des Molekulargewichts«. Das Moment der einfachen Kommensurabilität für das Wasser ist $= 4^0$, da bei dieser Temperatur das spezifische Volumen $= 18$ ist und das Verhältniss der es zusammensetzenden Elemente durch die einfachen Zahlen $7.2 + 4$ ausgedrückt wird. Mit der Veränderung der Temperatur und folglich auch des Volumens können diese Verhältnisse sehr verwickelt werden. Das Aufsuchen einer solchen Temperatur für alle anderen Verbindungen ist für die Erforschung der spezifischen Volumina von höchster Wichtigkeit. Ebenso wie die Säuren, nimmt Verfasser weiterhin auch die anderen Verbindungen durch, für die er ganz analoge Tabellen bringt, wobei er zum Schlusse kommt, dass diese Verbindungen der Grösse ihrer spezifischen Volumina nach in 5 Gruppen getheilt werden können. Zuerst kommen mit dem geringsten Volumen 1), die Aldehyde und Ketone, dann folgen 2), Säuren 3), Alkohole 4), Kohlenwasserstoffe, Ester und Säureanhydride und 5) einfache Aether. Wenn man die Volumina der Verbindungen der 1. Gruppe mit der Grösse A bezeichnet, so werden die Volumina der 2. $A + 1$, der 3. $A + 4$, der 4. $A + 6$ und der 5. $A + 10$ sein. Das Volumen einer jeden Verbindung der angeführten Typen kann nach folgenden Formeln berechnet werden:

I. Einfache Verbindungsformen.

Säuren $C_n H_{2n} O_2 : (C_n)9 + 3(n-1) + (H_{2n})7(2n-1) + 14 + (O_2)4.2$.

Alkohole $C_n H_{2n+2} O : (C_n)9 + 3(n-1) + (H_{2n+2})7(2n+2) + (O)4$.

Aldehyde u. Ketone $C_n H_{2n} O : (C_n)15 + 3(n-1) + (H_{2n})7(2n) + (O)8$.

Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2} : (C_n)15 + 3(n-1) + (H_{2n+2})7(2n+2)$.

II. Zusammengesetzte Verbindungsformen.

Aether $C_n H_{2n+2} O : (C_n)15 + 3(n-1) + (H_{2n+2})7(2n+2) + (O)4$.

Ester $C_n H_{2n} O_2 : (C_n)21 + 3(n-1) + (H_{2n})7(2n) + (O_2)4.2$.

Säureanhydride $C_n H_{2n-2} O_3 : (C_n)27 + 3(n-1) + (H_{2n-2})7(2n-2) + (O_3)4.2 + 8$.

Das allgemeine Resultat der Erforschung der spezifischen Volumina der einwerthigen gesättigten Verbindungen besteht in folgendem: »Die spezifischen Volumina des Wasserstoffs und Sauerstoffs sind von der Molekulargrösse der Verbindungen ganz unabhängig; ersterem entspricht beständig die Zahl 7 oder 14, letzterem 4 oder 8. Die spezifischen Volumina des Kohlenstoffs sind alle Multipla von 3. Mit dem Anwachsen der Anzahl der Kohlenstoffatome nähert sich die mittlere Grösse seines spezifischen Volumens immer mehr und mehr der Zahl 3«.

Jawela.

Ueber die elektromotorische Kraft eines Zink-Kohle-Elementes von Berthelot (*Compt. rend.* 95, 11). Durch die Polarisation vermindert sich die elektromotorische Kraft der galvanischen Elemente und damit proportional die Energiemenge, welche ein Element an die Vorgänge in dem Stromkreis abzugeben vermag. Hr. Berthelot hat nun für ein Element aus Zuckerkohle in verdünnter Schwefelsäure constatirt, dass in der That die chemische Wirkungsfähigkeit mit zunehmender Polarisation entsprechend abnimmt. Zwei jener Elemente zersetzen z. B. gleich nach dem Schliessen sowohl angesäuertes Wasser als auch Kaliumsulfat. Nach einiger Zeit jedoch vermögen dieselben nur noch die Zersetzung des Wassers zu bewirken, welche 69 Cal. erfordert, aber nicht mehr die des Kaliumsulfates, welche 103 Cal. verlangt.

Horstmann.

Ueber die Elektrolyse des Wasserstoffsuperoxydes von Berthelot (*Compt. rend.* 95, 8). Das Wasserstoffsuperoxyd (in sehr verdünnter angesäuerter Lösung) wird nach dem Verfasser durch den elektrischen Strom zersetzt, aber die Zersetzung erscheint bei kleiner elektromotorischer Kraft nur als eine Beschleunigung der langsamen, freiwilligen Zersetzung in Wasser und Sauerstoff. Wasserstoff am negativen Pol tritt erst auf wenn ein Daniell'sches Element angewendet wird. Dieses Element vermag 24.5 Cal. an die Vorgänge im Stromkreis abzugeben (vgl. diese Berichte XV, 72). Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Sauerstoff und Wasserstoff erfordert aber 23.7 Cal. Die Zersetzung in Wasser und Sauerstoff geht unter Wärmeentwicklung vor sich; sie erfordert keine Zufuhr von Energie und kann daher durch die schwächsten elektromotorischen Kräfte bewirkt werden.

Horstmann.

Ueber die Molekularrefraktion flüssiger, organischer Verbindungen von H. Landolt (*Ann.* 203, 75—112) ist im Wesentlichen bereits vom Verfasser in den *Berichten* XV, 1031 mitgetheilt. Pinner.

Einfluss der Zusammendrückbarkeit der Elemente auf die Zusammendrückbarkeit der Verbindungen, welche dieselben bilden von L. Troost (*Compt. rend.* 95, 135). Da das Jod in hohen Temperaturen nicht mehr regelmässig sich ausdehnt, hat Verfasser versucht, ob diese Unregelmässigkeit auch bei den Jodverbindungen statthat. Da jedoch sehr hohe Temperaturen wegen der Zersetzlichkeit der Jodverbindungen nicht angewendet werden konnten, so hat Verfasser den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilberjodids bei 440° und bei starker Verminderung des Drucks studirt. Sowohl das Quecksilber wie das Quecksilberchlorid zeigten bei dieser Temperatur unter jedem Druck normale Gasdichte (Hg gefunden bei 757 mm = 6.95, bei 77 mm = 6.91, bei 71 mm = 6.94, berechnet 6.93, HgCl₂ gefunden bei 757 mm = 9.51, bei 74 mm = 9.38, berechnet 9.39), dagegen

zeigte sich d für HgJ_2 bei 753 mm = 15.89, bei 84 mm = 14.90, bei 46 mm = 14.82, während die Theorie 15.712 verlangt. Also ist auch beim Quecksilberjodid der Ausdehnungscoefficient grösser als bei der Luft.

Pinner.

Dampfdichtebestimmungen in Glasballons bei der Kochtemperatur des Selen von L. Troost (*Compt. rend.* 95, 30). Verfasser hat jetzt in eigens dazu verfertigten Glasballons von sehr schwer schmelzbarem Glase und einem Rauminhalt von ca. 300 ccm die Dampfdichte verschiedener Körper im Dampf von Selen (665°) bestimmt. Quecksilberchlorid ergab eine Dampfdichte = 9.87 (berechnet 9.38). Jod beginnt bei dieser Temperatur noch nicht, sich zu dissociiren, seine Dichte wurde = 8.57 und 8.53 gefunden, berechnet 8.7. Dagegen nähert sich die Dichte des Schwefels, welche bei 440° = 6.6 (S_8) ist, bei dem Kochpunkt des Selen schon der bei hohen Temperaturen beobachteten Dichte (S_2 = 2.2), da dieselbe = 2.94 und 2.92 gefunden wurde.

Pinner.

Anorganische Chemie.

Untersuchungen über die Ueberchlorsäure von Berthelot (*Soc. chim.* 1882, 88, 1—5).

Détonation de l'acétylène, du cyanogène et des combinaisons endothermiques en général von Berthelot (*Soc. chim.* 88, 5).

Neue Bestimmung des Atomgewichtes des Aluminiums von J. W. Mallet (*Chem. News* 45, 255, 268, 281, 46, 15). Siehe diese Berichte XIV, 1706.

Einwirkung der Arsensäure und der Phosphorsäure auf die wolframsauren Natriumsalze und eine neue Methode der Analyse der Wolframate von J. Lefort (*Ann. Chem. Phys.* XXV, 200 bis 211; vergl. diese Berichte XIV, 2059).

Ueber die Verbrennung der Cap-Diamanten von H. E. Roscoe (*Ann. chim. Phys.* (5) 26, 136—141; vergl. diese Berichte XV, 1435).

Beobachtungen über Zersetzung der metallischen Formiate bei Gegenwart von Wasser von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 1882, 537; vergl. diese Berichte XV, 349).

Ueber die durch Stickstoffoxyd bewirkten Verbrennungen von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 1882, 513—517; s. diese Berichte XV, 75).

Ueber Oxyfluoride des Molybdäns von F. Mauro und R. Panebianca (*Gazz. chim.* 1882, 183).

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen von L. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* (2) 25, 398—430, siehe diese Berichte XV, 1561). — VI. Ueber die normalen Erythrochromsalze. Erythrochromnitrat, $\text{HO} \cdot (\text{Cr}_2, 10 \text{NH}_3) \cdot 5 \text{NO}_3, \text{H}_2\text{O}$. Die Lösung von (5 g) Rhodochlorid in (50ccm) Wasser und (35ccm) verdünntem Ammoniak wird nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen tief carmoisinroth und giebt, unter Abkühlen mit 4—5 Volumen verdünnter Salpetersäure versetzt, einen carmoisinrothen, krystallischen Niederschlag von chlorhaltigem Erythrochromnitrat. Das Salz wird mit verdünnter Salpetersäure decantirt, bis die Flüssigkeit chlorfrei ist, dann in Wasser gelöst und durch Einfiltriren in einen grossen Ueberschuss verdünnter Salpetersäure gefällt. Carmin- bis carmoisinrothes Krystallpulver, aus verwachsenen Oktaëdern bestehend; zersetzt sich bei längerem Stehen auch in verschlossenen Gefässen. Bei 100° wird es unter Gewichtsverlust dunkelgrün bis schwarz; beim Glühen hinterlässt es voluminöses Chromoxyd. In kaltem Wasser ist es ziemlich löslich, beim Kochen Chromoxydhydrat abscheidend. Wird die wässrige Lösung vor dem Kochen mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt, so geht das Salz in Roseochromnitrat über. Erythronitrat ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in concentrirter langsam löslich mit violetter Farbe und geht dann allmählich in salpetersaures Chromoxyd und Ammoniumnitrat über. Festes Erythronitrat mit Salzsäure gekocht wird zum Theile zu Chlorpurpureochromchlorid; die überstehende Lösung ist violett. In verdünntem Ammoniak löst es sich mit intensiver Carminfarbe zu basischem Erythronitrat. In Weingeist ist es völlig unlöslich. Die kalt bereitete wässrige Lösung besitzt folgende Reaktionen: verdünnte Salzsäure fällt nicht; concentrirte Salzsäure im Ueberschuss unvollständig und erst nach längerem Stehen; der Niederschlag besteht nach 24 Stunden zumeist aus Chlorpurpureochlorid; 2 Volume concentrirter Bromwasserstoffsäure füllen (nach 24 Stunden fast vollständig) Erythrochrombromid. Verdünnte Schwefelsäure scheidet erst nach Zusatz von Weingeist Erythrosulfat aus. Kieselflussäure fällt sofort und vollständig einen rosenrothen, nicht krystallinischen Niederschlag. Wasserstoffplatinchlorid fällt das Erythronitrat erst nach Zusatz einer geringen Menge Weingeist in dünnen chokoladefarbigen Nadeln oder nach Zugabe von verdünnter Salzsäure. Ferridcyankalium scheidet auch aus ziemlich verdünnten Lösungen beim Stehen sehr schöne dunkelrothe Nadeln ab, Ferrocyankalium einen violetten voluminösen, allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag. Quecksilberchlorid fällt erst nach Zusatz von etwas Salzsäure, Natrium- oder Kaliumquecksilberchlorid sofort voluminöse, blassviolettrothe Niederschläge. Unterschwefelsaures Kalium bewirkt erst nach längerem Stehen die Bildung von ziemlich grossen carmoisinrothen Krystallen des Erythrodithionates. Pyrophosphorsaures Natron erzeugt einen

hellvioletten im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen amorphen Niederschlag; chromsaures Kali fällt nicht, doppelt chromsaures schon aus verdünnten Lösungen einen rothgelben, durch Schütteln käsig-voluminös werdenden Niederschlag.

Erythrochrombromid, $\text{HO} \cdot (\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) \cdot \text{Br}_3, \text{H}_2\text{O}$, wird aus Rhodochlorid entsprechend wie das Erythronitrat gewonnen. Unter dem Mikroskope zeigt es lange flache schief abgeschnittene, oftmals zerklüftete Nadeln von carmoisinrother Farbe; neben Vitriolöl verliert es allmählich alles Wasser. Nach 24stündigem Erhitzen auf 100° geht das trockene Salz völlig in Rhodochrombromid über. Das Erythro-bromid ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich mit neutraler Reaktion. Die Lösung verhält sich beim Kochen wie die des Nitrates und erfährt dieselben Uebergänge in das Roseo- und Purpureosalz. Mit Chlorsilber geschüttelt tauscht es alle fünf Bromatome gegen Chlor aus. Wie die Rhodosalze zeigt auch das Erythrochrombromid durch sein Verhalten gegen Alkalien eigenthümliche Bindung des einen Bromatoms, indem es aus ammoniakalischer Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Weingeist basisches Erythrosalz ausscheidet. Die concentrirte Lösung des Bromides wird durch salpetrigsaures Natron nicht gefällt und es gelingt die Gewinnung eines Xanthosalzes überhaupt nicht; doch scheint die mit reichlichem salpetrigsaurem Natron versetzte Lösung auf Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure ein orangegelbes, leicht wieder in Erythrochrombromid übergehendes krystallisches Perbromid zu bilden. — Mit frisch gefülltem Silberoxyd geschüttelt, liefert Erythrochrombromid eine rothe alkalische Lösung von Erythrochromhydrat, aus welcher durch verdünnte Salpetersäure das Nitrat gefällt wird; durch weitere Einwirkung von Silberoxyd entsteht Roseochromchromat, während metallisches Silber abgeschieden wird. — Erythrochromsulfat, $(\text{HO} \cdot \text{Cr}_2, 10\text{NH}_3)_2, 5\text{SO}_4$, aus der kalt gesättigten Lösung des Bromides durch verdünnte Schwefelsäure und allmählichen Zusatz von $\frac{1}{4}$ Vol. Weingeist als blasse carmoisinrother Niederschlag in sehr kleinen Nadeln zu erhalten. — Erythrochromchloridjodid $\text{HO} \cdot (\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) \cdot \text{Cl} \cdot \text{J}_4, \text{H}_2\text{O}$, wird aus der rothgewordenen ammoniakalischen Lösung des Rhodochlorides mittelst concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Abkühlen gefällt. — Erythrochromplatinchlorid $(\text{HO} \cdot \text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) : 5\text{PtCl}_6, 10\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung fällt aus, wenn zu der kalt gesättigten Lösung des Erythronitrates überschüssiges Wasserstoffplatinchlorid und hierauf eine nur geringe Menge Weingeist gesetzt wird und stellt einen hell chokoladebraunen Niederschlag sehr dünner Nadeln dar, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Dagegen giebt Erythrochlorid in ziemlich concentrirter Lösung (aus Erythrochrombromid, Chlorsilber und Wasser dargestellt) mit Wasserstoffplatinchlorid fast augenblicklich einen ziegelrothen aus Kreuzen und

Sternen farrenkrautähnlicher Aggregate bestehenden Niederschlag, welcher durch Auswaschen mit Wasser in den chokoladefarbenen übergeht. Aus den ersten Waschwässern wird nach Zusatz von Weingeist, aus den späteren, rein rothen, auf Zusatz von Platinchlorid und Weingeist das nadelförmige Salz in erheblicher Menge erhalten. Verfasser folgert hieraus, dass die rothe Fällung aus der Erythrochloridlösung die Zusammensetzung: $\text{HO} \cdot (\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{PtCl}_6$ besitze und durch Wasser zersetzt werde nach der Gleichung $5[(\text{HO} \cdot \text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{PtCl}_6] = \text{HO} \cdot (\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) \cdot \text{Cl}_5 + 2[(\text{HO} \cdot \text{Cr}_2, 10\text{NH}_3)_2 \cdot 5\text{PtCl}_6]$. Von den $10\text{H}_2\text{O}$, welche das Doppelsalz enthält, entweichen acht neben Vitriolöl, die übrigen bei 100° .

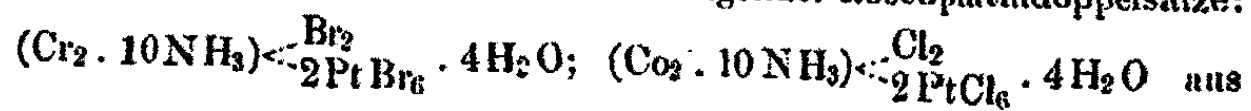
VII. Ueber die basischen Erythrochromsalze. Dieselben verhalten sich zu den Erythrosalzen genau wie die basischen Rhodosalze zu den normalen. Basisches Erythrochrombromid $(\text{HO}) \cdot (\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) \cdot \text{OH} \cdot \text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus der dunkelcarminrothen Lösung des normalen Erythrobromides in verdünntem Ammoniak durch allmählichen Zusatz von Weingeist gefällt, bildet violettrothe, stark glänzende Krystallblätter, bisweilen von Centimeterlänge, unter dem Mikroskope als flache, meist schief abgeschnittene gestreifte und hohlmeisselförmig ausgekehrte Nadeln erscheinend. Sie verlieren das Wasser neben Vitriolöl und zersetzen sich bei 100° . Das Salz ist in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion löslich und wird durch Bromwasserstoff, aber nicht durch Bromammonium, in das normale Salz übergeführt. Die wässrige Lösung wird durch unterschwefelsaures Natron beim schütteln in schönen carmoisinrothen Nadeln des basischen Dithionates gefällt, durch Ferrocyankalium in lilafarbenen, unter dem Mikroskope undeutlich farrenkrautartigen Krystallaggregaten, durch Ferridcyankalium erst nach Zusatz von verdünntem Ammoniak als röthlich chamoisfarbiger Niederschlag, durch Kaliumquecksilberchlorid in lilafarbenen äusserst kleinen Nadeln, durch Natriumplatinchlorid als reichlicher ziegelrother unter dem Mikroskope körnig erscheinender Niederschlag. Basisches Erythrochromnitrat $\text{HO} \cdot (\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) \cdot 4\text{NO}_3 \cdot \text{OH} \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, glänzende, carmoisinrothe mehrere Millimeter bis 1 Centimeter lange dünne Blätter, die unter dem Mikroskope als spitze rhombische und sechseckige Tafeln erscheinen, zersetzt sich auch in geschlossenen Gefässen und im Dunkeln. — Basisches Erythrochromdithionat $\text{HO} \cdot (\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) \cdot 2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wird aus den Lösungen der basischen Erythrosalze, am zweckmässigsten aus der roth gewordenen ammoniakalischen Lösung des Rhodochlorids durch Zusatz von unterschwefelsaurem Natron erhalten. Die Fällung ist vollständig; das Salz erscheint als fächerförmige Bündel ungemein schöner, dunkelviolettrother, glänzender, schief abgeschnittener Nadeln, häufig von mehr als Centimeterlänge. Bei 100° verliert das lufttrockene Salz in wenigen Stunden 2 Mol. Wasser + 2 Mol. Ammoniak und wird violett.

Die violetten Pseudomorphosen sind in kalter concentrirter Salzsäure reichlich löslich und setzen beim Stehen Cleve's Tetraminchromchlorid ab, dessen wässerige Lösung beim Schütteln mit Ammoniumsulfat das entsprechende Chlorosulfat liefert (siehe das entsprechende Verhalten des basischen Rhododithionates *diese Berichte* XV, 1566).

VIII. Zur Theorie und Bildung der Chromammonialsalze. Das in den Rhodo- und Erythrosalzen befindliche Hydroxyl kann weder an den pentavalenten Stickstoff noch als basisches Hydroxyl an das Chrom gebunden sein, da es sich nicht mit Säuren unter Wasserbildung umsetzt; im ersteren Falle müssten die normalen Rhodo- und Erythrosalze ausserdem den Charakter starker Basen besitzen, was nicht der Fall. Dieses Hydroxyl muss vielmehr analog den radicalen Chlor-, Brom- und Jodatomen der Purpureosalze an das hexavalente Chromdoppelatom gebunden sein, eine Bindung, wie solche nach Peligot's (*Ann. Chim. Phys.* (3) 12, 533; 14, 240) vom Verfasser bestätigter Angabe sich in dem grünen, gewässerten Chromchlorid findet, welches in kalter, wässriger Lösung nur zwei Drittel des Chlors an Silbersalpeter abgibt, den Rest erst beim Kochen. Die Auffassung, dass die Rhodosalze zu den Erythrosalzen in derselben Beziehung stehen, wie die Purpureoreihe zu der Roseoreihe (Uebergang der Purpureoverbindungen in Roseosalze durch Einwirkung von Alkalien, Umwandlung der Roseosalze in Purpureosalze durch Erwärmung auf 100—110° u. s. w.), hält nicht Stich, weil die fünf Chloratome des Rhodo- wie Erythrochlorides gleich leichten Austausch mit salpetersaurem Silber erfahren, und im basischen Rhodosalze — nach der bezeichneten Auffassung Dihydroxyloppurpureosalz — die beiden Hydroxyle völlig verschiedenes Verhalten zeigen. Dagegen weist Verfasser nach, dass die Rhodosalze in allem Wesentlichen sich halb wie Hydroxyloppurpureosalze, halb wie Roseosalze verhalten. Die fünf Halogenatome in den Rhodohaloidsalzen verhalten sich wie die sechs Halogenatome in den entsprechenden Roseosalzen. Die Eigenthümlichkeit der Rhodosalze, dass sie ein Aequivalent elektronegatives Radical schon durch Einwirkung von Alkalien mit Hydroxyl vertauschen, wurde vom Verfasser auch an den Roseosalzen nachgewiesen, indem er basische Roseosalze mit zwei basischen Hydroxylen darstellte.

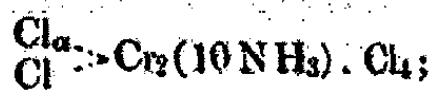
Basische Roseosalze. Basisches Roseokobaltdithionat, $(\text{Co}_2, 10\text{NH}_3) \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Wird Nitrosopurpureokobaltnitrat (5 g) mit verdünntem Ammoniak (60—70 ccm) gekocht, so erhält man eine violette Lösung, aus welcher durch Uebersättigen mit Säuren gewöhnliche Roseosalze erhalten werden. Versetzt man aber die ammoniakalische Lösung mit unterschwefelsaurem Natron (6 g) in concentrirter Lösung, so scheidet sich nach Zusatz von wenig Weingeist

sofort, nach einstündigem Stehen und fleissigem Umrühren allmählich, ein carmoisinrother Niederschlag glänzender, rhomboidaler Tafeln oder monokliner Oktaëder aus. Das Salz löst sich leicht in ganz verdünnter Salzsäure unter Umwandlung in Roseochlorid, ebenso in Salmiak, aus welchem es Ammoniak frei macht. Bei 100° verliert es 4 Moleküle Wasser und giebt sogar auf 125° erhitzt, nach dem Wiederauflösen in verdünnter Säure die Reaktionen des Roseosalzes. — Basisches Roseochromdithionat, $(\text{Cr}_2 \cdot 10\text{NH}_3) \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aus der mit verdünntem Ammoniak versetzten, concentrirten, wässerigen Lösung des reinen Roseochrombromides entsprechend dem basischen Kobaltsalze dargestellt und in Aussehen und Eigenschaften demselben völlig entsprechend. — Die Uebereinstimmung der Eigenschaften der basischen Roseosalze mit den basischen Rhodosalzen gestattet die letzteren als halb Hydroxyloppurpureo- halb Roseosalze zu betrachten. Der Umstand, dass die Roseo- und Rhodosalze mit Ammoniak basische Salze liefern, welche durch Ammoniaksalze unter Entbindung von Ammoniak in normale Salze zurückverwandelt werden, beweist dem Verfasser, dass auch das basische Hydroxyl dieser Salze an Chrom und nicht an fünfwertigen Stickstoff gebunden ist. Denn nicht nur ist dieses Verhalten gegen Ammoniak und dessen Salze das der Metalle der Magnesium- und Zinkgruppe, sondern es würde auch die Ueberführung der normalen Salze in basische durch Ammoniak schwer verständlich sein, wenn jene eigenthümlich sich verhaltenden elektro-negativen Radikale der Roseo- und Rhodosalze an fünfwertigen Stickstoff gebunden wären, da die Metallammoniumhydrate sämmtlich weit stärkere Basen sind, als das Ammoniak. Für die direkte Bindung an das Metall spricht auch die Existenz folgender Roseoplatindoppelsalze:

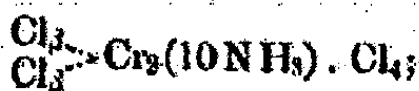


welchem nach dem Verfasser $(\text{Co}_2 \cdot 10\text{NH}_3) \cdot \overset{2\text{NO}_3}{\underset{2\text{PtCl}_6}{\text{---}}} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entsteht; sowie die weitere Thatsache, dass zwar Purpureo- und Roseo-, nicht aber die Luteokobaltsalze (welche Platindoppelsalze mit 3 Atomen Platin, jedoch keine basischen Salze durch Einwirkung von Ammoniak bilden) durch Ferrocyankalium zu Verbindungen von divalentem Kobalt reducirt werden. Die Erythrochromsalze enthalten neben dem Purpureohydroxyl gleichfalls ein negatives, durch Ammoniak gegen Hydroxyl vertauschbares Radikal; die basischen Erythrochromsalze vermögen aus Ammoniaksalzen das Ammoniak nicht auszutreiben, wie vermuthlich geschehen müsste, wenn das basische Hydroxyl an fünfwerthigen Stickstoff gebunden wäre; in diesen Beziehungen zeigen die Erythrosalze die Eigenschaften der Chromoxydsalze. Verfasser nimmt bei dem aus zwei vierwerthigen Chromatomen gebildeten, sechswerthigen Doppelatomen drei verschiedene nach aussen wirkende Valenzen an,

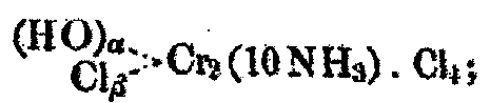
welche er durch α , β , γ bezeichnet, so dass folgende Symbole entstehen:



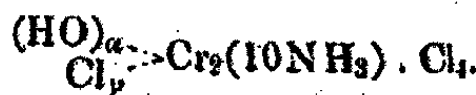
Chloropurpureochlorid



Roseochlorid.



Rhodochlorid



Erythrochlorid.

Nach dem Verfasser ist es wahrscheinlich, dass in den Purpureo- und Roseosalzen die beiden Chromatome symmetrisch, in den Rhodo- und Erythrosalzen dagegen unsymmetrisch verbunden sind, d. h. dass die nach aussen wirkenden Angriffspunkte des einen Chromatomes theilweise verschieden von denen des anderen sind. — Zur Erläuterung der Bildung der Chromammoniakverbindungen nimmt Verfasser für das Chromchlorürammoniak die Formel $\text{Cr} : (\text{H}_3\text{N} \cdot \text{H}_3\text{N} \cdot \text{H}_3\text{N})_2 \text{Cl}_2$ an. Bei rascher Oxydation durch Sauerstoff oder Luft wird es in basisches Rhodochlorid übergeführt. Die Oxydation tritt aber auch ein bei Ausschluss von Luft, indem bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak das Chromchlorürammoniak dem Wasser Hydroxyl entzieht und Wasserstoff entbindet; hierbei entsteht hauptsächlich basisches Roseochlorid, welches mit Salmiak in normales Salz übergeht. 2 Moleküle Chromchlorürammoniak verlieren 2 Moleküle Ammoniak und nehmen dafür 2 Atome Hydroxyl auf unter Bildung der beiden isomeren Salze des basischen Rhodo- oder Roseochlorides, analog der Oxydation des wässrigen Chromchlorürs, welches nach Peligot an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt unter Bildung des basischen Chromchlorides, $\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4$.

Schertel.

Schwefelarsen in wässriger Lösung von Hans Schulze (*J. f. prakt. Chem.* (2) 25; 431—452). Die Thatsache, dass Schwefelwasserstoff eine rein wässrige Auflösung von arseniger Säure nicht, oder doch nur sehr unvollständig zu fällen vermöge, hatte bisher eine eingehende Untersuchung nicht erfahren; man schien geneigt, die Bildung eines Oxysulfuretes anzunehmen. (Berzelius, *Lehrbuch*, 5. Aufl., Bd. II, 269. *Neues Handwörterbuch*, Bd. I, 292.) Nach dem Verfasser färbt sich eine 1 procentige, wässrige Lösung von krystallischer, arseniger Säure bereits nach Eintritt weniger Blasen Schwefelwasserstoffgases gelb, verliert an Klarheit und erscheint nach der Sättigung im reflectirten Lichte rothgelb und trübe. Die Trübung ist jedoch eine nur scheinbare, von Fluorescenz verursachte; im durchfallenden Lichte zwischen planparallelen Glaswänden und unter dem Mikroskope erscheint die Lösung klar und rothgelb. Ist die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt, so enthält sie keine arsenige Säure, sondern nur noch Arsentrisulfid, wie mehrfache Analysen bezeugen.

Diese Lösung besitzt eine sehr hohe Färbekraft. Das wasserlösliche Schwefelarsen ist eine Colloidsubstanz; es geht auch nach Wochen nicht durch Pergamentpapier und lässt sich durch Dialyse leicht und vollständig von arseniger Säure trennen. — Stärkere Lösungen von Arsenitrioxyd werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff rasch undurchsichtig und haben, von schaumigen Absonderungen geringer Mengen festen Sulfüres abfiltrirt, das Ansehen einer gelben Milch, ohne jedoch Emulsion zu sein. Durch Verdünnen mit Wasser werden sie durchsichtig, stehen aber den direkt bereiteten Lösungen gleichen Verdünnungsgrades an Durchsichtigkeit nach und reflectiren das Licht mit mehr oder minder rein gelber Farbe. Sehr concentrirte Lösungen werden erhalten, wenn man in der Arsensulfurlösung wiederholt neue Mengen arseniger Säure auflöst, jedesmal wieder Gas einleitet und schliesslich das ausgeschiedene feste Sulfür entfernt; auf diese Weise wurde eine Lösung gewonnen, welche 1 Theil As_2S_3 in 1.67 Theilen Wasser enthielt. — Die verdünnten (weingelben) Lösungen sind auch bei monatelangem Stehen in verschlossenen Gefässen beständig, concentrirtere scheiden nach längerer Zeit geringe Mengen unlöslich gewordenen Sulfüres in zarten Flocken aus. In verticalen, engen Röhren lichtet sich dabei der obere Theil der Lösung, während der untere an Tiefe der Färbung zunimmt. Man kann die Lösungen stundenlang im Sieden erhalten, ohne merkliche Veränderungen, ausgenommen eine sehr schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff, zu bemerken. Bei freiwilligem Verdunsten hinterlassen die Lösungen reines, wasserfreies Triarsulfid entweder in dünnen, zusammengerollten, ziegelrothen Häutchen oder gelben und rothgelben Stückchen von glänzendem, muscheligen Bruche, in Wasser nicht wieder löslich. — Fein vertheilte, amorphe Kohle, besonders Thierkohle, reisst das Schwefelarsen aus der Lösung mit sich nieder. Die Gegenwart löslicher Salze verursacht den Uebergang der löslichen Modification in die unlösliche ebenso wie die freier Säuren; doch zeigen sich die verschiedenen Substanzen in verschiedenem Masse wirksam, und Verfasser hat für eine Anzahl derselben die Verdünnung ermittelt, bei welchen die Wirksamkeit eben aufhört. Die schwächeren, anorganischen Säuren besitzen eine geringere Fällungsenergie, als die stärkeren; Borsäure selbst in concentrirter Lösung und Kohlensäure fällen nicht, Salzsäure noch in der Verdünnung von 1:555. Organische Säuren, Alkohol, Rohrzucker u. s. w. besitzen keine oder nur schwache, fällende Wirkung. Leicht erkennbare Regelmässigkeiten finden sich in der Wirkungsweise der Salze. Dieselbe ist so gut wie nicht beeinflusst von der Natur der Säure, wohl aber von der des Metalles. Die geringste Fällungsenergie kommt den einwerthigen Metallen und unter diesen stets dem Kalium zu. Weit beträchtlicher ist sie bei den Salzen zweiwertiger Basen, am stärksten bei den Sesquioxydsalzen von Chrom, Eisen und Thonerde.

unter welchen wiederum das Chrom die niedrigste Stelle einnimmt; so ist die Grenze der fällenden Wirkung des Chromchlorides bei 20000facher, des Eisenchlorides bei 50000facher, des Aluminiumchlorides bei 83000facher Verdünnung. Die Doppelsalze der Metalle verhalten sich wie Salze des Metalles von der höheren Valenz. Zwischen der Wirkungsfähigkeit der genannten drei Metallgruppen sind keine Uebergänge, sondern weit klaffende Differenzen. Bewirkt man die Fällung mit Lösungen gerade noch wirksamer Concentration, so gewinnt die gelbe Flüssigkeit vor deutlich eintretender Trübung das Aussehen der durch Verdünnen concentrirter Lösungen entstehenden. — Verfasser verweist auch auf die von Stingl und Morawski in ihrer Arbeit »Ueber die Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff«, *Journ. pr. Chem.* [2] 20, 276, mitgetheilten Ergebnisse in Betreff der flockigen Ausscheidung des Schwefels bei Gegenwart von Mineralsäuren und Salzlösungen.

Schertel.

Oxydationen der Titansäure von A. Piccini (*Atti della R. Accad. dei Lincei* 1881—1882, 180—181; *Gazz. chim.* 1882, 151—154). Verfasser suchte den rothgelben Körper zu isoliren, welcher nach Schönn durch Behandlung der Titansäure mit Wasserstoffhyperoxyd entsteht. Titansäure, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, wurde in der Kälte mit Baryumhyperoxyd in kleinen Mengen bis zum schwachen Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd versetzt und zur filtrirten gelben Lösung Ammoniak im Ueberschuss gegeben. Der flockige Niederschlag bildet, zwischen Papier getrocknet, ein hellgelbes Pulver, welches, im Vacuum erwärmt, Wasser und Sauerstoff abgibt, mit kalter Salzsäure eine gelbrothe, etwas Chlor entwickelnde Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure eine gelbe Lösung liefert, die im Vacuum nach einigen Wochen unter Gasentbindung und Absetzen eines weissen Niederschlages sich entfärbt. Die schwefelsaure Lösung entfärbt sich auch mit Kaliumpermanganat unter Entwicklung feinsten Gasbläschen. Diese Reaktion wurde zur Analyse benutzt und aus den Beobachtungen 4 Gewichtstheile O auf 100 Gewichtstheile TiO_2 berechnet. Verfasser behält sich die weitere Untersuchung vor.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Thiophosphorylchlorid auf Silbernitrat von T. E. Thorpe und Septimus Dyson (*Chem. societ.* 1882, 297 — 300). Thiophosphorylchlorid wirkt auf Silbernitrat bereits in der Kälte heftig ein unter Entwicklung eines Gemisches von rothen und weissen Dämpfen. Diese condensirten sich in einer U-Röhre in Kältemischung zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich rasch zersetzte unter Entwicklung von Dämpfen von Untersalpetersäure, Stickoxyd und Nitroxylchlorid und mit Hinterlassung eines festen Rückstandes von Nitrosulfonsäureanhydrid, S_2O_5 : $(\text{ONO})_2$. Weil dieses erst bei 360° siedet, so kann es in dem flüch-

tigen grünen Destillate noch nicht enthalten gewesen sein, sondern ist vermuthlich durch die Wirkung von schwefliger Säure auf Untersalpetersäure entstanden: $2\text{SO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4 = \text{S}_2\text{O}_5(\text{NO}_2)_2 + \text{N}_2\text{O}_3$. Die Wirkung des Thiophosphorylchlorides auf salpetersaures Silber entspricht der Gleichung: $\text{PSCl}_3 + 4\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 + \text{AgCl} + \text{SO}_2 + 2\text{NOCl} + \text{N}_2\text{O}_4$. Schortel.

Versuche über die Wirkung von Kaliumamalgam, Schwefelwasserstoff und Kalihydrat auf tetrathionsaures und pentathionsaures Kalium von Vivian Lewes (*Chem. societ.* 1882, 300—305). Wird die Lösung von reinem Kaliumtetrathionat mit kleinen Antheilen von Kaliumamalgam bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, so enthält die Lösung nur noch unterschwefligsaures Salz ($\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{K}_2 = 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$); wird der Zusatz bis zur stark alkalischen Reaktion fortgesetzt, so tritt auch Schwefelkalium auf. Pentathionsaures Kalium (siehe Darstellung *dieser Berichte* XIV, 990) gab beim Eintragen von Kaliumamalgam einen beträchtlichen Niederschlag von Schwefel. Derselbe wurde abfiltrirt, als eine schwach alkalische Reaktion sich zeigte, und die klare Lösung gab nun die Reaktion der unterschwefligsauren Salze. Ein Ueberschuss von Kaliumamalgam rief die Bildung von Sulfiden hervor. Das Pentathionat ist also zuerst unter Abscheidung von Schwefel in Tetrathionat übergeführt und dieses sodann in Thiosulfat verwandelt worden. — Eine wässrige Lösung von Tetrathionat wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mehrere Stunden in wohl verschlossener Flasche stehen gelassen, bis der Geruch verschwunden war und das Einleiten von Schwefelwasserstoff so oft wiederholt, bis der Geruch nach längerem Stehen verblieb. Beträchtliche Mengen Schwefels wurden jedesmal ausgeschieden. In der Lösung befand sich nur noch unterschwefligsaures Salz, was durch die Reaktionen sowie durch Analyse des in prismatischen Nadeln krystallisirten Abdampfrückstandes bewiesen wurde. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{S}_8$ oder vermuthlich in zwei Phasen: $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{S} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}$ und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{S}_4$. Die Menge des ausgeschiedenen Schwefels wurde gewogen und stimmte sehr nahe mit der durch die Gleichung erforderten überein. — Die Zersetzung des Pentathionates durch überschüssiges Kali in unterschwefligsaures und schwefligsaures Salz unter Schwefelabscheidung war bisher nur an der Wackenroder'schen Lösung beobachtet worden. Verfasser bestätigte diese Zersetzung auch bei Anwendung des reinen pentathionsauren Kalis. Doch giebt er nach seinen Analysen dem Vorgange die Gleichung: $2\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 + 6\text{KHO} = 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$, während T. Takamatsu und W. Smith (*dieser Berichte* XV, 1440) dafür die Formel $2\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 + 8\text{KHO} = 3\text{S} + 3\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aufstellen. — Lösungen von tetrathionsaurem Kali mit

Kalihydrat in verschlossenen Röhren einige Tage stehen gelassen zeigten keine Abscheidung von Schwefel und kein schwefelsaures Salz hatte sich gebildet, wohl aber schwefligsaures und unterschwefligsaures (siehe die widersprechende Behauptung von W. Smith und T. Takamatsu, *diese Berichte* XV, 1440). Die Umsetzung verläuft den angestellten Analysen zufolge nach der Gleichung $2\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 6\text{KHO} = 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Schertel.

Einwirkung des Wasserstoffs auf Sulfoeyanwasserstoff und Zersetzung des in den Gasfabrikationsrückständen enthaltenen Sulfoeyanates von L. Sestini und A. Funaro (*Gazz. chim.* 1882, 184—190). Um in Ammoniakdüngern, welche aus den Abfällen der Gasfabrikation stammen, das den Pflanzen schädliche Rhodan zu zerstören, wird die Anwendung von Eisen und Schwefelsäure empfohlen, nach deren Einwirkung das gelöste Eisen durch Oxydation und Ausfällen mit Kalk beseitigt wird. — Die Zersetzung des Schwefelcyanwasserstoffs durch nascenten Wasserstoff findet zufolge der Annahme von A. W. Hofmann nach folgenden Gleichungen statt:



Das bei der Reduktion ebenfalls auftretende Methylamin entsteht durch weitere Einwirkung des Wasserstoffs auf den Cyanwasserstoff. Ein Versuch ergab nun aber, dass erst gegen Ende der Zersetzung Methylsulfadehyd auftritt, während gleich anfangs Ammoniak, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden können. Da nun aus einem weiteren Versuch hervorging, dass aus Sulfoeyanwasserstoffsäure schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure besonders in Gegenwart von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, entsteht dieser aber bekanntlich durch nascenten Wasserstoff Methylsulfadehyd liefert, so ist der unter den Reduktionsprodukten des Rhodanwasserstoffs beobachtete Methylsulfadehyd als ein secundäres Zersetzungsprodukt des zunächst entstandenen Schwefelwasserstoff zu betrachten.

Mylus.

Notiz über die Einwirkung der Oxychloride des Schwefels auf salpetersaures Silber von T. E. Thorpe (*Chem. societ.* 1882, 297). Thionylchlorid wirkt heftig auf Silbernitrat unter Bildung von Nitrosulfonchlorid nach der Gleichung $\text{SOCl}_2 + \text{AgNO}_3 = \text{SO}_2\text{.ONO} + \text{Cl} + \text{AgCl}$. Sulfurylchlorid ist ohne Wirkung auf salpetersaures Silber, selbst wenn es davon abdestillirt wird. Schwefelsäuremonochlorhydrin dagegen greift wieder heftig an unter Bildung von Chlorsilber und der Kammerkrystalle.

Schertel.

Ueber das Verhalten von Zink, Magnesium und Eisen als Reduktionsmittel gegen angesäuerte Eisenoxydlösungen von T. E. Thorpe (*Chem. societ.* 1882, 287—296). Die Menge des Eisen-

oxydsalzes, welches durch ein bestimmtes Gewicht der genannten Metalle reducirt wird, ist veränderlich mit der Stärke der Lösung, der Temperatur und der Menge freier Säure und überdem abhängig von der Natur des angewandten Metalles. Bei der Versuchsreihe, welche der Verfasser zur Bestimmung der Grösse dieser Einflüsse angestellt hat, wirkten äquivalente Mengen der drei Metalle auf Lösungen von Ferrisulfat in verdünnter Schwefelsäure; der Grad der Reduktion ist durch die Menge des verbrauchten Wasserstoffes in Procenten des überhaupt entwickelten angegeben. I. Zink. Bei den Temperaturen zwischen $+6$ und $+97^{\circ}\text{C}$. wurden 22 — 33.8 pCt. des entwickelten Wasserstoffes zur Reduktion verwendet; durch vergrösserte Oberfläche wird die Reduktion zwar begünstigt, aber in geringerem Grade als durch Temperaturerhöhung. Die Raschheit der Gasentwicklung, geregelt durch die Menge der freien Säure, beeinflusst insofern, als der Umfang der Reduktion wächst mit der Zeit, welche das Zink zum Auflösen braucht. Die Gegenwart von Zinksulfat übt einen schwach verzögernden Einfluss sowohl auf die Reduktion, wie auch auf die Lösungsgeschwindigkeit. Dagegen wächst unter sonst gleichen Bedingungen die Raschheit der Auflösung des Zinks und der Umfang der Reduktion mit der Menge des reducibaren Eisensalzes, und zwar annähernd in gleichem Verhältnisse. Wird das Zink in Berührung mit Platin gelöst, so erfolgt die Lösung rascher ohne Veränderung der reducirenden Wirkung. II. Magnesium. Zwischen 15 und 98°C . werden nur $5.98 = 7.41$ pCt. des Wasserstoffes wirksam; auch hier nimmt die reducirende Wirkung zu mit Abnahme der freien Säure, sowie mit Concentration der Eisenoxydösung. Lösungen mit weniger als 0.5 pCt. Eisen werden durch Magnesium so gut wie nicht reducirt. Gegenwart von Platin übt sehr geringen Einfluss. III. Eisen. Die mit Eisen erhaltenen Resultate weichen von den mit Zink und Magnesium gewonnenen ab, insofern die Auflösung des Eisens sehr langsam vor sich geht und die reducirende Wirkung mit zunehmender Temperatur abnimmt (zwischen 20 und 35°C . 40.7 pCt. reducirender Wasserstoff, bei 96°C . 27.0 pCt.). In Berührung mit Platin nimmt sowohl die Schnelligkeit der Auflösung als auch die reducirende Wirkung zu, doch vermindert sich diese wieder beim Erwärmen der Lösung.

Schertel.

Ueber die Löslichkeit des Glases in einigen Reagentien von Richard Cowper (*Chem. societ.* 1882, 254 — 255). Die Versuche wurden derartig angestellt, dass abgemessene Mengen des Reagens, in der Versuchsreihe I je 40 ccm, in der Versuchsreihe II je 60 ccm, in böhmische Glasröhren eingeschlossen und sechs Tage auf 100°C . erhitzt wurden. Die Lösung wurde dann zur Trockniss gedampft und der geglühte Rückstand auf 100 ccm des Reagens berechnet.

Es hatten gelöst:

	I.	II.
H ₂ O	0.0080 g	0.0100 g
H ₂ S	0.0125 »	0.0087 »
(NH ₄) ₂ S, verdünnt . . .	0.0496 »	0.0525 »
» concentrirt . . .	0.0340 »	0.0472 »
NH ₄ O, spec. Gew. 0.982	0.0258 »	0.0425 »
» » » 0.88	0.0075 »	0.0077 »
NH ₄ .HS	— »	0.0512 »

60 cem Schwefelammonium in einer Flasche bis zum Austreiben und Abscheiden des Schwefels gekocht, lösten 0.008 g aus dem Glase. Nach einer anderen Versuchsreihe scheint eine Ammoniaklösung von 0.982 specifischem Gewicht das Glas am stärksten anzugreifen.

Schortel.

Ueber die Elektrolyse verschiedener saurer, neutraler und alkalischer Lösungen mit Graphitelektroden. — Ueber das Mellogen, eine neue durch Elektrolyse erhaltene Substanz. — Ueber die Elektrolyse von Phosphorsäurelösungen mit Gaskohle und Graphitelektroden von A. Bartoli und G. Papasogli (*Gazz. chim.* 1882, 113—128). Dem in diesen Berichten XV, 249 bereits mitgetheilten ist noch hinzuzufügen, dass bei der Elektrolyse der Phosphorsäure mit Gaskohlenelektroden phosphorhaltiges Mellogen, mit Graphitelektroden statt der Graphitsäure, welche am positiven Pol bei Anwendung von Schwefelsäure gebildet wird, ein dunkler, Phosphor enthaltender Niederschlag entsteht.

Mylius

Ueber die Oxydation der Platinmetalle von Th. Wilm (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1) 240). Von den bis jetzt untersuchten Platinmetallen: Pd, Pt, Rh und Ir, wird allein das Platin beim Glühen im Luftstrome nicht oxydirt, während die übrigen verhältnissmässig leicht Sauerstoff absorbiren und zum Theil in Oxyde von bestimmter Zusammensetzung übergehen. Die genannten Metalle wurden in der Form angewendet, in welcher dieselben durch Reduktion ihrer Chlorammoniumdoppelsalze oder der Ammoniakbasen im Wasserstoffstrom zum Theil als Schwamm, zum Theil als körnigkrystallinisches Pulver resultiren. Sie wurden unter gleichen Bedingungen in gewogenen Mengen im Kugelhörchen in der Flamme eines Bunsenbrenners im Luftstrome so lange erhitzt, bis das Gewicht nach wiederholter Operation constant blieb. Reines Palladium nahm auf diese Weise um 6.68 pCt. seines ursprünglichen Gewichts zu; die Formel des Palladiumsuboxyduls Pd₂O verlangt 6.99 pCt. Sauerstoff. Das entstehende Suboxydul stellt eine homogene, schwarzgraue Masse dar, die durch Wasserstoff fast augenblicklich unter Wiederherstellung der ursprünglichen hellgrauen Farbe reducirt wird. Auch die selbst in

Königswasser in reinem Zustande fast absolut unlöslichen Metalle Rh und Ir erweisen sich ziemlich leicht oxydirbar. Nach Claus soll nur rutheniumhaltiges Rhodium die Eigenschaft sich an der Luft in höherer Temperatur zu oxydiren in hohem Grade besitzen, weshalb er auch das von Berzelius angeblich erhaltene 18.07 pCt. O enthaltende gemischte Oxyd $3\text{RhO} + \text{Rh}_2\text{O}_3$ für ein Gemenge aus theilweise oxydирtem rutheniumhaltigem Rhodium ansieht. Ein Oxyd von bestimmter Zusammensetzung durch Glühen des reinen Rhodiums im Luftstrome zu erhalten, soll nach Claus nicht gelingen. Zwei mit chemisch reinem Rhodium (aus analysirtem $\text{RhO}_3 \cdot 10\text{NH}_3$) angestellte übereinstimmende Versuche ergaben eine Gewichtszunahme von 12.96 pCt. O; die Formel des Rhodiumoxyduls RhO verlangt 13.29 pCt. O. Auch hier ist das gebildete Oxyd schwarz, wird aber nicht sogleich durch Wasserstoff reducirt, wohl aber schnell bei gelindem Erwärmen. Iridium, aus reinem zuvor analysirtem, krystallinischem, schwarzem Iridiumsalmiak als schwarzes metallisches, körniges Pulver erhalten, nahm unter gleichen Umständen um 4.55 pCt. zu, eine Zahl, welche eher dem gemischten Oxyde $\text{Ir}_2\text{O} + \text{IrO}$ mit 5.11 pCt. O-Gehalt entspricht, als dem der Formel Ir_2O mit 3.88 oder IrO mit 7.47 pCt. O. Wasserstoff reducirt das Oxyd momentan unter Feuererscheinung. Die Versuche werden fortgesetzt.

Jawein.

Einige Schlüsse auf die Ursache der häufigen Schwankungen des Verhältnisses von Sauerstoff zu Stickstoff in der Luft zu verschiedenen Zeiten von Eduard W. Morley (*Chem. News* 45, 284). Verfasser hat vom 1. Februar 1880 bis 30. Juni 1880 täglich zwei Bestimmungen des Sauerstoffes der Luft zu Hudson, Ohio, ausgeführt und durch Vergleichen mit den täglichen in Cleveland, Ohio, vorgenommenen Bestimmungen von Temperatur und Luftdruck seine früher (*diese Berichte* XV, 391) ausgesprochene Vermuthung, dass Schwankungen des Sauerstoffgehaltes durch ein vertikales Herabströmen oberer Luftschichten verursacht werde, in den meisten Fällen bestätigt gefunden.

Schertel.

Ueber die Dampfdichte der Unterchlorsäure von L. Pebal und G. Schacherl (*Ann.* 208, 112). Die Verfasser haben die Dampfdichte der Unterchlorsäure bei 30° bestimmt und gleich 34.50 ($H = 1$) gefunden, während für die Formel ClO_2 die Dichte 33.64 sich berechnet.

Pinner.

Beiträge zur Kenntniss der Hydratbildung von Salzen von Hermann Hammerl (*Monatsh. für Chem.* 3, 419—427). Um Salze mit verschiedenem Wassergehalt zu erlangen, hat Verfasser durch Verkothen seiner Lösung im luftverdünnten Raum Natriumcarbonat bei verschiedenen Temperaturen krystallisiren lassen, jedoch bis 34° lediglich das Salz mit $10\text{H}_2\text{O}$, oberhalb 34° das Salz mit $1\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Pinner.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nickelsulfat in essigsaurer Lösung von H. Baubigny (*Compt. rend.* 94, 1715). In Fortsetzung seiner weitläufigen Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nickelsulfat, theilt Verfasser mit, dass der Zusatz von Essigsäure zur Nickelsulfatlösung die Bildung von Schwefelnickel in der Kälte je nach der Concentration der Nickellösung verzögert oder verhindert, in der Hitze dagegen, d. h. bei 100° und in zugeschmolzenen Gefässen, deren Inhalt bei 0° mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden ist (vergl. die früheren Mittheilungen des Verfassers), ohne jeglichen Einfluss bleibt.

Pinner.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Nickelchlorür von H. Baubigny (*Compt. rend.* 95, 34). Nickelchlorür wird sowohl in neutraler wie in schwach saurer Lösung, und sowohl in der Kälte wie in der Hitze durch Schwefelwasserstoff langsamer zersetzt, wie Nickelsulfat unter genau denselben Bedingungen. Seine zahlreichen Versuche, betreffend die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Nickelsalze, fasst der Verfasser dahin zusammen, dass diese Einwirkung abhängig ist 1) von dem Verhältniss der Säure zum Metall, 2) von der Natur der Säure (Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure u. s. w.), 3) von der Temperatur, 4) von der Dauer des Versuchs und 5) von dem Sättigungsgrad der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, d. h. von der Tension dieses Gases.

Pinner.

Ueber verschiedene Hydrate, welche sich durch Druck und plötzliche Druckverminderung (*détente*) bilden von L. Cailletet und Bordet (*Compt. rend.* 95, 58). Comprimirt man Phosphorwasserstoff bei Gegenwart von Wasser, so schwimmt das verdichtete Gas auf dem Wasser, während ein Theil sich löst. Vermindert man jetzt plötzlich den Druck, so bildet sich ein weisser, krystallinischer Körper, der wieder verschwindet, sobald die Druckverminderung eine gewisse Grenze überschritten hat. Die Krystallbildung erfolgt

bei 2.2° unter dem Druck von 2.8 Atmosphären

» 4.0°	»	»	»	» 3.0	»
» 9.0°	»	»	»	» 5.1	»
» 15.0°	»	»	»	» 9.8	»
» 20.0°	»	»	»	» 15.1	»

Der kritische Punkt, d. h. die Temperatur, oberhalb welcher die Verbindung überhaupt nicht mehr entsteht, ist 28°. — Presst man gleiche Volume Phosphorwasserstoff und Kohlensäure bei Gegenwart von Wasser zusammen, so erhält man eine weisse Krystallmasse, die noch bei 22° existenzfähig ist und deshalb kein Gemenge von Kohlensäurehydrat, welches schon bei 7° sich zersetzt, und Phosphorwasserstoffhydrat sein kann. Ebenso erhält man aus Phosphorwasserstoff

und Schwefelkohlenstoff und Wasser Hydrate. Schwefelwasserstoff giebt ein Hydrat, welches bei 1° unter dem Druck von 2.0 Atmosphären, bei 8° unter 3 Atmosphären, bei 14° unter 5.4 Atmosphären, bei 18.1° unter 7.9 Atmosphären, bei 22.8° unter 11.0 Atmosphären, bei 25° unter 16 Atmosphären Druck entsteht und dessen kritischer Punkt bei 29° liegt. Auch Ammoniak kann mit Wasser ein Hydrat liefern, aber nur, wenn das Gas mit Luft gemischt angewendet wird, weil es sonst zu leicht condensirbar ist.

Pinner.

Ueber Schwefelwasserstoffhydrat von de Forcrand (*Compt. rend.* 95, 129). Verfasser erinnert in Bezug auf die Untersuchung von Cailletet und Bordet über denselben Gegenstand (vergl. das vorhergeh. Referat) daran, dass er bereits seit längerer Zeit (*diese Berichte* XV, 1182) mit dem Studium des Schwefelwasserstoffhydrats beschäftigt ist. Ferner hat er gefunden, dass man in gleicher Weise (durch Druck und niedere Temperatur) krystallisirende Hydrate von Selenwasserstoff und Chlormethyl erhalten kann.

Pinner.

Ueber die Zersetzung des Galliumchlorürs durch Wasser von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 95, 18). Das Galliumchlorür zersetzt sich durch Wasser unter Wasserstoffentwicklung und um so schneller, je mehr Wasser man anwendet, zu Galliumchlorid.

Pinner.

Ueber die Abscheidung des Galliums hat Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 94, 1625) seine Mittheilungen fortgesetzt (*diese Berichte* XV, 1435 und 1571). Vom Zirkon wird Gallium durch kochende Kalilauge geschieden; vom Mangan kannes durch Kalilauge, durch Baryum- oder Calciumcarbonat, durch Kupferhydrat und durch gelbes Blutlaugensalz, vom Zink durch Kochen mit Ammoniak bei Gegenwart von viel Salmiak, bis die Flüssigkeit saure Reaktion angenommen hat, getrennt werden.

Pinner.

Ueber Kaliumdithalliumchlorid von C. Rammelsberg (*Pogg. Ann.* N. F. 16, 709—710). Bei der Darstellung grösserer Mengen des vom Verfasser früher beschriebenen, viergliederigen Doppelsalzes, $(3 \text{ KCl} + \text{TiCl}_3) + 2 \text{ Aq}$, (*Pogg. Ann.* 146, 597) wurden farblose, durchsichtige, oft sehr grosse Krystalle des zwei- und eingliederigen Systems von der Zusammensetzung $(2 \text{ KCl} + \text{TiCl}_3) + 3 \text{ Aq}$ erhalten. Ueber Schwefelsäure verliert dasselbe etwa 2 Moleküle Wasser. Verfasser giebt die Resultate der Messung der Krystalle.

Schertel.

Ueber die Phosphate des Thalliums und Lithiums von C. Rammelsberg (*Pogg. Ann.* N. F. 16, 694—709).

A. Thalliumphosphate. Lamy (*Jahresberichte* 1865 und 1869) hat drei Thalliumphosphate beschrieben, aber nicht vollständig analysirt, weshalb Verfasser sich zur Wiederholung der Arbeit entschlossen hat. Zur Trennung des Thalliums von der Phosphorsäure fand es der Ver-

fasser am geeignetsten, die nöthigenfalls mit Ammoniak übersättigte Lösung mit Ammoniumhydrosulfür zu digeriren. Der Niederschlag wird sammt dem Filter mittels Salpetersäure oxydirt, mit wenig Schwefelsäure in Sulfat übergeführt, dieses im bedeckten Platintiegel eingedampft und schliesslich zum Glühen gebracht. Diese Bestimmung des Thalliums (siehe auch Carstanjen, *J. f. prakt. Chem.* 102, S. 65 und 129) ist vom Verfasser als befriedigend befunden worden. I. Tri-thalliumphosphat wird gefällt, wenn die gemischten Lösungen von Thalliumsulfat und Dinatriumphosphat mit Ammoniak versetzt werden. Bildet feine, seidenglänzende Prismen; die Lösung enthält ein Thallium-ammoniumphosphat. Das gleiche Salz scheidet sich aus, wenn Phosphorsäure mit kohlensaurem Thallium in geringem Ueberschusse versetzt wird. Das dreibasische Phosphat ist in den Lösungen der minder gesättigten löslich. Es ist wasserfrei und schmilzt in der Glühhitze zu einer klaren Flüssigkeit, welche weiss und krystallisch erstarrt. II. Monothalliumphosphat — Lamy's Phosphate acide. — Dieses Salz krystallisirt, wenn Phosphorsäure mit ungenügender Menge von kohlensaurem Thalliumoxydul versetzt wird, oder wenn das dreibasische Salz in überschüssiger Phosphorsäure gelöst wird. Das Wasser beginnt bei 200° zu entweichen und wird erst bei höherer Temperatur völlig ausgetrieben. Geglüht und geschmolzen bildet es ein farbloses Glas von löslichem Metaphosphat; geschieht das Schmelzen bei gelinder Hitze, so ist der Rückstand undurchsichtig und schwer oder unlöslich. Verfasser erhielt das Monothalliumphosphat in äusserst dünnen Prismen; die messbaren Krystalle hatten die von Des Cloiseaux bestimmten Flächen und Winkel. III. Verbindung von Mono- und Dithalliumphosphat. Wird überschüssiges Tri-thalliumphosphat mit Phosphorsäurelösung erhitzt, oder Phosphorsäure mit kohlensaurem Thalliumoxydul gesättigt, so scheiden sich zuerst Krystalle von Tri-thalliumphosphat, dann nach weiterer Concentration kleine, durchsichtige Prismen des Doppelsalzes, $\text{HTl}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{TlPO}_4$, ab. Bei 200° verliert es kaum an Gewicht, schmilzt aber und hinterlässt dann Pyro- und Metaphosphat. Verfasser zeigt, dass die nach gleichem Verfahren von Lamy erhaltenen und als Dithalliumphosphate beschriebenen Salze, und zwar das als »Phosphate neutre anhydre« bezeichnete nichts als Tri-thalliumphosphat, das aus der Mutterlauge des vorigen krystallisirte »Phosphate neutre hydraté« dagegen mit der Doppelverbindung identisch sei. Die von Lamy erhaltenen und von Des Cloiseaux gemessenen Krystalle sind mit denen der Doppelverbindung völlig gleich. Wird das Salz in Wasser gelöst, so scheidet sich stets eine kleine Menge des dreibasischen Salzes ab, offenbar in Folge der Spaltung des Dithalliumphosphates in Brom- und Tri-thalliumphosphat. — IV. Isomorphe Mischungen von Thallium- und

Ammoniumphosphat. Verfasser beschreibt zweierlei solcher Mischungen. Die erstere wird erhalten, wenn eine Lösung des Monothalliumphosphates mit Ammoniak versetzt und die von dem ausgeschiedenen Trithalliumphosphat getrennte Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft wird. Man erhält viergliederige Krystalle von der Gestalt des H_2AmPO_4 . Das Atomverhältniss von Tl und Am in diesem Salze ist = 1:10 und das Ganze H_2RPO_4 . (Vergl. das vom Verfasser, *diese Berichte* III, 26, beschriebene Doppelsalz, für welches er die Formel $\text{HTl}_2\text{PN}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{AmPO}_4$ festhält.) — Die zweite dieser Mischungen hat die Zusammensetzung und Krystallform von HAm_2PO_4 . Sie wird erhalten, wenn das in Phosphorsäure gelöste Trithalliumphosphat mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und die Lösung stark eingedampft wird, und bildet durchsichtige Krystalle der Mischung $\text{HTl}_2\text{PO}_4, 36\text{HAm}_2\text{PO}_4$. — Phosphate von Thalliumsesquiox. Thalliumsesquioxysulfat giebt mit phosphorsaurem Natron einen weissen, beim Kochen mit Wasser dunkelbraun werdenden Niederschlag von basischem Salz: $\text{Tl}_3\text{P}_6\text{O}_{27} + 13\text{H}_2\text{O}$. Wird zu Natronphosphat eine Lösung von Kaliumdithalliumchlorid gegeben, so entsteht ein gelber, bei Ueberschuss von Natriumphosphat auf dem Filtrum sich bräunender, bei Ueberschuss des Thalliumsalzes unveränderlicher Niederschlag, wahrscheinlich $\text{Tl}_6\text{P}_4\text{O}_{19} + 12\text{H}_2\text{O}$.

B. Lithiumphosphate. Trilithiumphosphat kann auch erhalten werden aus einem Gemische von essigsaurem Lithium mit Phosphorsäure, in dem Verhältnisse von $2\text{Li}:\text{H}_3\text{PO}_4$; in Essigsäure gelöst scheidet es sich beim Eindampfen krystallisch aus. Im lufttrockenen Zustande enthält es bald nur .1—2 pCt. hygroskopisches Wasser, bald 3—4 pCt., welche einem Hydrate, $4\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{aq}$, angehören und erst über 100° völlig entweichen. — Monolithiumphosphat bleibt als leicht lösliches Salz in der Flüssigkeit, welche durch Behandeln von kohlensaurem Lithion mit überschüssiger Phosphorsäure erhalten wird, nachdem das dreibasische Salz sich ausgeschieden hat; es bildet sich ferner nach starkem Eindampfen einer Lösung von essigsaurem Lithium in freier Phosphorsäure, oder aus einer Lösung des dreibasischen Phosphates in Salzsäure oder Salpetersäure. Das Salz zieht an der Luft Wasser an. Bei $200\text{—}250^\circ$ geht es in das saure Pyrophosphat, $\text{H}_2\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7$, über und schmilzt in stärkerer Hitze zu einem klaren Glase von Metaphosphat. — **Saures Lithiumphosphat.** Wird eine Lösung des vorigen Salzes mit überschüssiger Phosphorsäure im Exsiccator zur Syrupdicke verdunstet, so entstehen bisweilen grosse, durchsichtige, zerfliessliche Krystalle von $\text{H}_5\text{LiP}_2\text{O}_8 + \text{aq}$, welche bis 150° nicht an Gewicht verlieren. — Die Darstellung eines Dilithiumphosphates ist nicht gelungen. Wird die Mutterlauge von der oben erwähnten Darstellung des Trilithiumphosphates weiter eingedampft, so scheiden sich bisweilen krystallische

Rinden eines Salzes ab, welches beim Glühen, unter Wasserverlust, zu einer undurchsichtigen Masse schmilzt und ein Doppelsalz, $\text{Li}_3\text{PO}_4 + 2\text{HLi}_2\text{PO}_4$, mit einem, manchmal mit zwei Molekülen Krystallwasser ist.

Schertel.

Ueber das Didym von B. Brauner (*Compt. rend.* 94, 1718). Veranlasst durch die Notiz von Clève, dass das unreine Didym mancher Cerite im Funkenspectrum eine sehr helle Linie zeige, welche keinem der bisher bekannten Metalle angehöre, dass daher ein neues Metall hier vorliegen müsse, welches er Didym β nennt, theilt Verfasser mit, dass er, unabhängig von Clève, im lanthanfreien, unreinen Didym neben diesem zwei andere Metalle aufgefunden habe, von denen das eine, basischer als das Didym (Atomgewicht 145.4), ein Atomgewicht von ungefähr 141, das andere, minder basische, ein höheres Atomgewicht besitzen müsse. Das Funkenspectrum des unreinen Didyms zeigte ebenfalls die charakteristische, helle Linie von Didym β . Er hält deshalb das Metall, mit dem Atomgewichte von circa 141, für Didym β und vermuthet in dem anderen Metall Samarium. Darauf erwidert in einer kurzen, »einige Bemerkungen über das Didym« überschriebenen Note Hr. Clève (*Compt. rend.* 95, 33), dass die charakteristische Linie des von ihm als Didym β bezeichneten Metalls irrtümlicher Weise als neu angesehen worden ist. Diese Linie gehört dem Lanthan an und ist nur in der von Thalén ausgeführten Zeichnung des Lanthanspectrums ein wenig falsch wiedergegeben (l = 4330, statt 4333.3).

Pinner.

Ueber das Silicium von P. Schützenberger und A. Colson (*Compt. rend.* 94, 1710). Wie Boussingault gezeigt hat, wird Platin beim Erhitzen im Schmiedefeuer und in Berührung mit Kohle deshalb schmelzbar, weil durch den Kieselgehalt der Kohle sich Siliciumplatin bildet. Aber in gleicher Weise entsteht Siliciumplatin, wenn man einen Platindraht inmitten einer dicken Lage von kieselfreiem Russ im Thontiegel zur hellen Rothgluth erhitzt. Da nun Silicium bei der angewandten Temperatur kaum flüchtig ist, so haben die Verfasser eine Reihe von Versuchen zur Erklärung dieser Thatsache angestellt. Bringt man ein dünnes, spiralgewundenes Platinblech in einen kleinen, bedeckten Kohlentiegel, setzt diesen in einen grösseren Tiegel von Thon, füllt den Zwischenraum mit festgestampftem Kienruss und erhitzt $1\frac{1}{2}$ Stunden zu heller Gluth, so findet man das Blech geschmolzen und merklich schwerer. Füllt man jedoch den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit einem Gemisch von Kienruss und Titansäure, so zeigt sich bei sonst gleicher Behandlung das Platinblech unverändert und ohne jede Gewichtszunahme. Ein Gemisch von Russ und fein vertheiltem Eisen verhindert dagegen nicht die Bildung von Siliciumplatin. Verfasser glauben daher, dass der Stickstoff bei dem

Transport des Siliciums, etwa durch vorübergehende Bildung einer flüchtigen Silicium-Stickstoffverbindung, eine Rolle spiele, und dass anderseits die Titansäure, wegen der Verwandtschaft des Titans zum Stickstoff, das Silicium nicht zum Platin gelangen lasse. Um für ihre Ansicht weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, haben die Verfasser Ammoniak durch ein zur hellen Rothgluth erhitztes Porcellanrohr geleitet und gefunden, dass die Innenwände des Rohrs ganz ausserordentlich stark angegriffen und mit einer dünnen, schwärzlichen Schicht von Silicium und Stickstoffsilicium überzogen waren. Stickstoff oder Wasserstoff allein, oder selbst ein Gemenge beider, bringen eine solche Erscheinung nicht hervor. — Um zu beweisen, dass das Silicium zu wenig flüchtig sei, um direkt bei den oben erwähnten Versuchen zum Platin zu gelangen, haben sie in einen kleinen Kohlentiegel etwas Silicium eingetragen, dasselbe mit einem Kohlentiegelacherben bedeckt und darauf ein Platinblech gelegt. Der Kohlentiegel wurde nun in einen weiteren Tiegel gestellt, der Zwischenraum mit titansäurehaltigem Russ gefüllt und $1\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Das Metall nahm nur sehr wenig an Gewicht zu und veränderte seine Eigenschaften gar nicht. Wurde aber das Silicium durch etwas gepulverte Kieselsäure ersetzt, so schmolz bei gleicher Anordnung des Versuchs das Platin und nahm an Gewicht zu, während die Kieselsäure an Gewicht verlor. Bringt man in einen Kohlentiegel etwas Kieselsäure, bedeckt diese mit einem Kohlscherben und legt auf den Scherben einige Siliciumkrystalle, bettet den Tiegel mit titanhaltigem Russ in einen zweiten Tiegel und erhitzt, so findet man das Silicium zum grossen Theil umgewandelt in grünlich-weisses Kohlenoxysilicium und ausserdem merkwürdiger Weise eine cylindrische Säule von sehr leichtem und porösem, grünlich-weissem Kohlenoxysilicium, von der Mitte des Tiegelbodens aufsteigend bis zum Deckel, ohne dass auf den Seitenwänden nur der geringste Anflug sich zeigt. Es ist daher wahrscheinlich, dass sowohl der Stickstoff wie der Sauerstoff beim Transport des Siliciums eine Rolle spielen.

Pinner.

Ueber basische Mangansalze von Alex. Gorgeu (*Compt. rend.* 95, 82). Durch Versetzen einer kochenden, 20procentigen Mangansulfatlösung, der die äquivalente Menge Alkalisulfat hinzugefügt worden war, mit kleinen Quantitäten freien Alkalis, bis ein bleibender Niederschlag sich zu bilden begann, und Filtriren der heissen Lösung erhielt Verfasser die basischen Mangandoppelsalze: $K_2SO_4 \cdot 3MnO(SO_4)_2 + 3H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 3MnO(SO_4)_2 + 5H_2O$ und $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3MnO(SO_4)_2 + 3H_2O$, welche beim Erkalten der Lösung in mikroskopischen Krystallen sich absetzen, an trockener Luft beständig sind, aber durch Wasser und beim Erhitzen sich zersetzen.

Pinner.

Einwirkung von Kaliumbimolybdat auf einige Oxyde, Entstehung von Korund und Eisenglanz von A. Parmentier (*Compt. rend.* 94, 1713). Erhitzt man Aluminium-, Eisen- oder Chromoxyd-

hydrat mit Kaliumbimolybdat und etwas Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° , so erhält man krystallisirte Doppelsalze, die durch mehr Wasser unter Abscheidung der Oxydhydrate und Bildung noch saurerer Molybdate, zersetzt werden. Das am leichtesten zu erhaltende Aluminiumsalz hat die Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O}) 10\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ oder besser $2\text{KHMbO}_4 + \text{AlH}_3(\text{MoO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. Dieselben Salze entstehen auch beim Erhitzen von Eisen- und Aluminiumoxyd mit Kaliumbimolybdat auf der Schmelztemperatur des letzteren Salzes. (Chromoxyd wird jedoch zu Chromsäure oxydirt.) Steigert man die Temperatur, so scheidet sich Aluminiumoxyd und Eisenoxyd in krystallisirtem Zustande aus. Mässigt man darauf die Temperatur, so lösen sich die Oxyde allmählich wieder und so kann man durch abwechselndes Erhöhen und Sinkenlassen die Temperatur grössere Krystalle von Korund und Eisenglanz erhalten. Der hierbei entstehende Korund bildet hexagonale, kleinen Tridymitkrystallen sehr ähnliche Blättchen.

Pinner.

Ueber die Isomerie der schwefligsauren Kupferoxydulsalze von Etard (*Compt. rend.* 95, 36). Die vom Verfasser früher beschriebenen schwefligsauren Kupferoxyduloxysalze, die beim Einleiten von schwefliger Säure in Kupferacetatlösung entstehen, richten sich in ihrer Zusammensetzung je nach den Versuchsbedingungen (Dauer der Einwirkung u. s. w.). Erhöht man die Temperatur der Kupferacetatlösung, so bilden sich beim Einleiten von SO_2 basische, schwefligsaure Kupferoxydulsalze, deren Farbe von Hellbraun bis Dunkelviolett schwankt. Löst man jedoch das Kupferacetat in 8procentiger Essigsäure und leitet in die zum Kochen erhitzte Lösung schweflige Säure, so färbt sich zunächst die Lösung dunkelblau und es scheidet sich ein schwerer, aus weissen, perlmutterglänzenden Schuppen bestehender Niederschlag ab, der schnell decantirt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen die Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt, also neutrales, schwefligsaures Kupferoxydul ist. Im Jahre 1851 hat Tagajski angegeben, dass beim Behandeln von Ammoniumcuprosulfid, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, mit schwefliger Säure ein rothes Kuprosulfid entsteht. Später hat Péan de Saint Gilles diese Verbindung ohne Erfolg darzustellen gesucht. Verfasser hat nun gefunden, dass bei sehr lang dauernder Digestion der Ammoniumverbindung, mit einem sehr grossen Ueberschuss von schwefliger Säure, in der That ein neutrales, in rothen Prismen krystallisirendes, schwefligsaures Kupferoxydul entsteht, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, welches leichter aus dem Kupferoxydulnatriumsulfid, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gewonnen werden kann. Es existiren demnach zwei völlig gleich zusammengesetzte Kupferoxydulsalze der schwefligen Säure, ein weisses, mit dem specifischen Gewicht 3.83 bei 15° , und ein rothes, vom specifischen Gewicht 4.46. Durch mehrstündiges Digeriren mit schwefliger Säure

im geschlossenen Rohr, kann übrigens das weisse Salz in die rothe Modifikation übergeführt werden.

Pinner.

Ueber die Derivate der schwefligsauren Kupferoxydsalze von A. Etard (*Compt. rend.* 95, 137). Nach Obigem hat Verfasser zwei gleichzusammengesetzte Cuprosulfite, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, kennen gelehrt, ein weisses und ein rothes Salz, und hat jetzt die Einwirkung von Natriumbisulfid auf Beide studirt. Das weisse Cuprosulfid giebt damit ein in Wasser unlösliches, durch vieles Wasser zersetzbares, weisses krystallinisches Salz, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 + 11 \text{H}_2\text{O}$, während das rothe Cuprosulfid ein rethfarbenes Salz liefert, dessen Zusammensetzung der Verfasser $\text{S}_3\text{O}_{32}(\text{Cu}_2)_3 \text{Na}_{16} \text{H}_{10} + 43 \text{H}_2\text{O}$ schreibt.

Pinner.

Ueber Ultramarin von G. Guckelberger (*Ann.* 213, 182—252). In der umfangreichen und kaum einen Auszug gestattenden Abhandlung sucht Verfasser den Beweis zu führen, dass die verschiedenen Ultramarine am besten sich von einer Formel Si_{18} ableiten lassen; so sei kieselarmes Ultramarinblau $\text{Si}_{18} \text{Al}_{18} \text{Na}_{20} \text{S}_6 \text{O}_{71}$, kieselreiches Ultramarinblau $\text{Si}_{18} \text{Al}_{12} \text{Na}_{20} \text{S}_6 \text{O}_{62}$. In Bezug auf die Diskussion der Hypothesen früherer Forscher muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Pinner.

Chemische Theorie des Schiesspulvers von Heinrich Debus (*Ann.* 212, 257—315 und 213, 15—65). Aus der umfangreichen Abhandlung, in welcher der Verfasser die analytischen Resultate der Verbrennungsprodukte des Schiesspulvers seitens früherer Forscher benutzt und einheitlich zu gestalten sucht, können nur die Schlussfolgerungen des Verfassers hier mitgetheilt werden. Danach soll die Pulververbrennung in zwei Phasen verlaufen. Zunächst entstehen nach der Gleichung: $16 \text{KNO}_3 + 13 \text{C} + 5 \text{S} = 3 \text{K}_2 \text{CO}_3 + 5 \text{K}_2 \text{SO}_4 + 9 \text{CO}_2 + \text{CO} + 8 \text{N}_2$, als Gase Kohlensäure, etwas Kohlenoxyd und Stickstoff; da jedoch der Sauerstoff des Salpeters nicht zur Verbrennung alles in dem Pulver enthaltenen Kohlenstoffs und Schwefels hinreicht, so wirkt in zweiter und weit länger dauernder Reaktion der frei gebliebene Kohlenstoff auf das Kaliumsulfat und der frei gebliebene Schwefel auf das Kaliumcarbonat, und es entstehen weitere Mengen von Kohlensäure und Kohlenoxyd neben Kaliumsulfid und Kaliumbisulfid. (Das von den verschiedenen Forschern unter den festen Verbrennungsprodukten aufgefundene unterschweflige Kalium ist nach Verfasser erst durch die Methoden der Untersuchung [Behandlung der Lösung mit Kupferoxyd] aus dem Schwefelkalium erzeugt worden, wie er aus einer Reihe von Versuchen beweist). Danach wird aus der Zusammensetzung des verwendeten Pulvers und dessen Verbrennungsprodukten nach den Analysen von Noble und Abel, welche im geschlossenen Cylinder Pulver verbrannten, so dass die

zweite Phase der Reaktion, der Reduktionsprocess, bis zu Ende verlaufen konnte, die Zersetzungsgleichung aufgestellt: $16\text{KNO}_3 + 21\text{C} + 5\text{S} = 5\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{K}_2\text{S}_2 + 13\text{CO}_2 + 3\text{CO} + 8\text{N}_2$. Endlich hat Verfasser auch berechnet, wann ein Pulver die grösste Leistungsfähigkeit besitzt, d. h. wann das Produkt aus der Quantität der erzeugten Gase und der Wärmeentwicklung ein Maximum erreicht und gelangt zu dem Schluss, dass bei möglichst kleinem Kohlenstoff- und Schwefelgehalt dies eintritt, wenn auf 16KNO_3 — 22C und 8S kommen. Das Militairpulver der meisten Nationen enthält aber auf 16 Moleküle KNO_3 — 21.2 Atome C und 6.6 Atome S. Pinner.

Ueber die Reduktion verschiedener Silbererze durch Wasserstoff auf nassem Wege von P. Laur (*Compt. rend.* 95, 38). Der Verfasser schlägt vor, die Silbererze, welche das Silber mit Schwefel, Chlor, Brom u. s. w. verbunden enthalten, fein gepulvert mit 1procentiger Sodaaflösung zu übergiessen, dazu 3procentiges Zinnamalga zu setzen und die Masse zum Kochen zu erhitzen. Man soll bei dieser Methode keinen merklichen Verlust an Quecksilber erleiden. Pinner.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Kryolithreihe von Joseph Brandl (*Ann.* 218, 1—15). Durch genaue Analyse untadelhaften Materials hat Verfasser die Zusammensetzung folgender Mineralien festgestellt, beziehungsweise die von anderer Seite ermittelte Zusammensetzung bestätigt: Kryolith, Na_3AlF_6 , Pachnolith, Na.Ca.Al.F_6 , Thomsenolith, $\text{NaCaAlF}_6 + \text{H}_2\text{O}$, Ralstonit, $3\text{Na(Mg, Ca)F.4AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, Chiolith, 5NaF.3AlF_3 , Prosopit, $\text{Ca(Mg, Na)Al}_2(\text{F.OH})_8$, Fluellit, $\text{AlF}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Pinner.

Ueber die chemische Trennung von Mineralien v. C. Doelter (*Monatsch. für Chem.* 8, 411—418). Die Abhandlung ist hauptsächlich eine Vertheidigung seiner Trennungsmethode durch den Elektromagneten gegen den Angriff von Pebal (*diese Berichte* XV, 1350.) Pinner.

Ueber die vermeintliche Verbindung NH_2 von Combes (*Compt. rend.* 94, 1717). Vor Kurzem hat Hr. Maumené mitgetheilt, dass durch die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf oxalsaures Ammonium eine neue Stickstoffverbindung entstehe, der er die Zusammensetzung NH_2 zuschrieb, die also das eigentliche Hydrazin N_2H_4 sein müsste. Inzwischen will Hr. Maumené aus diesem Hydrazin in leichter Weise (wie, ist vorläufig noch Geheimniss, siehe *diese Berichte* XV, 1193) sogar das Chinin synthetisch dargestellt haben. Hr. Combes hat bei dem grossen Interesse, welches das Hydrazin gewährt, die Versuche von Maumené wiederholt, hat jedoch nichts anderes als kohlensaures Ammonium erhalten können. Pinner.

Mittheilung über eine neue katalytische Reaktion von George Watson jun. (*Chem. News* 46, 9). Unter diesem verheis-

senden Titel führt der Verfasser die bereits von Thénard publicirte und in die Handbücher aufgenommene Thatsache, dass Nickeloxydhydrat das Zerfallen des Wasserstoffhyperoxydes bewirkt, den Fachgenossen vor.

Schertel.

Organische Chemie.

Studien über die Verbindungen der Pyrrolreihe. — Umwandlung von Pyrrol in Pyridin von G. L. Ciamician und M. Dennstedt (*Gazz. chim.* 1882, 211—233; siehe diese *Berichte* XV, 1172).

Beobachtungen über die Krystallform des tartronsauren Manganoxyduls und der Tartronsäure von Prof. Pantanelli, mitgetheilt von R. Panebianco (*Gazz. chim.* 1882, 183).

Ueber einen isomeren Dichlorcamphor. — Ueber einen neuen Monochlorcamphor von P. Cazeneuve (*Soc. chim.* 88, 8—9).

Ueber die Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs auf die zweibasischen Säuren der Fettreihe von L. Balbiano und A. Alessi (*Gazz. chim.* 1882, 190—195). Oxalsäure konnte wiewohl nicht leichter als durch die bisher in saurer und alkalischer Lösung angewendeten Reduktionsmittel durch elektrisch entwickelten Wasserstoff zu Glycolsäure reducirt werden. Die Reduktion gelang auf demselben Wege in geringem Grade bei neutralem Natriumoxalat, sie misslang aber bei neutralem, bernsteinsaurem Natrium.

Mylus.

Ueber das synthetische Amylnaphtalin von T. Leone (*Gazz. chim.* 1882, 209—211). Um ein von Paternó aus Lapacinsäure durch Reduktion mit Jodwasserstoff erhaltenes Amylnaphtalin vom Siedepunkt 304—306° (*Atti della Accad. d. Lincei* XII) womöglich synthetisch darzustellen, wurden 40 g α -Monobromnaphtalin mit etwas mehr als der theoretischen Menge Bromamyl, etwa 15 g Natrium und 200 g Aether am Rückflusskühler anfangs unter Kühlung, dann unter Erwärmen mit einander umgesetzt. Das dadurch erhaltene Amylnaphtalin siedete nach der Reinigung bei 303°, hatte ein geringeres Volumgewicht als Wasser und lieferte ein bei 85—90° schmelzendes Pikrat. Dieses Amylnaphtalin ist somit verschieden von dem aus Lapacinsäure gewonnenen.

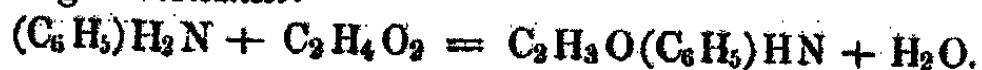
Mylus.

Ueber das Orcendiazoorthotoluidin von S. Scichilone (*Gazz. chim.* 1882, 223—224). Bei Mischung von 45 g Kaliumnitrit, in 3 Liter Wasser gelöst, mit 30 g salpetersaurem *o*-Toluidin und 30 g Orcin in 1½ Liter Wasser wurde ein Niederschlag von Orcendiazotoluidin, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH)_2CH_3$, erhalten, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rothbraune, mikroskopische Nadeln bildet,

die bei 203—206° schmelzen, sich aber durch weiteres Lösen in Alkohol leicht zersetzen.

Mylius.

Untersuchungen über Bildung und Zerfall des Acetanilids von N. Menschutkin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1], 260). Da die Säureamide der Bildungsweise und den Bedingungen des Zerfallens nach vollkommene Analoga der Ester sind, so müsste eine Untersuchung derselben von demselben Gesichtspunkte aus geleitet werden können, wie die für die Ester schon ausgeführte. Die Ausarbeitung einer entsprechenden Methode ist aber bis jetzt nur für Anilide gelungen. Der Anfang ist mit dem Acetanilid gemacht worden. Ganz ebenso wie bei der Erforschung der Esterbildung wurde das erforderliche Gemisch von Anilin und Essigsäure bereitet, im Glycerin- oder Wasserbade erwärmt und dann die Menge einer der vier vorhandenen Verbindungen bestimmt:



Es erwies sich, dass die Essigsäure sehr gut mit Barytwasser in Gegenwart von Phenolphthaleïn titriert werden kann. Folgende Tabelle zeigt die Amidirung der Essigsäure und des Anilins bei 155° nach Stunden:

	1. St.	2. St.	4. St.	8. St.	12 St.	24 St.	48 St.	120 St.	168 St.	240 St.
I. 57.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II. 59.35	—	—	—	—	—	—	—	—	79.97	79.64
III. 57.77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IV. 59.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V. 57.85	—	—	—	—	—	—	—	79.68	—	—
VI. —	65.86	73.61	77.30	78.12	79.17	79.77	—	—	—	79.40

Die absolute Anfangsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit der Amidirung in der 1. Stunde ist im Mittel = 58.28. In der 2. Stunde ist die Geschwindigkeit nur noch = 7.58; in der 3.—4. = 3.87; in der 4.—8. = 0.92; und in der 8.—12. nur = 0.20. Die relative Anfangsgeschwindigkeit (d. h. bezogen, nicht auf 100 Theile Anilin oder Essigsäure, sondern auf die erreichte Grenze 79.68) ist = 73.14. Die grosse Anfangsgeschwindigkeit veranlasste eine genauere Untersuchung der ersten Stunde, wobei sich herausstellte, dass während derselben die Reaktion im allgemeinen ebenso verläuft, wie in der angeführten Tabelle, so z. B. entstehen in den ersten 15 Minuten 34.71 pCt. und in den folgenden 15 Minuten nur 13.99 pCt. Acetanilid. Das Maximum der Acetanilidbildung fällt auf die 2. Minute. Weitere Amidirungsversuche sind bei 125°, 100° und bei gewöhnlicher Temperatur angestellt worden. Für letztere ist der Verlauf der Reaktion folgender:

Tage . . .	2	5	12	31	59	139
Procent. d. Amidir.:	1.13	5.44	8.22	12.22	25.54	43.77

Die Geschwindigkeit der Acetanilidbildung wächst mit der Erhöhung der Temperatur; bei 100° ist sie z. B. in der 1. Stunde = 14.25, bei 125° = 33.19. Bei allen Temperaturen ist aber die Vertheilung der Geschwindigkeit während der Reaktion dieselbe: anfangs ist sie am grössten und nimmt dann allmählich ab. Die Bildung des Acetanilids geht schneller vor sich als die der Ester, selbst wenn man zum Vergleiche die Ester der normalen, primären Alkohole wählt, deren Aetherificirung ja am schnellsten verläuft. Wie aus den angeführten Versuchen zu erschen, erreicht nach Ablauf einer bestimmten Zeit die Acetanilidbildung eine Grenze, die Reaktion bleibt stehen. Diese Grenze nun ändert sich mit der Temperatur, was bekanntlich bei der Esterbildung nicht der Fall ist. Wie die Grenze von der Temperatur beeinflusst wird, zeigt folgende Zusammenstellung:

Temperatur:	100°	125°	135°	145°	155°
Grenze:	85.05	83.11	82.39	81.22	79.68

Die Untersuchung des Zerfalls des Acetanilids beim Einwirken von Wasser konnte nicht genau ausgeführt werden, da bei so hoher Temperatur das Wasser zu stark auf das Glas einwirkt. Zur Erforschung des Einflusses der Masse wurden folgende Versuche bei 155° ausgeführt, wobei auf 1 Molekül Essigsäure genommen wurden:

Anilin	15 Min.	1 St.	24 St.	216 St. (Grenze)
1 Mol.	34.71	58.28	79.17	79.68
2 »	28.71	57.92	91.40	91.28
3 »	23.45	57.59	94.18	94.61
4 »	—	52.43	92.53	96.17
8 »	17.13	43.60	86.23	96.88

Trotz der Verrückung der Grenzen der Systeme wird, wie aus der Tabelle ersichtlich, die absolute Geschwindigkeit der Amidirung immer geringer, wobei die Grenze natürlich viel später erreicht wird. Ein Ueberschuss von Anilin verzögert also den Verlauf der Reaktion, was jedoch nicht der Fall ist, wenn ein Ueberschuss von Essigsäure angewendet wird:

$C_6H_7N + C_2H_4O_2$	15 Min.	1 St.	24 St.	216 St. (Grenze)
1 Mol. + 1 Mol.	34.71	58.28	79.17	79.68
1 » + 2 »	57.30	91.38	94.60	96.88
1 » + 4 »	78.08	96.64	98.12	99.80

Es genügen also schon 4 Moleküle Essigsäure, um die Reaktion zu Ende zu führen.

Jaweln.

Ueber Salpetersäureester des Milchzuckers von G. Gé (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1], 253). Ein Theil gut gereinigten, trocknen, zu Pulver zerriebenen Milchzuckers wird in kleinen Mengen in 5 Theile durch Eiswasser abgekühlter Salpetersäure vom speci-

fischen Gewichte 1.5 eingetragen, worauf dann mit 2 Volumen gleichfalls abgekühlter, concentrirter Schwefelsäure gefüllt wird. Die allmählich sich bildende, wachsähnliche Masse wird in einem Mörser mit dem Säuregemisch 2 — 3 Mal 4 Stunden lang geknetet und dann mit Wasser ausgewaschen, wobei sie sich in ein weisses Pulver verwandelt, das aus einem Gemisch von zwei Salpetersäureestern des Milchzuckers besteht. Zur Trennung derselben wird das trockne Pulver mit Alkohol ausgezogen und zwar so lange, bis letzterer ungetrübt abzufließen beginnt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren des auf dem Filter zurückgebliebenen Pulvers aus concentrirtem Alkohol erhält man den fünf-fach salpetersauren Ester des Milchzuckers in halbdurchsichtigen, farblosen Tafeln, der nach folgender Gleichung entstanden sein muss:



Der Ester schmilzt bei 139.2°; bei 155.5° explodirt er, jedoch nicht so stark, wie bei einem Schlage mit dem Hammer. Das specifische Gewicht bei 0° ist = 1.684. 1 Theil des Esters löst sich in 6.938 Theilen siedenden und 63.35 Theilen kalten (16°) Alkohols. In Wasser ist er unlöslich. Der dreifach salpetersaure Ester des Milchzuckers, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}(\text{NO}_2)_3\text{O}_{11}$, wird aus den erwähnten alkoholischen Auszügen erhalten, bei deren Eindampfen er als gummiartige, weiche Masse zurückbleibt, die aber schon bei 0° spröde wird. Zur Entfernung der anhaftenden Säure wurde die alkoholische Lösung dieser Masse mit viel Wasser geschüttelt und diese Operation mit dem sich dabei ausscheidendem Ester mehrere Mal wiederholt. Nach längerem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum wurde der Ester als spröde, sich leicht zu Pulver zerreibende Masse erhalten, die nun zur Feststellung der Zusammensetzung benutzt werden konnte. Der Schmelzpunkt des Esters ist 36.8°, das specifische Gewicht bei 0° = 1.479. Beim mehrmaligen Behandeln dieses Esters nach der oben angegebenen Weise mit Salpeter- oder Schwefelsäure scheint sich der vierfach salpetersaure Ester, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}(\text{NO}_2)_4\text{O}_{11}$, vom Schmelzpunkte 80—81° zu bilden.

Jawein.

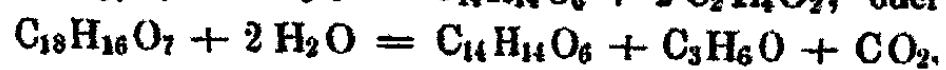
Ueber ein Polymeres des Toluchinons von G. Spica (*Gazz. chim.* 1882, 225—227). Durch Einwirkung von 5 Theilen Wasser und 5 Theilen Schwefelsäure auf 2 Theile Toluchinon bei gewöhnlicher Temperatur während 24 Stunden wurde zuerst eine Lösung und endlich ein brauner Absatz erhalten, welcher, in Essigsäure gelöst, mit Wasser wieder gefällt und nach dem Trocknen mit Chloroform ausgezogen, ein weisses, nicht krystallisirbares, nicht schmelzbares, nicht unzersetztes flüchtiges, in Aether und Alkohol lösliches, in Benzol unlösliches Pulver darstellte. Dasselbe besass die procentische Zusammensetzung des Toluchinons und liess sich, wenn auch sehr schwierig, durch

Schwefligsäure zu einem polymeren Hydrochinon reduciren, welches in Aether, Alkohol und Benzol löslich ist, in Nadeln krystallisirt, bei 204° schmilzt und sich an feuchter Luft leicht oxydirt. Mylus.

Untersuchungen über Usninsäure und andere aus Flechten ausgezogene Substanzen von E. Paternó (*Gazz. chim.* 1882, 231—261). Das Decarbousnein, welches sich aus Usneinsäure beim vierstündigen Erhitzen mit Alkohol auf 150° bildet und dessen Zusammensetzung früher $C_{15}H_{16}O_5$ gefunden wurde, entspricht nach neuen Versuchen der Formel $C_{17}H_{18}O_6$ und entsteht aus der Usninsäure (Anhydrid) nach der Gleichung:



Es lässt sich leicht reinigen, wenn man das Produkt der Erhitzung der freiwilligen Verdunstung überlässt, die ausgeschiedenen Krystalle durch Absaugen und Waschen mit Aether von mit ausgeschiedenem Harz trennt und endlich aus Alkohol krystallisirt. Die Ausbeute beträgt dann 50 pCt. der angewendeten Usninsäure. Das Decarbousnein bildet sich übrigens auch bei Anwendung von reinem Wasser an Stelle des Alkohols, nicht aber, wenn die Anwesenheit von Wasser ganz ausgeschlossen ist, z. B. beim Erhitzen der Usninsäure mit Xylol. Das Decarbousnein löst sich in Alkalien, doch ist es in diesen Lösungen so oxydirbar, dass die Darstellung von Salzen nicht gelang. — Decarbousninsäure, mit welchem Namen der Verfasser früher auch das Decarbousnein bezeichnete, wird jetzt eine Säure genannt, welche entsteht, wenn Decarbousnein mit dem gleichen Gewicht Aetzkali und dem $1\frac{1}{2}$ fachen Wasser bei Luftabschluss 10 Minuten lang gekocht wird. Sie hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_5$, welche früher dem Decarbousnein zugeschrieben wurde, ist schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen und schmilzt bei 198—199°. Wird die Säure mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht ein Monacetylderivat vom Schmelzpunkt 147—148° und ein Biacetylderivat vom Schmelzpunkt 130—131°. Ersteres, welches mit Decarbousnein gleiche Zusammensetzung hat, ist mit demselben nicht identisch. — Eine sich beim Erwärmen von Usninsäure mit Kalilauge (1:1) im Wasserbade während $\frac{1}{2}$ Stunde bildende, der Pyrousninsäure ähnliche Säure (s. diese Berichte IX, 345) ist näher untersucht und Pyrousninsäure genannt worden. Sie hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_6$, bildet sich aus der Usninsäure wahrscheinlich nach dem Schema:



krystallisirt in glatten Nadeln vom Schmelzpunkt 183—186°, löst sich leicht in siedendem Alkohol, ziemlich in Aether und Benzol, wenig

in kaltem Alkohol und Wasser. Mit Acetylchlorid liefert sie einen bei 168° schmelzenden Acetylkörper, welcher allem Anschein nach $C_{14}H_{13}O_6$ (C_2H_3O) zusammengesetzt ist. (Monacetyl- und Biacetylkörper haben nahezu dieselbe procentische Zusammensetzung.) — Usnetol, $C_{13}H_{14}O_4$, entsteht durch Sublimiren von Pyrousnetsäure im Wasserstoffstrom unter Abspaltung von Kohlensäure. Es bildet lange, glänzende, gelbliche Nadeln, wenn es aus wässrigem Alkohol krystallisirt, wenig gefärbte, leichte Nadelchen, wenn es aus Benzol krystallisirt und schmilzt bei 179° . — Pyrousninsäure (s. diese Berichte IX, 345 a.) giebt beim Erwärmen mit Acetylchlorid ein Acetylprodukt von 205° Schmelzpunkt, dessen Zusammensetzung aus der Analyse nicht gefolgert werden konnte. Die Pyrousninsäure liefert bei der trocknen Destillation im Wasserstoffstrome bei 175° schmelzendes Usneol, $C_{11}H_{12}O_3$, nach der Gleichung:



Dasselbe ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht, weniger in Chloroform, Benzin und kaltem Wasser löslich. Seine wässrige Lösung reducirt Silbernitrat. Mit Acetylchlorid liefert es einen Acetylkörper von $141-142^{\circ}$ Schmelzpunkt, anscheinend Biacetylusneol, mit Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt erhitzt lange, glasglänzende, schwarze, zu rothem Pulver zerreibliche, unschmelzbare Nadeln von der Zusammensetzung $C_8H_8O_3$, welche noch nicht hinreichend untersucht sind. — Bei gelegentlicher, erneuter Darstellung der Usnolinsäure von Stenhouse und Groves (diese Berichte XIV, 1719b) wurde ein um 1 pCt. niedriger Kohlenstoffgehalt in dieser Säure gefunden, als die Analysen der Entdecker ergaben. — Usninsäure zu einer alkoholischen Anilinlösung gegeben, verwandelt sich in Usninanilid, gelbe, zarte Blättchen von $170-171^{\circ}$ Schmelzpunkt, leicht löslich nur in Benzol und Essigsäure. Dasselbe löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure eine Substanz von der Zusammensetzung eines Decarbousneinanilids,



und dem Schmelzpunkt $169-171^{\circ}$.

Zum Schluss stellt der Verfasser Speculationen über die Constitution der Usninsäure und ihrer Derivate an, hinsichtlich derer auf das Original verwiesen werden muss.

II. Fiscinsäure (*Acido fiscico*) wurde von Sciehilone aus *Fiscia parietina* durch siedenden Alkohol ausgezogen. Das anfänglich schwarze Extract wird zu ihrer Darstellung mit Aether erschöpft und der Rückstand mehrmals durch Benzol bei Anwesenheit von Thierkohle gelöst und umkrystallisirt. Die noch rothbraunen Kryställchen werden in Kalilauge gelöst, die Lösung mit Salzsäure wieder gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch kanariengelbe

Nadeln von 200° Schmelzpunkt erhalten werden. Sie enthält etwa 67.50 pCt. Kohlenstoff und 4.9 pCt. Wasserstoff, ähnelt der Chrysophansäure und liefert mit Zinkstaub destilliert einen Kohlenwasserstoff, welcher weder Anthracen noch Methylantracen ist.

III. Atranorsäure und ihre Derivate. — Rangiformsäure. Atranorsäure, welche in *Lecanora atra* von Usninsäure begleitet ist, findet sich auch in *Cladonia rangiformis*, hier aber gemeinschaftlich mit einer neuen Säure, der Rangiformsäure. Die Atranorsäure, $C_{19}H_{18}O_8$, einige Stunden mit Wasser auf 150° erhitzt, giebt Kohlensäure ab, indem zwei Substanzen gebildet werden: Atranorinsäure, $C_9H_{10}O_4$, welche aus Wasser in glänzenden, bei 100 — 101° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Nadeln krystallisiert und Atrarsäure, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 140 — 141° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_8$. Die Rangiformsäure wird von der Atranorsäure durch Alkohol getrennt, worin die letztere löslich ist und aus Benzol umkrystallisiert. Sie krystallisiert in weissen, bei 104 — 106° schmelzenden Blättchen und hat, wie es scheint, die Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_8$. Mylina.

Untersuchungen über die Aether der Rechtsweinsäure von Amé Pictet (*Arch. des sciences phys. et nat.* [III] VII, 82—97). Die Rechtsweinsäure als zweibasische Säure und zweiatomiger Alkohol kann dreierlei Arten symmetrischer Aether liefern, je nachdem den Carboxyl- oder Hydroxylwasserstoffen Alkohol- resp. Säurederivate substituirt oder beiderlei Substitutionen gleichzeitig vorgenommen sind. R. Anschütz hat bereits in Gemeinschaft mit dem Verfasser (*diese Berichte* XIII, 1175) über einige derartige Produkte Mittheilung gemacht und muss auf diese verwiesen werden, um Wiederholungen zu vermeiden. Neu sind die Angaben 1) von Aethern mit zwei Alkoholradikalen: über den Rechtsweinsäurediisopropyläther und über den Rechtsweinsäurediisobutyläther; ersterer ist eine Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.1300 g bei 20°; sein Siedepunkt liegt bei 275°. Der zweite schmilzt bei 68° und siedet bei 323 — 325°. 2) Von den Aethern mit zwei Säureradicalen, in denen also die Carboxylgruppen nicht angegriffen sind, wird die Diacetylrechtsweinsäure aus dem (l. c. 1178 beschriebenen) Anhydride durch Stehenlassen an feuchter Luft gewonnen; sie ist eine syrupöse, farblose Flüssigkeit, auch unter 0° nicht krystallinisch, wenig löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die Dibenzoylrechtsweinsäure wird aus dem betreffenden Anhydride durch Behandlung mit heissem Wasser dargestellt und krystallisiert in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten; sie ist sehr löslich in Alkohol, weniger in Chloroform, beinahe

unlöslich in kaltem Wasser und in Benzol, schmilzt bei 90° und erstarrt nicht wieder beim Erkalten, sondern bleibt als Syrup zurück; stärker erhitzt verliert sie Wasser und verwandelt sich von Neuem in eine krystallinische, weisse, bei 132° schmelzende Materie, welche die wasserfreie Säure darstellt. 3) Vollständig substituirte Aether entstehen durch Einwirkung von Acetyl- oder Benzoylchlorid auf die Aether der ersteren Art oder durch Aetherification derjenigen der letzteren Gattung vermittelt Alkohol und Salzsäure. Der Diacetylrechtsweinsäuredimethyläther bildet farblose, klinorhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 103° , der Diacetylrechtsweinsäurediäthyläther grosse, demselben Systeme angehörige vom Schmelzpunkt 66.5° ; Siedepunkt $291-292^{\circ}$. Der Diacetylrechtsweinsäuredipropyläther ist eine farblose, ölige und bei 313° unzersetzt destillirende Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zu durchsichtigen Krystallen erstarrt, welche bei 31° schmelzen, der Diacetylrechtsweinsäurediisobutyläther ein farbloses Oel, das bei 0° nicht erstarrt und bei $322-324^{\circ}$ siedet. Dibenzoylrechtsweinsäuredimethyläther: kleine, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol sehr wenig lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 132° ; Dibenzoylrechtsweinsäurediäthyl- und diisobutyläther: Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser, die bei -17° nicht erstarren und nicht unzersetzt flüchtig sind, selbst nicht im Vacuum. — Verfasser hat dann untersucht, in wie weit die optischen Eigenschaften der Rechtsweinsäure durch den Eintritt der erwähnten Radikale in das Molekül Modifikationen erleiden, und hierbei gefunden, dass in ähnlicher Weise wie Mannit zum Nitromannit, Camphorsäure zu ihrem Anhydride u. s. w. ein entgegengesetztes optisches Verhalten zeigen, so auch eine grosse Anzahl von Aetherderivaten der Rechtsweinsäuren die Polarisationssebene nicht mehr nach rechts, sondern nach links dreht. — Ferner scheint uns aus den Versuchen hervorzugehen, dass das specifische Drehungsvermögen der einzelnen Aether der verschiedenen Klassen einer gewissen Gesetzmässigkeit unterliegt, insofern sich durch die Substitution des Carboxylwasserstoffs durch Alkoholradicale die Rotationswirkung nach rechts um so mehr vergrössert, je kohlenstoffreicher diese Radicale sind, während umgekehrt bei denjenigen Derivaten, die durch Ersetzung des Hydroxyl- (Alkohol-) wasserstoffs entstanden sind, die Werthe für das Rotationsvermögen sich verringern und bald negativ werden, und dies um so schneller, je mehr Kohlenstoffatome die nun eingefügten Säureradiale enthalten.

P. Meyer.

Die Kohlehydrate des *Fucus amylaceus* von H. G. Greenish (*Arch. Pharm.* 17, 241 — 257, 321 — 335). Die Untersuchung des *Sphaerococcus lichenoides*, wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muss, ergab, dass die in der Droge enthaltene gallertbildende Substanz mit dem Lichenin nicht identisch ist, da sie in

Kupferoxydammoniak sich nicht löst, durch Alkohol nur schwer gefällt wird und bei der Spaltung mit Salzsäure Arabinose liefert, sich daher vielmehr wie die Gelose Payens verhält. Mannit enthält die Droge nicht, doch wird die Möglichkeit angenommen, dass solcher in der frischen Alge vorkommen mag. Durch Salzsäure konnte aus dem mit Wasser erschöpften Material ein von Pararabin verschiedenes Kohlehydrat ausgezogen werden, welches ein schneeweisses, in Wasser aufquellendes Pulver bildet. Es ist nur wenig in Wasser löslich, wird aus dieser Lösung nur durch Bleiessig gefällt, reducirt nicht Fehling's Lösung und wird durch Kochen mit Säuren in Traubenzucker umgewandelt. Es wird ihm der Name Paramylan gegeben. Ausserdem wurde Metarabin, Holzgummi und Cellulose gefunden.

Mylius.

Zur Kenntniss der Oxydation des Rohrzuckers von C. Heyer (*Arch. Pharm.* 17, 336—350, 430—450). Die Oxydation von Rohrzucker wurde einerseits durch Chromsäure, andererseits durch Kaliumpermanganat ausgeführt und qualitativ und quantitativ untersucht. Es zeigte sich dabei, dass Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure entstehen und zwar in verschiedenen Verhältnissen, je nach der Menge der wirkenden Oxydationsmittel und der Verdünnung. So entstehen, wenn 12 CrO₃ auf 1 Molekül Zucker kommen, auf 1 Mol. C₂H₂O₄, 2 Mol. CH₂O₂. Wenn dagegen das Molekularverhältniss von Zucker zu Chromsäure 1:8 genommen wurde, so war das Verhältniss 1 C₂H₂O₄ : 3 CH₂O₂. Durch 16 Aeq. Chromsäure bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure und andauerndes Erhitzen konnte der Zucker völlig zu Kohlensäure oxydirt werden. Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation des Rohrzuckers durch Permanganat; Oxalsäure jedoch nur dann, wenn das Oxydationsmittel in sehr verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt. In saurer Lösung oxydirt das Permanganat den Zucker nur zu Ameisensäure und Kohlensäure, bei hinreichender Concentration und Menge nur zu Kohlensäure. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Aufsuchung der »Diepinsäure, Triepinsäure und Hexepinsäure« Maumené's (siehe *diese Berichte* V, 650; XII, 372) gewidmet, ohne dass es trotz zahlreicher Versuche, je gelungen wäre, etwas anderes als die schon genannten Oxydationsprodukte zu erhalten. Jene Säuren von Maumené dürften daher kaum existiren.

Mylius.

Ueber eine neue Klasse von Cyanverbindungen mit saurer Reaktion. Cyanmalonsäureäther von A. Haller (*Compt. rend.* 25, 142). Leitet man in eine Lösung von Natriummalonsäureäther unter äusserer Abkühlung Chloreyan ein, bis die Flüssigkeit nach Chloreyan zu riechen beginnt, verdünnt mit Wasser und entfernt durch Ausschütteln mit Aether den nicht veränderten Malonsäureäther und den grösseren Theil des Alkohols, so erhält man eine Lösung, welche nach

dem Ansäuern an Aether Cyanmalonsäureäther abgiebt. Um diesen zu reinigen, genügt es, ihn in Soda zu lösen und mit einer Säure wieder zu fällen. Man kann ihn auch, aber nur unter grossem Verluste durch Destillation im Vacuum reinigen, wobei er zum Theil bei 25 mm Druck zwischen 120—130° übergeht. Der Cyanmalonsäureäther $\text{CH}(\text{CN}) \cdot (\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist eine farblose, stechend riechende und sauer reagirende, an der Luft sich etwas roth färbende Flüssigkeit, wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien löslich. Er zersetzt mit Leichtigkeit Carbonate und liefert Salze. Das Natriumsalz $\text{CNa} \cdot \text{CN} \cdot (\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist eine in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliche Krystallmasse, das Kalksalz, $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_4)_2\text{Ca} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, bildet gute Krystalle und ist leichter in Alkohol wie in Wasser löslich; das Bleisalz, $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_4)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$, scheidet sich in Nadelgruppen aus, die bei 87—88° zu einem Glase schmelzen.

Plüner.

Ueber Monochloraldehyd von Konrad Natterer (*Monatsh. f. Chemie* 3, 442—464). Es ist Verfasser gelungen, den einfach gechlorten Acetaldehyd in reinem Zustande aus dem Monochloracetal, welches er durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Dichloräther darstellte, durch Destillation mit entwässerter Oxalsäure zu erhalten. Das durch Fractionirung vorläufig gereinigte und bei 87—91° siedende Rohprodukt erstarrt beim längeren Verweilen in einer Kältemischung, wenn man einen Krystall des Hydrats hineinwirft, zu einem Brei und besteht aus dem Hydrat des Chloraldehyds, $2\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO} + \text{H}_2\text{O}$. Dieses Hydrat ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, bildet monosymmetrische Tafeln ($a:b:c = 1.2972:1:0.5442$, $ac = 95^\circ 14'$), besitzt schwachen obstartigen Geruch, erzeugt in Lösung auf der Haut gelbe Flecken, hat keinen constanten Schmelzpunkt, sondern geht nach und nach zwischen 43—50° in den flüssigen Zustand über und siedet constant bei 85.5°, indem es dabei in Wasser und den Aldehyd zerfällt. Durch Chloracetyl wird das Hydrat in die Acetylchloridverbindung des Chloraldehyds, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})$, welches ein angenehm fruchtartig riechendes, unter einiger Zersetzung bei 165° siedendes Oel ist, übergeführt. Mit Natriumbisulfat vereinigt sich das Hydrat ebenso wie der wasserfreie Chloraldehyd zu der Verbindung $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO} \cdot \text{NaHSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, welche über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verliert, aus Alkohol mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt und nur durch Kaliumbisulfat in glatter Weise in ihre Componenten wieder zerlegt werden kann. An der Luft erleidet das Hydrat keine Oxydation, durch Salpetersäure wird es leicht in Monochloressigsäure verwandelt. Aus dem Hydrat kann man den wasserfreien Chloraldehyd nur durch wiederholtes Leiten der dampfförmigen Substanz durch 100° heisse, mit Chlorcalcium gefüllte Röhren gewinnen. So dargestellt, ist der Chlor-

aldehyd in frischem Zustande eine leicht bewegliche, äusserst scharf riechende, bei 85° siedende Flüssigkeit, die beim Aufbewahren in kurzer Zeit in eine porcellanartige, amorphe Masse sich umwandelt, dann unlöslich ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform und oberhalb 100° allmählich, ohne zu schmelzen, unter Uebergang in den flüssigen Chloraldehyd sich verflüchtigt. Setzt man zu dem aus Oxalsäure und Chloracetal erhaltenen und durch eine Kältemischung gut gekühlten, unreinen Chloraldehydhydrat nach und nach $\frac{1}{2}$ Volumen gut gekühlter, concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich allmählich ein Krystallbrei aus, der mit Eiswasser, dann mit kleinen Mengen Weingeistes gewaschen und aus heissem Alkohol unkristallisirt, aus rhombischen Nadeln besteht ($a:b:c = 1.5093:1:0.9407$), bei 87 bis 87.5° schmilzt, die Zusammensetzung $(C_2H_3ClO)_n$ besitzt und oberhalb 210° in gewöhnlichen Chloraldehyd sich umwandelt. Diese Polymerisirung durch Schwefelsäure ist die bequemste Methode zur Reindarstellung des Chloraldehydes aus dem Rohprodukt. Pinner.

Ueber die Dibromadditionsprodukte der Crotonsäuren und der Methacrylsäure von Carl Kolbe (*Journ. f. prakt. Chemie* N. F. 25, 369). Die Methacrylsäure wurde nach Fittig und Prehn (*Ann. Chem. Pharm.* 188, 42) durch Kochen von Citrabrombrenzweinsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt. Das zur Darstellung der letzteren verwendete Citraconsäureanhydrid wurde nach der Angabe von Fittig bereitet. Die aus der Methacrylsäure durch Addition von Brom gewonnene Dibromisobuttersäure, Schmp. 48° , zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromwasserstoff, Kohlensäure, Aceton, etwas Propionaldehyd, gewöhnliche Brommethacrylsäure und Bromoxyisobuttersäure. Dieselbe Zersetzung erleidet die Dibromisobuttersäure beim Kochen mit kohlensaurem Natron, nur mit dem Unterschied, dass hier Aceton in grösserer Menge entsteht, während bei der Zersetzung durch Wasser die Bromoxyisobuttersäure vorwiegt. Die letztere, welche aus heissem Benzol in weissen, bei $100-101^{\circ}$ schmelzenden Nadeln krystallisirt, liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam die gewöhnliche, bei $78-79^{\circ}$ schmelzende Oxyisobuttersäure. Nach diesen Umsetzungen ist in der Methacrylsäure eine Methylen-Gruppe und nicht eine Methenylgruppe mit zwei freien Valenzen anzunehmen. (Vergl. Fittig, *Ann. Chem. Pharm.* 188, 103). Beim Erwärmen der Dibromisobuttersäure mit Natronlauge entsteht nur die bei 63° schmelzende Brommethacrylsäure, deren Kalksalz mit 3 Molekülen Wasser krystallisirt. — Die aus normaler Crotonsäure gewonnene Dibrombuttersäure, Schmp. 87° , zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Natriumcarbonat in Bromwasserstoff, Kohlensäure, Monobromcrotonsäure (Schmp. 90°), Bromoxybuttersäure und das bei $58-59^{\circ}$ siedende β -Brompropylen, welche Produkte mit Ausnahme der Bromoxybuttersäure auch von Körner (*Ann. Chem.* 137, 233) auf demselben Wege

erhalten wurden, während Michaël und Norton (*diese Berichte* XIV, 1202) bei Anwendung von alkoholischem Kali nur Monobromcrotonsäure erhielten. Diese Säure erhielt der Verfasser ebenfalls als einziges Reaktionsprodukt bei Anwendung von wässriger Natronlauge. Sie wurde als eine einheitliche Substanz erkannt und besteht nicht aus zwei Isomeren, welche Erlenmeyer und Müller (*diese Berichte* XV, 49) durch Behandlung von Dibrombuttersäure mit alkoholischem Kali erhalten haben. — Dieselbe Dibrombuttersäure, welche sich beim Bromiren der normalen Crotonsäure bildet, entsteht aus der Isocrotonsäure, welche letztere nach den Angaben von Geuther (*Journ. f. prakt. Chem.* 3, 431) aus Chlorisocrotonsäure dargestellt war, die ihrerseits neben einer isomeren, bei der Einwirkung des Chlorphosphors auf Acetessigäther entsteht.

Schotten.

Ueber gemischte Alloxantine von Rudolf Andreasch (*Monatsh. f. Chemie* 8, 428—432). Durch Vermischen von Dimethyldialursäure mit der äquivalenten Menge Alloxan, beide in wenig Wasser gelöst, erhält man das unsymmetrische Dimethylalloxanthin, $C_{10}H_{10}N_4O_8 + H_2O$, als krystallinischen Niederschlag, der ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether ist und an der Luft erhitzt, schon unter 100° sich stark röthet. Beim Vermischen von Monomethylalloxan und Dialursäure entsteht in gleicher Weise Methylalloxanthin, $C_9H_8N_4O_8 + 3H_2O$, als krystallinischer Niederschlag.

Pinner.

Ueber Cyamidoamalinsäure von Rud. Andreasch (*Monatsh. f. Chemie* 8, 433—435). Da Mulder aus Cyanamid und Alloxantin Isoharnsäure neben Alloxan erhalten hatte ($C_5H_6N_4O_8 + CN_2H_2 = C_5H_4N_4O_8 + C_4H_4N_2O_5$), suchte Verfasser aus Tetramethylalloxantin (Amalinsäure) durch dieselbe Reaktion dimethylirte Isoharnsäure zu gewinnen. Es entsteht jedoch beim Kochen von Cyanamid mit Amalinsäure nach der Gleichung



die aus heissem Wasser in kurzen Nadelchen krystallisirende, beim Erhitzen unter Entwicklung rother Dämpfe sich zersetzende Cyamidoamalinsäure. Dieselbe ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich sowohl in Alkalien wie in Säuren und reducirt in alkalischer Lösung sofort Silberlösung.

Pinner.

Ueber ein Reduktionsprodukt des Cholestrophans, den Dimethylglyoxylharnstoff von Rud. Andreasch (*Monatsh. f. Chemie* 8, 436—441). Bei der Reduktion des Cholestrophans (Dimethylparabansäure) mit Zink und ganz verdünnter Schwefelsäure entsteht Dimethylglyoxylharnstoff, $C_5H_8N_2O_3$, der äusserst leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist, bei der Oxydation in Chole-

strophan sich zurückverwandelt und beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure, Oxalsäure, Glycolsäure und Methylamin zerfällt.

Pinner.

Ueber das optische Drehungsvermögen des Tyrosins und Cystins von Jul. Mauthner (*Monatsh. f. Chemie* 8, 343). Das Tyrosin ist, wie Verfasser gefunden hat, linksdrehend und zwar ist sein Drehungsvermögen $(\alpha)_D$ in salzsaurer Lösung = -7.98° , in Kalilauge gelöst = -9.01° . Auch das Cystin ist stark linksdrehend.

Pinner.

Krystallwassergehalt und Löslichkeitscurve des buttersauren Calciums von Otto Hecht (*Annalen* 218, 65—74). Da der Krystallwassergehalt des buttersauren Calciums verschieden angegeben ist, hat Verfasser denselben nochmals bestimmt und gefunden, dass zwischen 6° und 80° das Calciumbutyrat stets $1H_2O$ enthält. Ferner wurde für verschiedene Temperaturen die Löslichkeit des Salzes bestimmt. 100 Theile Wasser lösen wasserfreies Salz:

bei 0°	19.40 Theile	bei 50°	15.39 Theile
» 5°	18.94 »	» 55°	15.20 »
» 10°	18.48 »	» 60°	15.05 »
» 15°	18.02 »	» 65°	15.00 »
» 20°	17.56 »	» 70°	15.00 »
» 25°	17.11 »	» 75°	15.00 »
» 30°	16.67 »	» 80°	15.00 »
» 35°	16.27 »	» 85°	15.04 »
» 40°	15.92 »	» 90°	15.10 »
» 45°	15.64 »	» 95°	15.30 »
		» 100°	15.81 »

Die Löslichkeit nimmt also, wie schon Lieben gefunden hat, oberhalb 80° wieder zu.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Unterchlorsäure auf Hexylen von Julius Domac (*Annalen* 218, 124). Beim Leiten von ClO_2 auf Hexylen wird dieses orangefarben, am Sonnenlicht aber wieder farblos. Wiederholt man das Zuleiten des Chlordioxyds, bis das Hexylen nach 24stündiger Belichtung noch nicht entfärbt ist und schüttelt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so nimmt dieses kleine Mengen von Säuren (Chlorsäure, Buttersäure und vornehmlich Essigsäure) auf, während das unlösliche Oel im Vacuum destillirt, annähernd die Zusammensetzung $C_6H_{11}ClO$ ergab. Dieses Chlorprodukt geht bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure in den von Erlenmeyer und Wanklyn aus dem β -Hexyljodür dargestellten, bei $136-138^\circ$ siedenden Hexylalkohol über.

Pinner.

Untersuchungen über die Curven der Löslichkeit der verschiedenen Weinsäuremodificationen in Wasser von E. Leidie (*Compt. rend.* 95, 87). Der Löslichkeitscoefficient der Rechtsweinsäure zwischen

0° und 40° wird durch die Formel ausgedrückt $y = 115.04 + 0.9176t + 0.01511t^2$. Oberhalb 40° steigt die Löslichkeit der Säure weniger schnell und zwischen 45° und 100° kann sie ausgedrückt werden durch die Formel $y = 135.5 + 0.30259t + 0.017749t^2$. Genau dieselbe Löslichkeit für alle Temperaturen besitzt die Linkswinsäure. Die Löslichkeit der Traubensäure von 0°—35° wird durch die Formel $y = 8.1728 + 0.3391t + 0.07613t^2$ ausgedrückt. Oberhalb 35° steigt jedoch die Löslichkeit dieser Säure rascher und zwischen 40° und 111° wird sie wiedergegeben durch die Formel $y = 0.2069 + 0.615762t + 0.007602t^2$. In 100 g Wasser lösen sich:

Temperatur	Winsäure	Traubensäure, wasserfrei
0°	115.04 g	8.16 g
5°	120.00 »	10.05 »
10°	125.72 »	12.32 »
15°	132.20 »	14.97 »
20°	139.44 »	18.00 »
25°	147.44 »	21.41 »
30°	156.20 »	25.20 »
35°	165.72 »	29.37 »
40°	176.00 »	37.00 »
45°	185.06 »	43.31 »
50°	195.00 »	50.00 »
55°	205.83 »	57.07 »
60°	217.55 »	64.52 »
65°	230.16 »	72.35 »
70°	243.66 »	80.56 »
75°	258.05 »	89.15 »
80°	273.33 »	98.12 »
85°	289.50 »	107.47 »
90°	306.56 »	117.20 »
95°	324.51 »	127.31 »
100°	343.35 »	137.80 »

Pinner.

Ueber eine Verbindung des Schwefelsäureanhydrids mit Phenol von A. Hölzer (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 25, 462). Leitet man schweflige Säure in trocknes Phenol und destilliert dann, so geht bei 140° ein gelbes Oel über, das zu sehr grossen, gut ausgebildeten, rhombischen, nahezu rechteckigen Tafeln erstarrt. Die Krystalle schmelzen zwischen 25° und 30° und entstehen wieder, wenn die schweflige Säure nicht entweichen kann. An der Luft, im Vacuum und beim Erhitzen im Kohlensäurestrom verlieren sie alle schweflige Säure. Nach mehreren, unter sich differirenden Schwefelsäure-

bestimmungen (mittels Bromwasser) sind die Krystalle eine Verbindung von 1 Molekül Schwefelsäure mit 4 oder 5 Molekülen Phenol.

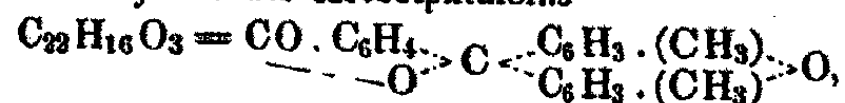
Schotten.

Ueber eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure von A. Klepl (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 25, 464). Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure zerfallen, im geschlossenen Rohr auf 260° erhitzt, glatt in Phenol und Kohlensäure. Während des Abkühlens erstarrt der Röhreninhalt zu Krystallen, welche den Kochsalzpyramiden mit treppenförmigen Wänden gleichen. Die Krystalle schmelzen bei 37°. An der Luft, ebenso wie beim Uebergiessen mit Wasser, Alkohol oder Aether, zerfallen sie. — Es ist bemerkenswerth, dass die Metoxybenzoesäure bei der oben angegebenen Temperatur unverändert bleibt. Erst bei 300° bräunt sie sich.

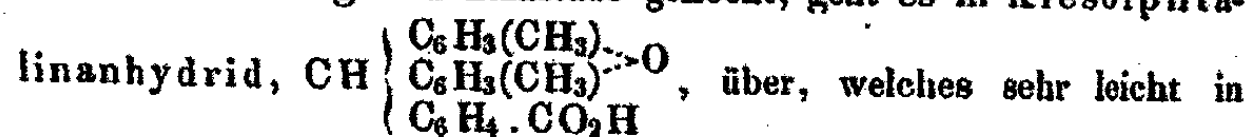
Schotten.

Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen von Adolf Baeyer (*Annalen* 212, 340—353). Vierte Abhandlung.

1) Das Parakresolphtaleinanhydrid von V. Drewsen. Durch 6—8stündiges Erhitzen von 20 Theilen *p*-Kresol, 14 Theilen Phtalsäureanhydrid und 8 Theilen Schwefelsäure auf 160—165°, erhält man das Anhydrid des Kresolphtaleins



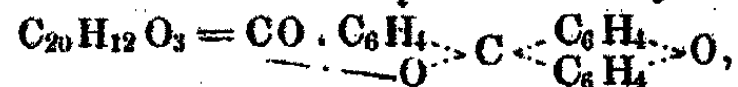
welches durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Chloroform gereinigt, gelbe, rhombische Tafeln bildet ($a:b:c = 0.4638:1:0.7753$; beobachtete Flächen 010, 110, 001, 011), sehr wenig in Alkohol, Aether und Benzol, besser in Eisessig, sehr leicht in Chloroform sich löst, unlöslich ist in Ligroin, Alkalien und verdünnten Säuren, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber, grün fluorescirender Farbe sich auflöst, bei 246° schmilzt und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt. Mit Eisessig und Zinkstaub gekocht, geht es in Kresolphtaleinanhydrid, CH



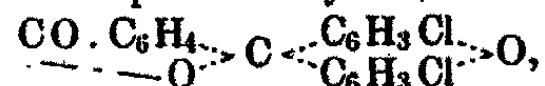
Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform sich löst, ebenso in verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten, bei 210° schmilzt, dann bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt und in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe sich auflöst. Aus dieser Lösung wird durch Wasser ein brauner, flockiger Niederschlag gefällt, wahrscheinlich das Phtalidin, aber zu sehr zersetzlich, um in reinem Zustande dargestellt werden zu können. — Mit Kaliumhydrat auf über 200° erhitzt, spaltet sich das Phtalein in Benzoesäure und in Dimethyldioxybenzophenon, $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, welches unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien ist, bei 104 bis 105° schmilzt und in höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigt.

Mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit auf 200° erhitzt, geht das Phtalein in das entsprechende Anthrachinonderivat (Methylerythroxyanthrachinon) über, welches in rüthlich gelben Nadeln sublimirt, in Alkalien mit violettrother Farbe sich löst, mit Barytwasser einen rüthlich-violetten Lack giebt, aber wegen zu geringer Ausbeute nicht analysirt werden konnte.

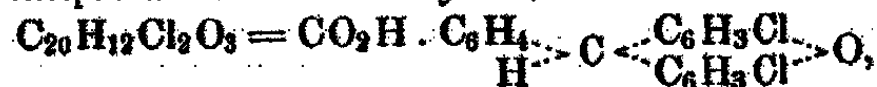
2) Ueber das Phenolphthaleinanhydrid und die Constitution des Fluoresceins von A. Baeyer. Bei der Darstellung des Phenolphthaleins mittelst Schwefelsäure entsteht in geringer Menge ein in Alkalien unlösliches Phenolphthaleinanhydrid,



welches aus Alkohol in stark gestreiften, flachen Nadeln krystallisirt, bei 173—175° schmilzt, durch Salpetersäure nitirt wird und durch Brom in ein schwer lösliches, bei 255—258° schmelzendes Dibromphthaleinanhydrid übergeht. Mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub behandelt, geht das Phtaleinanhydrid in das Phtalinanhydrid, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$, über, welches in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht löslich ist und bei 214—217° schmilzt. Das bereits früher dargestellte und beschriebene, aus dem Fluorescein erhaltliche Fluoresceinchlorid oder Dichlorphthaleinanhydrid,



liefert ebenfalls beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub das entsprechende Phtalinanhydrid,



welches farblose, bei 226° schmelzende Nadeln bildet. — Da im gewöhnlichen Phenolphthalein die Hydroxyle zu dem das Molekül zusammenhaltenden Kohlenstoffatom in der Parastellung sich befinden, so hält Hr. Baeyer es für wahrscheinlich, dass in solchem Falle die Hydroxyle der beiden Phenolradicale zur Anhydridbildung nicht geneigt sind, dagegen, wenn sie in der Meta- oder Orthostellung sich befinden, wie es beim Fluorescein, dem Orcinphthalein, dem *p*-Kresolphthalein u. s. w. der Fall ist.

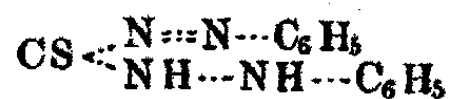
Pinner.

Einwirkung des Chloroforms auf β -Naphthol von G. Rousseau (*Compt. rend.* 95, 39). Diese Reaktion, durch welche Verfasser früher ein Pinakon, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$, (*diese Berichte* XV, 732) gewonnen hat, ist von ihm weiter studirt worden, ohne dass es gelungen wäre, den Verlauf der zahlreichen neben- und nacheinander verlaufenden Umsetzungen völlig aufzuklären. Wie Kauffmann kennen gelehrt hat (*diese Berichte* XV, 804), entsteht hierbei in untergeordneter Menge der Naphthaldehyd, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH} \cdot \text{CHO}$; ferner entwickelt sich während der ganzen Dauer der Einwirkung des Chloroforms Kohlenoxyd und es

bildet sich eine Reihe anderer Produkte, von denen ein Theil in Alkalien löslich, ein anderer darin unlöslich ist. Unlöslich in Alkalien sind: 1) Das Pinakon, $C_{22}H_{14}O_2$, dem die Constitution $\begin{array}{c} C_{10}H_6 \cdot \overset{\cdot}{C}(OH) \\ | \\ C_{10}H_6 \cdot \overset{\cdot}{C}(OH) \end{array}$ zugeschrieben wird; 2) das dem Pinakon entsprechende Pinakolin, $C_{22}H_{12}O$; 3) ein einatomiger Alkohol, $C_{22}H_{14}O$ und 4) ein Harz, welches 96 pCt. C enthält und ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen zu sein scheint. In Alkalien löslich ist ausser dem Naphtolaldehyd ein sauerstoffreiches (47 pCt. Sauerstoff) Harz.

Pinner.

Ueber die Hydrazinverbindungen von Emil Fischer (*Ann.* 212, 316—330.) I. Sulfoharnstoffe des Phenylhydrazins von E. Fischer und E. Besthorn. Wie in den *Berichten* IX, 884 mitgetheilt ist, geht der Sulfoharnstoff des Phenylhydrazins $C_{13}H_{14}N_4S$ beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge leicht über in einen Farbstoff $C_{13}H_{12}N_4S$, der jetzt als Diphenylsulfocarbazon bezeichnet wird. Der Farbstoff besitzt den Charakter einer Säure, seine Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden sind dunkelroth gefärbt und leicht löslich in Wasser. Dagegen ist das in Wasser unlösliche, in heissem Chloroform ziemlich leicht lösliche und daraus in feinen Prismen krystallisirende Zinksalz $(C_{13}H_{12}N_4S)_2ZnO$ oder $(C_{13}H_{11}N_4S)_2Zn + H_2O$ rothviolett gefärbt. Das Bleisalz ist ein rothbrauner, in heisser Alkalilauge mit rother Farbe löslicher, das Silbersalz ein braunvioletter, in Alkalien und Chloroform unlöslicher, das Quecksilberoxydsalz ein braunrother, in Chloroform mit rother Farbe löslicher Niederschlag. Bei der Bildung des Diphenylsulfocarbazons aus dem Sulfoharnstoff (Diphenylsulfocarbazid) findet zugleich eine Reduction statt und es entstehen ausserdem Anilin und eine Verbindung $C_7H_9N_3S$, Phenylsulfosemicarbazid: $2C_{13}H_{14}N_4S = C_{13}H_{12}N_4S + C_6H_7N + C_7H_9N_3S$. Dem Diphenylsulfocarbazon wird die Constitutionsformel



gegeben. Erwärmt man eine Lösung des Diphenylsulfocarbazons in alkoholischer Kalilauge mit Braunstein, bis die Farbe aus hellroth in dunkelroth übergegangen ist, so erhält man die Verbindung

$C_{13}H_{10}N_4S = CS \begin{array}{c} N::N \cdots C_6H_5 \\ \vdots \\ N::N \cdots C_6H_5 \end{array}$, Diphenylsulfocarbodiazon, welche theils aus der warm filtrirten Lösung beim Erkalten herauskrystallisirt, theils dem Braunstein durch Auskochen entzogen werden kann. Dieses Oxydationsprodukt ist unlöslich in Alkalien, schwer löslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol und verpufft beim Erhitzen. Die dunkelrothe Lösung des Farbstoffs in verdünnter Natronlauge wird durch Zinkstaub schnell

entfärbt, indem sich zunächst der Sulfoharnstoff des Phenylhydrazins zurückbildet, beim Erwärmen jedoch geht die Reduktion weiter und es entsteht neben Anilin das

Phenylsulfosemicarbazid, $C_7H_5N_3S = CS \begin{smallmatrix} NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$

Letzteres krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen monosymmetrischen Nadeln ($a:b:c = 2.6028:1:1.4714$, $\beta = 83^\circ 49'$; beobachtete Flächen $OP, P, \infty \bar{P} \infty, 2\bar{P} \infty, 2P$), schmilzt unter beginnender Zersetzung bei $200-201^\circ$ und ist schwer in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, leichter in Alkohol löslich. Das Phenylsulfosemicarbazid wird jedoch weit leichter durch 12stündiges Kochen von salzsaurem Phenylhydrazin mit Rhodanammium in alkalischer Lösung gewonnen. Erhitzt man dies Semicarbazid mit concentrirter Salzsäure auf $120-130^\circ$, so spaltet es Ammoniak ab, und es entsteht das beim Erkalten in Nadelbüscheln sich abscheidende Chlorhydrat des Phenylsulfocarbamins $C_7H_5N_2O$. Die freie Base krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden Blättchen, schmilzt bei 129° , destillirt in kleinen Mengen unzersetzt und ist sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Das Chlorhydrat $C_7H_5N_2S \cdot HCl$ ist leicht in Wasser, schwer in starker Salzsäure löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 240° ; das schwer lösliche Platinsalz $(C_7H_5N_2S)_2H_2PtCl_6$ krystallisirt in gelben schiefen Prismen, das leicht lösliche Sulfat in Nadelbüscheln. Das Prikat ist schwer löslich, das Chromat fast unlöslich. Mit ammoniakalischer Silberlösung liefert die Base die Silberverbindung $C_7H_5N_2S Ag$ als weissen flockigen Niederschlag. Die Acetylverbindung $C_7H_5N_2S \cdot C_2H_3O$, durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt in farblosen Tafeln, die bei $186-187^\circ$ schmelzen. Die Benzoylverbindung schmilzt ebenfalls bei 186° . Beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° liefert das Carbizin die Jodmethylverbindung, aus welcher durch Alkali das Methylphenylsulfocarbizin $C_7H_5N_2S \cdot CH_3$ gewonnen werden kann. Letzteres bildet farblose schiefe Tafeln, schmilzt bei 123° und ist sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. In Chloroformlösung mit Brom versetzt liefert das Carbizin Bromphenylsulfocarbizin $C_7H_5BrN_2S$ als krystallinischen, bei 210° schmelzenden Niederschlag. — Das Carbizin wird durch Reduktions- und schwächere Oxydationsmittel nicht angegriffen, dagegen durch Kaliumpermanganat und Chlorkalk leicht oxydirt. Letzterer giebt mit der Base einen dunkelvioletten flockigen Niederschlag, der in concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe löslich ist. Als wahrscheinlichste Formel für das Phenylsulfo-

carbizin wird $CS \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_5 \\ | \\ NH \end{smallmatrix}$ angenommen.

II. Hydrazinbenzoësäuren. Dem in den *Berichten* XIII, 681 bereits Mitgetheilten ist Folgendes hinzuzufügen. Das *o*-Hydrazinbenzoësäureanhydrid $C_7H_6N_2O$, krystallisirt in monosymmetrischen meist sechseitigen Tafeln ($a:b:c = 1.072:1:0.664$, $\beta = 75^\circ 18'$), beginnt bei 220° zusammenzubacken und sich zu färben, um unter fortschreitender Zersetzung bei 242° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zu schmelzen, besitzt nicht nur saure, sondern auch basische Eigenschaften (analysirt ist ein wasserhaltiges Natriumsalz $C_7H_5N_2ONa$ und das Chlorhydrat $C_7H_6N_2O \cdot HCl$) und verbindet sich auch mit Metallsalzen, so mit Quecksilberchlorid $C_7H_6N_2O \cdot HgCl_2$ und mit Silbernitrat, beides krystallinische Niederschläge. Mit Essigsäureanhydrid gekocht liefert die Substanz die Diacetylverbindung $C_7H_4N_2O(C_2H_3O)_2$, die aus Alkohol in feinen weissen Nadeln krystallisirt und bei 112° schmilzt. — Die *p*-Hydrazinbenzoësäure $C_7H_5N_2O_2$, genau wie die Orthoverbindung dargestellt, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln, die bei 220 – 225° unter Zerfall in Kohlensäure und Phenylhydrazin schmelzen. Das zunächst bei der Darstellung gewonnene Chlorhydrat (vergl. a. a. O.) bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

III. Orthotolylhydrazin $C_7H_7N_2H_3$ bildet farblose schiefe Tafeln, schmilzt bei 56° , färbt sich an der Luft durch Oxydation allmählich braun und ist leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer in Ligroin löslich. Das Chlorhydrat $C_7H_{10}N_2 \cdot HCl + H_2O$ ist in starker Salzsäure schwer löslich und bildet seidenglänzende Nadeln; das sehr leicht lösliche Nitrat $C_7H_{10}N_2 \cdot HNO_3$ bildet feine Blättchen.

Plauer.

Einwirkung von Brom auf Chinolin und Pyridin von E. Grimaux (*Compt. rend.* 95, 85). Setzt man nach und nach 2 Theile Brom zu 1 Theil Chinolin, welches man in 1–3 Theilen Wasser vertheilt hat, so erhält man, wenn jede Temperaturerhöhung vermieden worden ist, einen rothen krystallinischen, stark nach Brom riechenden Niederschlag, der in 4 Theilen schwach erwärmten Chloroforms sich löst und beim Erkalten in feinen rothen Nadeln sich ausscheidet. Der Körper verliert schnell Brom und Bromwasserstoffsäure, so dass er nicht ohne Zersetzung getrocknet werden kann. Er enthält 4 Br auf 9 C und liefert bei der Behandlung mit Kalilauge oder Schwefelwasserstoff wieder Chinolin. Kocht man diesen Körper, der wahrscheinlich $C_9H_7N \cdot Br_2$ zusammengesetzt ist, mit Chloroform oder befeuchtet man ihn mit Alkohol, so geht er in die stabile Verbindung $C_9H_7NBr_2 \cdot HBr$ über, welche grosse rothe Prismen bildet, sehr leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in Bromwasserstoffsäure, gar nicht in Wasser und in Chloroform löslich ist, bei 86° schmilzt, beim Kochen mit Wasser in Chinolinbromhydrat übergeht und in Kalilauge und Sodalösung in

der Kälte anscheinend ohne Zersetzung sich löst. Das Pyridin liefert bei gleicher Behandlung mit Brom einen noch weniger beständigen Körper, der schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Chloroform zersetzt wird und durch Auflösen in Chloroform und starkes Abkühlen der Lösung in rothen Nadeln erhalten werden kann. Bei seiner Zersetzung durch Chloroform oder Alkohol liefert dieses Produkt eine in langen rothen Blättern krystallisirende, bei 126° schmelzende Verbindung, die in Wasser, Alkohol, Aether, ebenso ohne tiefere Zersetzung in kalter Kalilauge löslich ist und die Zusammensetzung $(C_5H_5NBr)_2 \cdot HBr$ besitzt. — Auch das von Oechsner beschriebene *p*-Lutidin liefert ein wenig beständiges, bei 64° schmelzendes Bromadditionsprodukt.

Pinner.

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe von Zd. H. Skraup (*Monatsh. für Chem.* 8, 381—385). Wie früher das *o*- und *p*-Toluchinolin hat jetzt Verfasser nach seiner Methode das *m*-Toluchinolin aus *m*-Amido- und Nitrotoluol dargestellt. Das neue Methylchinolin ist eine gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei -20° noch nicht erstarrt, in verdünnter schwefelsaurer Lösung blaue Fluoreszenz zeigt, bei 259.7° (corr., 747 mm Bar.) siedet und das specifische Gewicht bei $0^{\circ} = 1.0839$, bei $20^{\circ} = 1.0722$, bei $50^{\circ} = 1.0576$ besitzt. Sein Platindoppelsalz $(C_{10}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ krystallisirt in langen orangegelben, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Prismen; das sehr leicht lösliche Chlorhydrat krystallisirt nicht schwierig, ist hygroskopisch und wird an der Luft bald matt, am Licht carminroth. Das Pikrat schmilzt bei $206-207^{\circ}$. Das Jodmethylat $C_{10}H_9N \cdot CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$ bildet lichtgelbe Nadeln.

Pinner.

Ueber einige Nitroprodukte aus der Reihe des Brenzcatechins von P. Weselsky und R. Benedikt (*Monatsh. für Chem.* 3, 386—393.) Durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Brenzcatechin mit rauchender Salpetersäure haben die Verfasser zwei Nitrobrenzcatechine erhalten, von denen das eine mit Wasserdampf flüchtig ist, in langen, weichen, gelben Nadeln krystallisirt, bei 86° schmilzt, ziemlich leicht in Wasser löslich ist und durch Aetzkalkalien intensiv purpurroth gefärbt wird. Beim Stehen an der Luft geht diese Farbe allmählich in Braun über. Durch starke Salpetersäure wird das flüchtige Nitrobrenzcatechin zu Kohlensäure und Oxalsäure verbrannt. Das zweite Nitrobrenzcatechin ist nicht flüchtig, krystallisirt in langen, gelblichen, nicht biegsamen Nadeln, schmilzt bei 168° und ist identisch mit einem von Benedikt (*Wien. Acad. Ber.* 1877) früher beschriebenen Nitrobrenzcatechin, dessen Schmelzpunkt zu 157° angegeben wurde. — Das Eugenol liefert bei gleicher Behandlung nur ein einziges flüchtiges Nitroeugenol $C_{10}H_{11}NO_4$, das die Constitution $C_6H_2 \cdot \overset{1}{C_3H_3} \cdot \overset{3}{OCH_3} \cdot \overset{4}{OH} \cdot \overset{5}{NO_2}$ besitzen muss. Dasselbe bildet grosse

Glänzende, dem Kaliumbichromat sehr ähnliche asymmetrische Krystalle ($a : b : c = 1 : 0.5471 : 0.6572$, beobachtete Flächen 100, 010, 001, 110, $\bar{1}\bar{1}0$, 101), schmilzt bei 43–44°, ist unzersetzt destillierbar, löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, giebt mit Aetzkali ein gut krystallisirendes Salz und wird durch Zinn und Salzsäure zu salzsaurem Amidochlorhydroeugenol ($C_6H_2 \cdot C_3H_6Cl \cdot OCH_3 \cdot OH \cdot NH_2$)HCl + H_2O reducirt. Letzteres krystallisirt in Nadeln oder Blättchen und liefert auf Zusatz von nicht überschüssigem Ammoniak das Amidochlorhydroeugenol $C_{10}H_{14}NO_2Cl$, das aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Mit Essigsäureanhydrid gekocht liefert das Nitroeugenol die Acetylverbindung, die aus Alkohol in grossen, glänzenden, asymmetrischen Tafeln krystallisirt und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und nachheriger Verseifung eine Nitrovanillinsäure $C_8H_7NO_6$ liefert, welche gelbe, bei 202° ohne Zersetzung schmelzende Nadeln bildet, aus heisser wässriger Lösung sofort auskrystallisirt und in Ammoniak mit orangefarbener Farbe sich löst.

Pinner.

Ueber Derivate und Constitution der Opiansäure und Hemipiansäure von Rudolf Wegscheider (*Monatsh. für Chem.* 3, 348 bis 380). Nach den bisherigen Untersuchungen ist die Constitution der Opiansäure $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CHO} \cdot \overset{3}{OCH_3} \cdot \overset{4}{OCH_3} \cdot \overset{6}{CO_2H}$ oder $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CHO} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{OCH_3} \cdot \overset{4}{OCH_3}$, und demgemäss die der Hemipiansäure $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CO_2H} \cdot \overset{3}{OCH_3} \cdot \overset{4}{OCH_3} \cdot \overset{6}{CO_2H}$ oder $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CO_2H} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{OCH_3} \cdot \overset{4}{OCH_3}$. Um über die Stellung der Carboxylgruppen in der Opiansäure und der Hemipiansäure Aufschluss zu erhalten, hat Verfasser durch Methylierung der Opiansäure und Oxydation des Methyläthers den sauren Methyläther der Hemipiansäure dargestellt. Wenn nämlich die erste der beiden bezeichneten Formeln die richtige ist, so könnte nur ein saurer Aether der Hemipiansäure existiren, im anderen Falle sind zwei verschiedene saure Aether möglich. Es wurde deshalb andererseits durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Hemipiansäure mit Salzsäuregas direkt der saure Methyläther der Hemipiansäure dargestellt. Verfasser hält die nach beiden Methoden gewonnenen Methyläther für verschieden von einander und schreibt daher der Opiansäure u. s. w. die zweite der obigen Formeln zu. — Der Schmelzpunkt der Opiansäure wurde bei 150° gefunden. Das Kaliumsalz $C_{10}H_9KO_5$ ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt daraus nur schwierig entweder mit $3\frac{1}{2}$ oder mit $2\frac{1}{2} H_2O$. Aus Alkohol krystallisirt es entweder mit $2\frac{1}{2} H_2O$ in derben Prismen, oder mit $1 H_2O$ in dünnen Tafeln. Das Silbersalz krystallisirt mit $\frac{1}{2} H_2O$, ist ziemlich schwer in Wasser löslich, färbt sich am Licht

gelb und zersetzt sich ein wenig beim Kochen seiner Lösung. Der Methyläther kann in glatter Weise nur aus dem Silbersalz mittelst Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen werden und krystallisiert in sechseckigen Tafeln oder rosettenförmig gruppierten Nadeln, ist leicht in Alkoholen, in Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigäther, ziemlich schwer in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich, beginnt bei 63° zu erweichen, schmilzt bei $83-84^{\circ}$ und bleibt nach dem Schmelzen auch bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit flüssig. In kaltem Wasser ist er kaum, in heissem schwer löslich und wird durch längeres Kochen mit Wasser verseift. Die Oxydation dieses Methyläthers zu saurem Hemipinsäureäther gelingt nur schwierig, am besten mit Kaliumpermanganat bei circa 90° . Der so gewonnene Hemipinsäuremonomethyläther $C_6H_2 \cdot CO_2H \cdot CO_2CH_3 \cdot (OCH_3)_2$ krystallisiert aus Wasser mit $1 H_2O$ in langen spröden, flachen, glänzenden Nadeln, schmilzt wasserhaltig bei $96-98^{\circ}$, wasserfrei bei $121-122^{\circ}$, ist sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, kaum in Petroleumäther löslich, giebt mit Eisenchlorid einen hellgelbbraunen Niederschlag und wird durch Lauge leicht verseift. Dagegen krystallisiert der aus Hemipinsäure mittelst Methylalkohol und Salzsäure dargestellte Monomethyläther in warzenförmig gruppierten Nadeln, schmilzt bei $137-138^{\circ}$, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w., schwer in Schwefelkohlenstoff, kaum in Petroleumäther und giebt mit Eisenchlorid keinen Niederschlag. — Versuche, aus dem ersten (α -) Monomethyläther der Hemipinsäure zu der noch unbekannten sechsten Dioxybenzoesäure (1.2.3) zu gelangen, hatten ein negatives Resultat. Bei der trockenen Destillation entsteht aus dem Aether Hemipinsäureanhydrid, welches auch ausschliesslich bei der Destillation des β -Methyläthers sich bildet; bei der Destillation mit Kalk liefert er verschiedene Produkte (Dimethylprotocatechusäuremethyläther, Guajacol, Methylnorhemipinsäure u. s. w.) und beim Erhitzen mit Salzsäure auf $100-110^{\circ}$ Methylnorhemipinsäure, Hemipinsäure und Isovanillinsäure.

Pinner.

Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums von Ad. Renard (*Compt. rend.* 94, 1652). Verfasser hat jetzt unter den Destillationsprodukten des Colophoniums eine bei $173-175^{\circ}$ siedende Valeriansäure isoliert, welche völlig der gewöhnlichen Valeriansäure gleich ist und nur im Zinksalz sich von derselben unterscheidet. Ihr Methyläther siedet bei $114-116^{\circ}$, $d = 0.8908$ bei 16° , ihr Aethyläther siedet bei $131-133^{\circ}$, $d = 0.8743$ bei 18° , ihr Amyläther siedet bei $182-184^{\circ}$, $d = 0.8633$ bei 16° . Das Silbersalz ist ein wasserfreies, lichtempfindliches Krystallpulver, ihr Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5 H_2O$ bildet sehr leicht lösliche lange Nadeln, die an trockener

Luft alles Krystallwasser verlieren, ihr Bariumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba + H_2O$ bildet sehr lösliche verwitternde Krystalle, ihr Bleisalz $(C_5H_9O_2)_2Pb$ unterhalb 100° schmelzende Platten. Das Zinksalz enthält $3 H_2O$, wird an trockener Luft wasserfrei und ist in der Kälte leichter löslich wie in der Hitze.

Plüner.

Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums von A. Renard (*Compt. rend.* 95, 141). Von den Produkten der trockenen Destillation des Colophoniums siedet nur ein geringer Theil nach dem Hepten (103°) und vor dem Terebenten (156°). Gleichwohl ist es Verfasser gelungen, aus grossen Mengen Rohöl einen zwischen 129° und 132° siedenden Körper zu isoliren, der C_8H_{14} zusammengesetzt ist, bei 20° das specifische Gewicht 0.8158 besitzt, ziemlich schnell Sauerstoff absorbirt und mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür oder Silbernitrat nicht reagirt. Durch überschüssiges Brom wird er in heftiger Reaktion in einen bei 246° schmelzenden, in Aether wenig löslichen Körper $C_8H_{11}Br_3$ übergeführt, dagegen liefert er in ätherischer Lösung, vorsichtig mit Brom zusammengebracht, zunächst die Verbindung $C_8H_{14}Br_2$, die sich jedoch schon beim Verdampfen des Aethers zersetzt. Durch Salpetersäure wird er zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydirt, durch Schwefelsäure unter starker Erhitzung polymerisirt, durch Salzsäuregas in eine braune Masse verwandelt. Verfasser nennt den Kohlenwasserstoff Octen.

Plüner.

Ueber die Nitrirungsgrenzen der Cellulose von Vieille (*Compt. rend.* 95, 132). Durch Behandeln von Watte mit dem 150fachen Gewicht Salpetersäure verschiedener Concentration bei 11° hat Verfasser die Grenze der Nitrirung der Baumwolle für diese Säuren festzustellen gesucht, da bei dem grossen Ueberschuss an Säure sowohl die Concentration als die Temperatur als constant bleibend angenommen werden konnten. Nach der Methode von Schlösing wurde dann der NO_2 -Gehalt der Nitrocellulose bestimmt. Die Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt:

Dichte der Salpetersäure	1 g der Nitrocellulose entwickelte bei 0° und 760 mm Druck ccm NO ₂	Eigenschaften des Produkts
1.502	202.1 ccm	{ völlig löslich in Essigäther, sehr wenig löslich in einem Gemisch von Alkohol und Aether;
1.497	197.9 "	
1.496	194.4 "	{ völlig löslich in Essigäther und in einem Gemisch von Alkohol und Aether;
1.492	187.3 "	
1.490	183.7 "	
1.488	165.7 "	{ das wie Baumwolle noch aussehende Produkt wird durch Essigäther und Alkoholäther nur gelatinös und fadenziehend;
1.483	164.6 "	
1.476	141.1 "	{ die Watte löst sich in der Säure und giebt eine dicke, durch Wasser fällbare Flüssigkeit. Das Produkt bläht sich durch Essigäther nur auf; Alkoholäther verändert es nicht;
1.472	140.0 "	
1.469	139.7 "	
1.463	128.6 "	{ das als Paste gesammelte Produkt ist sehr leicht zerreiblich und wird weder durch Essigäther, noch durch Alkoholäther verändert;
1.460	122.7 "	
1.455	115.9 "	
1.450	108.9 "	
1.442	—	unbedeutende Nitrirung.

Die höchste Nitrirung (214 ccm NO₂) mittelst Salpeterschwefelsäure, wie sie bei der Bereitung von Schiessbaumwolle angewendet wird, würde der Formel C₂₄H₂₉(NO₂)₁₁O₂₀ entsprechen. Pinner.

Ueber den wirksamen Bestandtheil der *Adonis vernalis* von V. Cervello (*Archiv f. exp. Path. u. Pharmacol.* XV, 235). Der wirksame Bestandtheil ist ein in Weingeist lösliches, in Wasser und Aether fast unlösliches, amorphes, stickstoffreies, bitterschmeckendes Glycosid, das Adonidin. Es wird nicht durch basisches Bleiacetat, wohl aber durch Gerbsäure aus seinen Lösungen gefällt. Die physiologische Wirkung des Adonidins gleicht der des Digitalins, ist aber eine energischere. Beide Substanzen wirken lähmend auf das Herz und demnächst auch auf die übrigen quergestreiften Muskeln und erhöhen den Blutdruck sowohl im normalen Organismus, als in der Narkose. Das Adonidin besitzt keine cumulative Wirkung bei fortgesetztem Gebrauch und verdient daher in der Therapie vor dem Digitalin den Vorzug. Schotten.

Ueber die Umwandlung des Morphins in Codein von D. B. Dott (*Pharm. Journ. trans.* 1882, No. 624, S. 1009). Der Verfasser hat Grimaux's synthetisches Codein und Hesse's α - und β -Methyl-

morphin dargestellt (s. d. folg. Referat) und hinsichtlich der optischen Eigenschaften und der Löslichkeitsverhältnisse mit einander und mit natürlichem Codein verglichen. Er fand alle 4 Substanzen einander so ähnlich, dass er glaubt, sie für identisch halten zu müssen. *Nylus.*

Die Methyläther des Morphins von O. Hesse (*Pharm. Journ. trans.* 1882, No. 625). Im vergangenen Jahre (vergl. *diese Berichte* XIV, 2240) hat Hr. Hesse in dems. Journ. die Behauptung aufgestellt, dass durch Einwirkung von Jodmethyl auf Morphin und Natriumhydrat ein α -Methylmorphin, dagegen auf Morphin und Kaliumhydrat ein β -Methylmorphin entstehe und dass beide verschieden seien vom natürlichen Codein. Er hat jetzt gefunden, dass das α -Methylmorphin identisch ist mit Codein, wie Grimaux früher gefunden hatte, und dass die damals aufgefundene Verschiedenheit im optischen Verhalten der nicht völligen Reinheit des α -Methylmorphins zuzuschreiben war. Das β -Methylmorphin dagegen ist Dimethylmorphin, aus dem Jodhydrat durch Kalilauge in Freiheit gesetzt und unterscheidet sich dadurch vom Codein, dass es sich in concentrirter Schwefelsäure mit kaffeebrauner, schnell tief violetter Farbe auflöst. Durch die Existenz dieses Dimethylmorphins hält sich Hr. Hesse für berechtigt annehmen zu dürfen, dass das Morphin zwei Hydroxyle enthalten müsse.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Der zeitliche Ablauf der Zersetzung im Thierkörper von Ludwig Feder (*Zeitschr. f. Biologie* 17, 531 — 576). Feder verfolgte bei einer Hündin von 25 kg, welche alle zwei Stunden kateterisirt wurde, den zeitlichen Ablauf der Ausscheidung von Wasser, Stickstoff, Schwefel und Phosphorsäure im Harn. Aehnliche Versuche wurden in weniger umfassender Weise von Becher (*Studien über Respiration*. Zürich, 1855, 2. Abschn., p. 32, 39), Voit (*Physiol.-chemische Untersuchungen*. 1857, p. 42), Panum (*Nordiskt medicinskt arkiv*, Bd. 6, No. 12), Carl Ph. Falck (*Beitr. z. Physiologie etc.* Bd. 1) und Förster (*Zeitschr. f. Biologie* 9, 383) angestellt. Im Hungerzustand (bei gleichzeitiger Entziehung des Trinkwassers) zeigten am dritten Tage die Ausscheidungen nicht analoge Schwankungen wie bei Aufnahme von Nahrung, was Bert (*Gaz. méd.* 1880, p. 21) für den Menschen angab. Das Verhältniss von $P_2O_5 : N$ (im ganzen Tag 1 : 5.9 resp. 4.3) wechselte in den einzelnen zweistündigen Perioden; es war höher in den Anfangs- und Endperioden des Versuchstages (Max. 11.0) als in den mittleren (Min. 2.8), in welcher die P_2O_5 -Aus-

scheidung am reichlichsten war. Verfasser führt aus, dass diese reichlichere P_2O_5 -Ausscheidung nicht auf den vorwiegenden Zerfall gewisser Gewebe, jedenfalls nicht auf den von Nervengewebe und Gehirn bezogen werden kann. — Bei Fütterung mit Fleisch und Wasser (200 g) am Beginn des Versuchstages trat schon in der ersten Periode eine Steigerung der Stickstoffausscheidung ein, welche bei 500 g Fleisch in der dritten Periode ein Maximum von 13.6 resp. 14.1 pCt. der täglichen Gesamtausscheidung, bei 1000 g Fleisch in der vierten Periode ein Maximum von 13.0 pCt. erreichte. Die Curve der Schwefelausscheidung verlief ähnlich, erreichte ihren Gipfel aber schon in der zweiten Periode. Die Phosphorsäureausscheidung steigt am frühesten an und erreicht zuerst ihr Maximum. Stickstoff und Schwefel des Eiweisses werden langsamer resorbiert und unterliegen vor der Ausscheidung Veränderungen ihrer Bindung, während das im Fleisch eingeführte phosphorsaure Salz schnell resorbiert und ausgeschieden wird. Ebenso verhält sich dem Fleische beigegebenes Na_2HPO_4 (Vers. III, 3), während beigegebenes Chlornatrium langsamer, ähnlich wie der Stickstoff ausgeschieden wird. Beigabe von Natriumphosphat (5 g) beschleunigte übrigens die Ausscheidung des Stickstoffs und des Wassers, während Chlornatrium (5 g) die Ausscheidung des Wassers nicht, die des Stickstoffs wenig, die der P_2O_5 etwas mehr beschleunigte. Mit Benutzung der von Schmidt-Mülheim (*Arch. f. Physiol.* 1879, 39) für den zeitlichen Verlauf der Resorption des Fleischeiweisses gefundenen Werthe berechnet Verfasser, dass im Stickstoffgleichgewichtszustand ca. $\frac{1}{4}$ der Fleischmenge in den ersten zwei Stunden im Körper angesetzt und in den letzten 12 Stunden wieder zersetzt wird. — Zusatz von Fett zur Fleischnahrung verlangsamt die Ausscheidung des Stickstoff (Panum, l. c.) und vertheilt sie mehr gleichmässig über den ganzen Tag; die Schwefelausscheidung wird in ähnlicher Weise beeinflusst, nicht aber die der Phosphorsäure. Dieses Verhalten erklärt die günstige Wirkung eines Zusatzes von Fett zum Eiweiss in der Nahrung. — Die Arbeit enthält viele Details, welche in Tabellen und Curven übersichtlich zusammengestellt sind.

Herter.

Ueber die Bedeutung des Asparagins für die thierische Ernährung von H. Weiske, G. Kennepohl und B. Schulze (*Zeitschr. f. Biologie* 17, 415—500). Fortsetzung der Versuche von Weiske in Verbindung mit M. Schrodtt und St. v. Dangel (l. c. 15, 261). Diese Versuche (an Kaninchen, Hühnern und besonders an Hammeln) hatten ergeben, dass das Asparagin, welches in den pflanzlichen Futtermitteln oft reichlich auftritt, Eiweiss sparend wirkt, ähnlich dem Leim und dadurch auch bei eiweissarmer Nahrung den Ansatz von Stickstoff herbeiführen kann. — In einer neuen Versuchsreihe erhielten die

Hammel (I und II) in Periode 1: täglich 1000 g Wiesenheu, in Periode 2: neben dem Heu I. 250 g Bohnenschrot, II. dagegen 130 g Stärke, 32 g Zucker und 52.49 g Asparagin, in Periode 3: I. neben dem Heu 130 g Stärke, 32 g Zucker und II. ausserdem 64.4 g Leim. Folgende Tabelle zeigt die durchschnittliche, tägliche Aufnahme und Ausscheidung des Stickstoffs in dieser zweiten Versuchsreihe.

Versuchsthier	Periode 1		Periode 2		Periode 3	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Aufgenommen N	17.05 g	17.05 g	25.92 g	27.13 g	17.24 g	27.13 g
Ausgeschieden						
in Faeces	6.23 »	6.50 »	8.07 »	7.81 »	7.13 »	7.91 »
im Harn	9.89 »	9.55 »	14.78 »	16.91 »	8.23 »	17.45 »
Angesetzt N	0.93 g	1.0 g	3.13 g	2.41 g	1.88 g	1.87 g

In Periode 2 hatte also die Beigabe von Asparagin zum Heu fast ebenso günstig auf den Stickstoffansatz gewirkt, als die Beigabe von Bohnenschrot mit ungefähr gleichem Stickstoffgehalt in Form von Eiweiss. In Periode 3 hatte auffallenderweise die Beigabe von Leim den Stickstoffansatz nicht befördert. — In einer dritten Versuchsreihe erhielt ein Hammel in Periode 1: täglich 1000 g Wiesenheu, in Periode 2: daneben 183 g Stärke und 42 g Zucker, in Periode 3: 130 g Stärke, 32 g Zucker und 52.5 g Asparagin.

Versuchsthier	Periode 1		Periode 2		Periode 3	
	N	S	N	S	N	S
Aufgenommen	18.11 g	3.25 g	18.11 g	3.23 g	27.91 g	3.24 g
Ausgeschieden						
in Faeces	6.59 »	1.28 »	8.42 »	1.40 »	8.10 »	1.40 g
im Harn	10.39 »	1.67 »	8.26 »	1.45 »	18.67 »	1.51 »
Angesetzt	1.13 g	0.30 g	1.43 g	0.38 g	1.14 g	0.33 g

Die Beigabe von Asparagin hatte also hier nur eine Steigerung des Stickstoffgehaltes im Harn, nicht aber zugleich eine Vergrösserung des Stickstoffansatzes, wie in den früheren Versuchen bewirkt. — Auf Grund der Analyse der Faeces discutirt Verfasser den Einfluss der verschiedenen Beifutter auf die Ausnutzung der Albuminsubstanzen des Heues bei der Verdauung; das Asparagin hatte demnach einen günstigen Einfluss, ähnlich dem des eiweissreichen Beifutters, während die stickstofffreien Beigaben nach den Autoren ungünstig wirken.

Bei Versuchen an Gänsen, welche mit Stärke allein oder mit Stärke und Kleie respektive Asparagin oder Leim gefüttert wurden, zeigte sich ebenfalls ein günstiger Einfluss des Asparagin auf die Ernährung. In Periode 2 (nach eiweissreicher Nahrung) konnte aller-

dings das Asparagin bei Eiweissmangel das Sinken des Körpergewichts von Gans I nicht verhindern, wohl aber in Periode 3 bei Gans II, welche vorher bei unzureichender Zufuhr von Eiweiss an Körpergewicht verloren hatte. Nach vollständigem Ersatz des Eiweisses in der Nahrung durch Asparagin oder Leim gingen die Thiere zu Grunde, in ersterem Falle langsamer als in letzterem.

Der Einfluss der Ernährung auf die Milchproduktion wurde in längeren Versuchsreihen bei einem Schaf und zwei Ziegen verfolgt. Beigabe von Oel hatte eine günstige, Stärke eine ungünstige Wirkung auf die Menge der Milch, sowie des festen Rückstandes und des Fettgehaltes derselben. Asparagin ebenso wie Bohnenschrot wirkten der mit der Dauer der Lactation fortschreitenden Abnahme der Milchproduktion entgegen, während sie zugleich eine Vergrösserung des Körpergewichts herbeiführten. Ausführliche Tabellen im Original.

Hertel.

Ueber den Einfluss der Peptone und gewisser unorganischer Salze auf die diastatische Wirkung des Speichels von R. H. Chittenden und J. S. Ely (*Americ. Chem. Journ.* 1882, 107). Ein Zusatz von 1 — 2 pCt. Pepton zum Speichel steigert die diastatische Wirkung desselben um etwa 4 pCt. Während die Wirkung des Speichels in saurer Lösung von 0.025 pCt. Säuregehalt bedeutend vermindert wird, erfährt sie bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1—2 pCt. Pepton eine Steigerung um 7 pCt. Bei höherem Säuregehalt ist die Gegenwart von Pepton kaum von Einfluss; in einer 0.5procentigen Säurelösung wirkt Speichel nicht mehr, gleichgiltig ob Pepton zugegen ist oder nicht. Controlversuche ohne Stärke oder Glycogen zeigten, dass aus den Peptonen kein Traubenzucker gebildet wird, wie es Seegen annimmt (*Pflüger's Archiv* 25, 165); Controlversuche ohne Speichel zeigten, dass die Peptone keine diastatische Wirkung äussern. Aehnliche Wirkung wie Pepton hat in saurer Lösung das Calciumphosphat, 0.012 g auf 100 cem, d. h. die Wirkung, welche in rein saurer Lösung von 0.025 pCt. gleich Null ist, wird durch Calciumphosphat bedeutend gesteigert, allerdings nicht, wie durch Pepton, über die Wirkung des normalen Speichels hinaus. Weitere Versuche bestätigten, dass das Ferment des Speichels durch 0.025 pCt. Salzsäure nur zeitweise unwirksam, aber nicht zerstört wird. Speichel, der mit einer solchen Säure 45 Minuten bei 40° digerirt war, zeigte nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat wieder seine volle Wirksamkeit. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass die diastatische Wirkung des Speichels im ersten Stadium der Magenverdauung, wo die saure Reaktion nur eine sehr schwache ist (v. d. Velden, *Zeitschr. phys. Chem.* 3, 205), fort-dauert. Die Geschwindigkeit, mit welcher durch Speichel Stärke in Zucker verwandelt wird, ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Nach 1 Minute waren 39.82 pCt.	Nach 30 Minuten 47.57 pCt.
» 5 » » 44.09 »	» 45 » 49.72 »
» 10 » » 45.36 »	» 60 » 50.73 »
» 15 » » 45.99 »	» 120 » 52.56 »

von 0.5 g Stärke durch je 12 cem Speichel in Zucker verwandelt.

In alkalischen Lösungen von 0.3 bis 0.15 pCt. Natriumcarbonat, in welchem die diastatische Wirkung des Speichels sehr verringert ist, wird sie durch Zusatz von Pepton wieder fast normal. Die Asche der Peptone bewirkt diese Steigerung nicht.

Schotten.

Ueber den Magensaft von P. Chapoteaut (*Compt. rend.* 94, 1723 und 95, 140). Verfasser hat aus den Magen von frisch geschlachteten Hammeln die sorgfältig getrennten Drüsen durch ein feines Metallsieb durchgepresst, den Brei bei 50° getrocknet und den Rückstand mit Aether gewaschen, bis der Aether farblos durchlief. Der Rückstand wurde darauf mit Wasser, in welchem er sich zum Theil löste, behandelt, während ein anderer Theil dem jede verdauende Kraft abgeht, zurückblieb. Die wässrige Lösung liess auf Zusatz von Alkohol, besser von verdünnter Schwefelsäure einen weissen, pulverigen Körper fallen, der die verdauende Kraft des Magensaftes in hohem Maasse besitzt. Seine wässrige Lösung wird bei 100° nicht coagulirt, hat aber alsdann die Digestionsfähigkeit eingebüsst; mit Kalk- und Barytsalzen, ebenso mit Bleiessig giebt sie Niederschläge. Dieser Körper, dessen Zusammensetzung:

(C = 51 pCt., H = 7.2 pCt., N = 15.4 pCt.)

derjenigen der Eiweisskörper ähnlich ist, ist neben einem inactiven Albumin und neben einer Fettsäure als Kaliumsalz im Magensaft enthalten. Verfasser nennt ihn Pepsin.

Pinner.

Die Ernährungsweise der sogenannten Vegetarier, vom physiologischen Standpunkte aus betrachtet von Traugott Cramer (*Zeitschr. physiol. Chem.* 6, 346—385). Cramer verfolgte während dreier Tage die Ausnutzung der Nahrung bei einem 64jährigen höheren Beamten, welcher bereits seit 11 Jahren Anhänger der »vegetarischen Lebensweise« war und seine Kost nach Belieben wählte. Die Versuchsperson nahm pro die 1980.86—2738.90 g Wasser, 71.23—75.82 g Eiweiss, 47.71—74.69 g Fett (Aetherextract), 349.86 bis 642.24 g Kohlehydrate und 22.41—35.86 g Salze auf. (Nach Voit sind 118 g Eiweiss, 56 g Fett und 500 g Kohlehydrate erforderlich.) 28 pCt. der festen Nahrungsstoffe bestanden aus Schrotbrod. Von dem eingeführten Eiweiss wurden 21.13 pCt. nicht verdaut; nimmt man das animalische Eiweiss (Milch, Ei) im Betrag von 35.15 pCt. als vollkommen verdaulich an, so blieben 31.96 pCt. des vegetabilischen unverdaut. Trotz der geringen Eiweisszufuhr war die Nahrung ausreichend; es bestand annähernd Stickstoffgleichgewicht (Einnahme im

Mittel 11.80 g, Ausgabe 10.86 g); indessen ist Verfasser geneigt, die geringe Widerstandsfähigkeit der Versuchsperson gegen Krankheiten der eigenthümlichen Ernährung zuzuschreiben. Uebrigens ist dieselbe nach Verfasser nur deshalb fähig, das Leben zu unterhalten, weil sie keine rein vegetabilische ist. — Die Kosten des Rohmaterials der Nahrung berechneten sich auf durchschnittlich 105 pf. täglich. Der Preis des verdaulichen vegetabilischen Eiweisses der Nahrung verhielt sich zu dem Preise des verdaulichen animalischen wie 17 zu 10. Näheres über die ökonomische Seite der Frage sowie andere Einzelheiten im Original.

Herter.

Ueber die Zusammensetzung der Frauenmilch von M. A. Mendes de Leon (*Zeitschr. f. Biologie* 17, 501—530). Diese Untersuchungen wurden bereits im Auszug von Forster mitgetheilt (*diese Berichte* XIV, 591). Die Tabellen des Originals zeigen das stetige Ansteigen des Fettgehaltes in den einzelnen nacheinander abgemolkenen Proben, auch wenn die Entleerung der Brustdrüse in 8—9 Portionen erfolgte. Wurde zwischen den Probenahmen eine Viertelstunde gewartet, so war die erste, nach der Pause entleerte Portion regelmässig etwas fettärmer, als die vorher entnommene. Dass dieses Verhalten nicht durch eine Aufrauhung in der Drüse (Parmentier) bedingt sein kann, wird durch vergleichende Analysen der Milch aus dem oberen und aus dem unteren Theile derselben gezeigt. Nach Verfasser kann der grössere Fettreichthum der späteren Portionen erklärt werden sowohl durch Adhäsion der Milchkügelchen in den feineren Drüsengängen, welche später entleert werden, als die gröberen (Heynsius), als auch durch nervösen Einfluss (Heidenhain). Letzteren leugnet Fr. Hofmann (*die angebliche Neubildung von Milch während des Melkens*. Leipzig 1881). — Stets fand sich wie bei Sourdau (*Compt. rend.* 71, 87; 1870) und Brunner (*Pflüger's Arch.* 7, 421) die Milch der rechten Brust fettreicher als die der linken, welche übrigens meist grössere Quantitäten Milch producirte. Der Einfluss der Lactationsdauer und der Ernährung tritt in Mendes de Leon's Analysen nicht hervor. — Eine Norm für die Zusammensetzung der Frauenmilch lässt sich nach Verfasser nicht aufstellen. Im Mittel seiner Analysen fand sich: fester Rückstand 12.21 pCt., Fett 3.89 pCt., Zucker 5.54 pCt., Asche 0.25 pCt.

Herter.

Ueber das Basensäureverhältniss im Blutserum und anderen thierischen Flüssigkeiten von Richard Maly (*Monatshefte für Chem.* 8, 309—324). Hr. Maly hat früher die Ansicht ausgesprochen, dass das Blut zwar eine dem Lakmus gegenüber alkalisch reagirende, aber vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet saure Flüssigkeit sei, da es zwar die alkalisch reagirenden, gleichwohl aber sauren Salze NaHCO_3 und Na_2HPO_4 enthält und da ferner schon in Folge des

Vorhandenseins freier Kohlensäure sämtliche als Salze im Blute vorhandenen Säuren in mehr oder minder grosser Menge auch in freiem Zustande sich befinden müssen. Wie er ausserdem experimentell nachgewiesen hat, besitzen Säuren und saure Salze grösseres Diffusionsvermögen als neutrale Salze, daher müssen aus dem Blute die sauren Verbindungen leichter diffundiren und er erklärte daraus die Möglichkeit der Bildung sauer reagirender Drüsensäfte. Um dem Einwurf zu begegnen, dass auch alkalisch reagirende Drüsensäfte (Galle, Pankreassaft) secernirt werden und deshalb die Drüsenabsonderung nicht lediglich auf Diffusionserscheinungen zurückzuführen wäre, hat Hr. Maly jetzt experimentell nachzuweisen gesucht, dass 1) im Blut trotz der alkalischen Reaktion mehr Säuren vorhanden sind, als der Bildung neutraler Salze entspricht und dass 2) auch in den alkalisch reagirenden Secreten ein Ueberschuss von Säuren gegenüber den Basen enthalten ist. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die Flüssigkeit (Blut, Galle u. s. w.) zunächst mit überschüssiger, verdünnter Lauge von bekanntem Gehalte versetzt wurde, um alle Phosphorsäure in neutrales Phosphat, $M_3P O_4$, und die Kohlensäure in neutrales Carbonat, M_2CO_3 , überzuführen, dann die Phosphate und Carbonate durch Chlorbaryum entfernt wurden und das Filtrat mit Säure zurücktitirt wurde. Bei allen Versuchen wurde weniger Säure gebraucht, als der zugesetzten Lauge entsprach.

Pinner.

Ueber das Verhalten der Rindsgalle zur Hüfner'schen Reaktion und einige Eigenschaften der Glycocholsäure von Friedrich Emich (*Monatshefte für Chem.* 8, 325—342). Verfasser hat die Gründe zu ermitteln gesucht, warum die bekannte Hüfner'sche Methode zur Abscheidung der Glycocholsäure aus der Galle durch Zusatz von etwas Salzsäure und Aether in so vielen Fällen nicht das gewünschte Resultat hat. Er hat zunächst gefunden, dass man besser statt des Aethers Benzol verwendet und nach Zusatz von 4 Volumprocent concentrirter Salzsäure die Gallenflüssigkeit wiederholt damit schüttelt. Was die Glycocholsäureabscheidung selbst betrifft, so hat sich herausgestellt, dass die durch Salzsäure und Benzol krystallisirenden Gallen durchschnittlich ca. 3 pCt. Natriumglycocholat und etwa ebenso viel Taurocholat, dass dagegen die nicht krystallisirenden Gallen nur wenig Glycocholat (ca. $\frac{3}{4}$ pCt.) und vornehmlich Taurocholat (ca. $5\frac{1}{2}$ pCt.) enthalten. Die Taurocholsäurelösung aber vermag die geringe Menge der vorhandenen, in Freiheit gesetzten Glycocholsäure zu lösen. — Verfasser hat ferner die Löslichkeit der Glycocholsäure noch einmal bestimmt. 1000 Theile Wasser lösen bei 20° 0.33 Theile, bei 60° 1.02 Theile, bei 70° 2.35 Theile, bei 100° 8.5 Theile Säure. Die Löslichkeit der Säure in wässrigem Alkohol beträgt bei 20°: in 1000 Theilen 1 pCt. Alkohol 0.35 Theile, 2 pCt. 0.49 Theile, 10 pCt. 1.0 Theil, 20 pCt. 2.75 Theile, 30 pCt. 16.74 Theile, 50 pCt.

Alkohol 27.53 Theile; 1000 Theile Aether lösen 0.93 Theile, Benzol 0.09 Theile, Chloroform 0.11 Theile Säure bei 20°. Die Löslichkeit in 1000 Theilen taurocholsäurehaltigem Wasser ist folgende:

1 procentige Taurocholsäurelösung löste 0.56 Theile Glycocholsäure
 5 „ „ „ 3.7 „ „
 10 „ „ „ 6.9 „ „

Die Glycocholsäure schmilzt bei 132—134°; oberhalb 140° verliert sie Wasser, jedoch bei keiner Temperatur gerade 1 Molekül. Die beim Kochen der Säure mit Wasser entstehende, unlösliche Paraglycocholsäure schmilzt bei 183—184°. Die Glycocholsäure lässt sich mit Natronlauge titrieren, da ihre Alkalisalze neutral sind. Planer.

Vergleichende Untersuchung der Darmgase von H. Tappeiner (*Zeitschr. physiol. Chem.* 6, 432—479). Fortsetzung zu Tappeiner's Mittheilung (*diese Ber.* XIV, 2375) über die Darmgase der Pflanzenfresser. H. Tappeiner verfolgte besonders die Verhältnisse des Grubengases. Die Vergärung der Cellulose mit Kloakenschlamm unter Bildung von CH_4 (Popoff, *Pflüger's Arch.* 10) wies auf die Cellulose als Quelle desselben hin, andererseits fand Ruge (*Sitzungsber. Wien. Akad.* 44, 1862) viel Grubengas im Dickdarm des Menschen auch bei reiner Fleischkost und Kunkel beobachtete die Entwicklung desselben (1.5 pCt.) bei Fäulniss von Fibrin mit Pankreas; die vorliegende Untersuchung spricht dafür, dass sowohl Cellulose als Eiweiss das Material für die CH_4 -Bildung abgeben kann. — Im Darm des Hundes wurde von Planer (*Sitzungsber. Wien. Akad.* 42, 1860) nie CH_4 beobachtet; nach Tappeiner fehlte dasselbe darin auch bei reicher Cellulosekost; es fanden sich folgende Gase im Darne der Hunde und Gänse bei verschiedener Nahrung:

Nahrung	H u n d		G a n s			
	Ileum	Dickdarm	Dickdarm			
	Wirsing mit etwas Fleisch		Wirsing-kohl	Erbsen-mehl	Roggen-mehl	Fleisch
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
CO_2	15.95	52.69	10.83	2.04	17.54	7.73
O	0.29	0.84	2.09	0.87	3.62	1.14
H	26.48	26.01	2.76	8.32	0.72	5.93
CH_4	—	—	13.51	10.64	—	—
N	57.28	19.46	70.78	78.99	78.12	85.28

Bei 7 Schweinen wurden die in den verschiedenen Theilen des Darmkanals enthaltenen Gasgewichte analysirt.

Nahrung		Magen	Jejunum	Ileum	Blinddarm	Grimmdarm
pCt.		pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
Gekochter Kopfkohl	CO ₂	53.80	—	14.40	70.32	48.60
	O	2.26	—	—	0.24	—
	H	23.19	—	9.64	21.51	2.82
	CH ₄	1.36	—	0.28	5.35	37.58
	N	17.48	—	75.82	3.16	11.34
Gekochtes mageres Pferdefleisch	CO ₂	—	8.80	2.61	19.62	—
	SH ₂	—	0.48	Spuren	—	—
	H	—	11.85	47.77	5.41	—
	CH ₄	—	—	—	27.65	—
	N	—	78.86	49.62	47.32	—

In den 5 anderen Fällen (s. Original) fand Fütterung mit Erbsenmehl, Roggenmehl, Fleisch und Milch statt. In den meisten Fällen fand im Magen eine nicht unbedeutende Gährung unter Entwicklung von H statt, ähnlich wie beim Pferde (Tappeiner l. c.); beim Menschen wurden nur in pathologischen Zuständen trennbare Magengase beobachtet (s. Ewald, *Du Bois Reymond's Arch.* 1874, 217). Im Dünndarm entwickelte sich hauptsächlich CO₂ und H in mässiger Menge (Nachgährung von Dünndarminhalt bei Kohlfütterung lieferte 79.89 pCt. CO₂ neben 18.09 pCt. H). Reichlichere Gasentwicklung zeigte der Blind- und Grimmdarm; in ersterem überwog H, in letzterem CH₄; SH₂ fand sich nicht nur bei Fleisch- sondern auch bei Pflanzennahrung (abweichend von Planer's Resultaten am Hunde). Grubengas wurde im Dickdarm stets gebildet, auch bei reiner Fleischnahrung; bei Ernährung mit 10 L Milch und 1½ Pfd. Pferdefleisch verschwand dasselbe bis auf Spuren (in Uebereinstimmung mit Ruge's Beobachtungen am Menschen). Auch im Dickdarm eines saugenden Lammes, welches gleichzeitig Hen frass, fand sich neben 14.36 pCt. CO₂, 58.23 pCt. H und 25.44 pCt. N kein Grubengas. Tappeiner suchte experimentell zu erweisen, dass die saure Reaktion des Darminhalts bei Milchkost die Bildung von CH₄ verhindert.

Kaninchen liefern nicht nur bei Fütterung mit Heu oder Kohl viel Grubengas, sondern, wie folgende Analysen zeigen, auch bei Ernährung mit Leguminosen (gegen C. B. Hofmann, *Wien. med. Wochenschr.* 1872):

	Magen	Dünndarm	Blind- und Grimmdarm	Mastdarm	Nachgährung von Grimmdarminhalt
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
CO ₂	16.59	13.56	30.53	7.70	73.73
O	1.34	0.19	0.18	—	—
H	2.06	7.72	—	—	1.43
CH ₄	3.84	2.83	43.58	47.68	23.72
N	76.22	75.71	25.70	44.62	1.24

Fleischfressende Seefische (Haifische und *Orthogoriscus Mola*) enthielten keine brennbaren Gase im Darm. — Tappeiner erklärt die bei verschiedenen Thieren gefundenen Differenzen hauptsächlich durch die verschiedene Länge des Darumkanals, welche die mit der Nahrung eingeführten Fermentorganismen mehr oder weniger zur Wirkung kommen lässt.

Hertter.

Untersuchungen über das diastatische Ferment der Bacterien von Julius Wortmann (*Zeitschr. physiol. Chem.* 6, 287—329). Die diastatischen Fermente der höheren Pflanzen sind neuerdings von Gorup Besanez und Will (*diese Ber.* VII, 1478, VIII, 1510, 1513), Krauch und besonders von Baranetzky (*Die Stärke umbildenden Fermente in den Pflanzen*, Leipzig 1878) eingehender studirt worden. Verfasser benutzte zu seinen Versuchen bacterienreiche Infuse von Bohnen oder Kartoffeln (meist *Bacterium termo* enthaltend), welche tropfenweise den 1 pCt. Nährsalze (NaCl, MgSO₄, KNO₃, NH₄H₂PO₄ zu gleichen Theilen) haltenden Lösungen zugesetzt wurden. Folgendes sind die Ergebnisse derselben: Die Bacterien sind im Stande, auf Stärkekörner, Stärkekleister und gelöste Stärke diastatisch zu wirken. Am schnellsten wird Weizenstärke angegriffen, dann folgt Bohnen-, Palmen-, Canna-, Curcuma-, Iris-, endlich Kartoffelstärke. Die Bacterien bilden nur dann Diastase, wenn ihnen keine andere benutzbare Kohlenstoffverbindung, z. B. Eiweiss oder Weinsäure, zu Gebote steht und zugleich der Zutritt atmosphärischer Luft nicht verhindert ist. Die Bacteriendiastase ist löslich in Wasser und wird durch Alkohol gefällt; sie wirkt auch bei Luftabschluss; Eiweisskörper verwandelt sie

nicht in Pepton. Das Ferment wird auch in neutralen, stärkehaltigen Lösungen von den Bakterien abgeschieden; in schwach sauren Lösungen wirkt es kräftiger als in neutralen. Die Arbeit schliesst mit Betrachtungen über die Rolle der Diastase im Haushalt der höheren Pflanzen.

Herter.

Untersuchungen über die wissenschaftliche Grundlage der Antisepsis und die Entstehung des septischen Giftes von R. Zweifel (*Zeitschr. physiol. Chem.* 6, 386—421). Zweifel schliesst sich der Ansicht der Autoren an, welche das Vorhandensein von Bakterienkeimen in gesunden lebenden Organismen annehmen (unter anderen Nencki und Giacomini, *diese Ber.* XII, 2018), doch entwickelten dieselben nach seinen Versuchen (an Kaninchen) keine stinkende Fäulniss und kein septisches Gift, wenn Sauerstoff zugegen war. Schon der normale Sauerstoffgehalt des Blutes (selbst des venösen) genügt, um das unter antiseptischen Cautelen über Quecksilber aufgefangene Blut zu conserviren; in reinem Sauerstoff abgeschlossen, faulte der dem Thiere frisch entnommene Herzmuskel nicht.

Herter.

Ueber zwei neue antiseptische Mittel: das Calcium- und das Natriumglyceroborat von G. Le Bon (*Compt. rend.* 95, 145). Durch Erhitzen gleicher Theile von Glycerin und Calciumborat oder Borax bei 160°, bis eine Probe beim Erkalten zur durchsichtigen glasigen Masse erstarrt, erhält man stark hygroskopische und deshalb in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahrende Verbindungen, welche sehr leicht in Wasser löslich sind (in $\frac{1}{2}$ Th.), selbst in verdünnter Lösung stark antiseptische Eigenschaften besitzen und, da sie ausserdem geruchlos und ohne Wirkung selbst auf die empfindlichsten Organe sind, vom Verfasser statt der Carbonsäure bei chirurgischen Operationen, ebenso als Mittel zur Conservirung von Fleisch u. s. w. empfohlen werden.

Pinner.

Ueber die für die Industrie erforderlichen Bedingungen der Anwendung von Kälte zur Zerstörung von Parasitenkeimen in dem als Nahrungsmittel verwendeten Fleisch von H. Carré (*Compt. rend.* 95, 147). Verfasser stellt zunächst eine Kostenberechnung auf, um wie viel Fleisch bei Aufbewahrung in seinem grossen Eisapparate während neuntägiger Fahrt und unter Erhaltung einer Temperatur von -30° vertheuert würde und zeigt, dass sich die Kosten auf etwa 1 Cent. pro Kilogramm Fleisch stellen. Er erwähnt ferner, dass solches kalt gehaltene Fleisch nach dem Aufthauen nicht so schnell fault als gewöhnliches Fleisch. Endlich schlägt er vor, in rohem Fleisch die Pilzkeime durch ein- bis zweistündiges Abkühlen des Fleisches auf -40 bis -50° in seinem Apparate zu zerstören.

Pinner.

Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die rothfärbende Substanz des Blutes und auf das Hämatosin von A. Béchamp (*Compt. rend.* 94, 1720). Defibrinirtes und durch Filtriren durch Baryumsulfat von allen Organismen befreites Blutserum übt, wie Verfasser früher gezeigt hat, keine Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd aus, wohl aber die rothe Lösung der Blutkörperchen. Hierbei ist es das Hämatosin, welches unter tiefer Zersetzung und Entfärbung die Wirkung ausübt. So entwickelt Hämoglobin aus H_2O_2 nicht allen Sauerstoff (26 ccm statt 31.5 ccm, 34 ccm statt 42 ccm), die Flüssigkeit entfärbt sich und es scheidet sich eine gelbliche flockige Masse aus, welche alles Eisen zu enthalten scheint, während die entfärbte Flüssigkeit mit Mangansuperoxyd keinen Sauerstoff mehr entwickelt, also kein H_2O_2 mehr enthält. Reines Hämatosin zersetzt Wasserstoffsuperoxyd mit grosser Kraft und auch hierbei findet Entfärbung und Absorption von Sauerstoff statt (es wurden statt 42 ccm nur 28 ccm O entwickelt).

Pinner.

Ueber verschiedene Eigenschaften der Blausäure von Ch. Brame (*Compt. rend.* 94, 1656). Dampfförmige Blausäure bringt in Eiweisslösungen eine kaum bemerkbare Trübung hervor, dagegen giebt eine wässrige Blausäurelösung mit Eiweisslösung einen reichlichen Niederschlag. Die Cadaver von mit Blausäure vergifteten Thieren halten sich länger als ein Jahr, nach mehreren Monaten verlieren sie den Blausäuregeruch völlig und enthalten nun lediglich ameisensaures Ammonium.

Pinner.

Einige Versuche über das Verhalten des Eisenchlorides zum Albumin von C. Buchner (*Arch. pharm.* 17, 417—425). Die öfters ausgesprochene Ansicht, dass durch Fällung von Eiweisslösungen mit Eisenchlorid Präparate von bestimmter Zusammensetzung entstehen, hat der Verfasser einer quantitativen Prüfung unterzogen. Hierbei fand er, dass die Niederschläge je nach den eingehaltenen Bedingungen von ganz verschiedener Zusammensetzung sind, sowohl was das Verhältniss vom Eisen zum Eiweiss, als auch vom Eisen zum Chlor betrifft.

Mylus.

Ueber Ameisensäure von A. Vogel (*Sitzungsber. d. Akadem. d. Wissensch. München* 1882, 345). In jedem ächten Honig hat der Verfasser freie Ameisensäure gefunden, von welcher er vermuthet, dass sie wesentlich dazu beitrage, jenen zu conserviren. In der That gährt der sogenannte gereinigte Honig, trotzdem beide dieselbe Concentration besitzen. Die Ameisensäure rührt von den Stacheln der Bienen her und beträgt durchschnittlich 0.1 pCt. des Rohhonigs.

Mylus.

Untersuchung von Weidengallen von Edw. Johanson (*Pharm. Zeitschr. Russl.* 1882, 455—463). Aus der nur qualitativen Unter-

suchung ergibt sich, dass die Weidengallen im Wesentlichen dieselben Stoffe enthalten, wie Rinde und Blätter im gesunden Zustande. Eine Ansammlung von Gerbstoff scheint zwar stattzufinden, aber in weit geringerem Grade, als bei den Eichengallen. Die untersuchten Gebilde waren die an den Zweigen sich öfters zeigenden schwammigen Verdickungen, welche an ihrer Oberfläche eine Menge rudimentärer Blätter tragen.

Mylius.

Aufsuchung der salpetrigen Säure im Blute von G. Berton i und C. Raimondi (*Gazz. chimic.* 1882, 195—198). **Ueber die giftige Wirkung des Hydroxylamins** von denselben (*Gazz. chimic.* 1882, 199). Hydroxylamin vermag in eine Vene eingespritzt in Dosen von 0.032g ein Huhn, von 0.15—0.2g einen mittelmässigen Hund zu tödten. Auch vom Magen aus und unter die Haut gespritzt besitzt es heftige giftige Wirkung. Nach stattgehabter Vergiftung, deren Wirkung anfangs heftige Erregung, dann Collaps ist, nimmt das Blut eine Chokoladefarbe an, zeigt im Absorptionsspectrum nur ganz schwach die beiden Bänder des Oxyhämoglobins und liefert bei der Dialyse eine Flüssigkeit, in welcher sich deutlich salpetrige Säure, als Oxydationsprodukt des Hydroxylamins, nachweisen lässt. Auch dann bildet sich aus letzterem salpetrige Säure, wenn es mit dem Körper entnommenen Blute gemischt wird.

Mylius.

Beiträge zur näheren Kenntniss der Holzsubstanz und der verholzten Gewebe von Max Singer (*Monatsh. f. Chem.* 3, 395—410). Verfasser hat beim Kochen von Holz mit Wasser Vanillegeruch wahrgenommen und ferner gefunden, dass die charakteristischen Holzstoffreaktionen (Gelbfärbung durch Anilinsalze, Rothviolettärbung durch Phloroglucin und Salzsäure, Rothfärbung durch Pyrrol und Salzsäure, ferner durch Indol und Salzsäure) auch bei Anwendung von chemisch reinem Vanillin eintreten, er glaubt daher, dass das Vanillin ein steter Bestandtheil der Holzsubstanz sei. Freilich nahmen alle diese Reaktionen durch sechswöchentliches Auskochen von Holz mit Wasser kaum an Intensität ab, obwohl alle Abkochungen ebenfalls die Farbreaktionen zeigten. Ferner vermuthet Verfasser die Anwesenheit von Coniferin in jeder Holzsubstanz, da die Blaufärbung des Coniferins durch Phenol und Salzsäure im Sonnenlicht, besser durch Phenol, chlorsaures Kalium und Salzsäure bei jeder Holzsubstanz eintritt. Endlich hat Verfasser durch Auskochen von Holz mit Wasser aus der Abkochung durch Alkohol ein Gummi gefällt, das schon in kaltem Wasser leicht löslich ist, mit Bleiessig einen Niederschlag giebt und alkalische Kupferlösung direct nicht zu reduciren vermag. Die Gelbfärbung von Holz durch Salzsäure allein verschwindet durch wiederholtes Auskochen des Holzes mit Wasser und wird einer von den erwähnten Verbindungen verschiedenen Substanz zugeschrieben.

Verfasser hat auch die Empfindlichkeit der verschiedenen Holzstoffreagentien geprüft, und bei Phloroglucin, Indol und Pyrrol nahezu gleich gefunden. Er empfiehlt deshalb zur Prüfung auf Holzsubstanz das am leichtesten zu beschaffende Phloroglucin.

Plannor.

Analytische Chemie.

Bestimmung des Phosphors in Eisen von J. L. Smith (*Americ. Journ. of Science* XXIII, 316). Siehe diese Berichte XV, 1463.

Volumetrische Bestimmung von Kupfer und Blei von P. Casamajor (*Ann. Chim. Phys.* (5) 26, 141. Siehe diese Berichte XV, 1215).

Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Luft von J. Reiset (*Ann. Chim. Phys.* (5) 26, 145 — 222. A. Muntz und E. Aubin (daselbst, 222 — 254) und Dumas (daselbst, 254 — 261) lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben.

Ueber die Diffusion eines unfühlbaren Pulvers in einen festen Körper von L. Marsden (*Ann. Chim. Phys.* (5) 26, 286. Siehe diese Berichte XIV, 1193).

Bestimmung von Arsenik in Kupfer von A. H. Sexton (*Chem. News* 45, 255). Die Lösung des Kupfers in Salpetersäure wird mit einer geringen Menge salpetersauren Eisenoxydes versetzt, mit Aetznatron nahezu neutralisirt und mit einem Ueberschusse von Natriumacetat bis zum Kochen erhitzt. Der sehr sorgfältig von jeder Spur Kupfer frei gewaschene Niederschlag wird mit Salzsäure gelöst durch Ammoniak alkalisch gemacht, Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Lösung des Antimon- und Arsensulfides vom Schwefeleisen abfiltrirt und nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure des Arsen als Magnesiumammoniumsalz bestimmt. Das Schwefeleisen hält kein Arsen zurück, wenn es frei von Kupfer ist. Zur vollständigen Fällung der Arsensäure als basisches Eisensalz ist die anderthalbfache Menge Eisens auf 1 Theil Arsen hinreichend.

Schertel.

Ueber die Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl von E. Agthe (*Chem. News* 45, 284). Zur vollkommenen Abscheidung der Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammoniak genügt nach dem Verfasser vierstündige Digestion bei 50 — 80° C. Meist ist die Fällung schon nach Ablauf einer Stunde beendet.

Schertel.

Analyse eines Stückes oxydirten Eisens vom Condensator des H. M. S. „Spartan“ von Richard Cowper (*Chem. Soc.* 1882, 256 — 259). Das Eisen war durch die Einwirkung des warmen See-

wassers grösstentheils in Oxydul, nur ganz wenig in Oxyd übergeführt worden. Die gleiche Beobachtung war bereits durch Prof. Liversidge an einem Stücke einer Schiffschraube gemacht worden.

Schertel.

Chlorwasserstoffsäures Chinin wird nach Vulpinus (*Arch. Pharm.* 17, 361) nicht sogleich durch Silbernitrat gefällt, vielmehr bleibt das Chlorsilber in dem Salze gelöst, um erst auf vermehrten Zusatz von Silbernitrat auszufallen.

Mylus.

Bedeutung des Stärkemehlgehaltes der Belladonnawurzel von Fr. Buddel (*Arch. Pharm.* 17, 414). Es wurde gefunden, dass die Wurzeln der *Atropa Belladonna* durchaus nicht immer Stärkemehl enthalten, vielmehr zuweilen, wie es scheint im jüngeren Alter, ganz frei davon sind. Hand in Hand mit geringem oder fehlendem Stärkegehalt scheint ein geringerer Atropingehalt zu gehen.

Mylus.

Officielle Benzoëssäure von C. Schneider (*Arch. Pharm.* 17, 401—414). Weitere Ausführungen über die Beobachtung Schacht's (*diese Berichte* XV, 262), dass sublimirte Harzbenzoëssäure in Folge der Anwesenheit gewisser ätherischer Beimengungen reducirend auf Kaliumpermanganat wirkt, während reine Benzoëssäure dies nicht thut. Ed. Schaer (*Arch. Pharm.* 17, 425) theilt Beobachtungen über denselben Gegenstand mit, welche darin gipfeln, dass Benzoëssäure anderer Abstammung weder durch Sublimation mit 20 pCt. Benzoë noch durch Beimengung von selbst 10 pCt. Zimmtsäure so energische Reduktionswirkungen erlangt, wie die direkt aus Siambenzoë sublimirte Säure besitzt.

Mylus.

Zur Honigprüfung von F. Filsinger (*Repert. anal. Chem.* 1882, 169). Eine mit Bleiessig und Knochenkohle vorbereitete Lösung von Honig in Wasser 20:250 bewirkt im Steeg'schen Polarisationsapparat eine Linksdrehung von 1.8—3°.

Mylus.

Ueber ein Absorptionsmittel von einigen Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind von H. Hassenpflug (*Repert. anal. Chem.* 1882, 49—52). Bei Analysen der Luft aus Ozokeritbergwerken wird zur Bestimmung der Dämpfe von Kohlenwasserstoffen Petroleum von 195—200° Siedepunkt als Absorptionsmittel empfohlen.

Mylus.

Ueber die Bestimmung der Verunreinigung der Rapskuchen durch anderweitige Senföl gebende Samenkuchen von G. Ulex (*Repert. anal. Chem.* 1882, 3). 50 g gepulverter Rapskuchen werden eine halbe Stunde in $\frac{1}{2}$ L lauwarmen Wassers digerirt, $\frac{1}{10}$ abdestillirt, das Destillat mit Brom im Ueberschuss erwärmt und die entstandene Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt. 233 Theile Baryumsulfat entsprechen 99 Theilen Senföl; 100 Theile Rapskuchen enthalten 0.0472 Senföl und Senfkuchen 0.8974 des letztern.

Mylus.

Ueber Jodwismuth-Jodkalium als Reagens auf Alkaloide von F. Maugini (*Gazz. chim.* 1882, 155—157). Der Verfasser hat gefunden, dass das in der Ueberschrift genannte Alkaloidreagens, nach der Vorschrift von Dragendorff bereitet auch mit destillirtem Wasser einen Niederschlag giebt. Er empfiehlt daher, um diesen Uebelstand zu vermeiden, 3 Theile Jodkalium und 16 Theile Jodwismuthflüssigkeit mit 3 Theilen Salzsäure zu mischen. Mit diesem Reagens geben übrigens die Alkaloide ganz verschiedenartige Niederschläge, so dass der Verfasser hofft, hierin ein Mittel zur Erkennung bestimmter Alkaloide gefunden zu haben, während man bisher das Jodwismuth-Jodkalium nur als allgemeines Alkaloidreagens benutzt hat. Er theilt daher genau das Verhalten einer Anzahl reiner Alkaloide zu dem Reagens mit. Die mitgetheilten Unterschiede erscheinen dem Referenten jedoch zu gering, als dass sie wirklich zur Identificirung irgend einer Base benutzt werden könnten. Wegen der Einzelheiten muss daher auf das Original verwiesen werden.

Mylius.

Ueber die Löslichkeit von schwefliger Säure in Schwefelsäure von J. T. Dunn (*Chem. News* 45, 270—272). Der Verfasser hat die Absorptionscoefficienten für schweflige Säure in Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen und Concentrationsgraden bestimmt.

Schertel.

Ueber Analyse von Eisen und Stahl mit besonderer Beziehung auf die Bestimmung von Kohlenstoff und Silicium von Francis Watts (*Chem. News* 45, 279—281). Der Verfasser schlägt vor, das von Th. V. Drown und P. W. Shimer zur Bestimmung des Siliciums im Eisen angegebene Verfahren: Verflüchtigen von Si und Ti im Chlorstrom und Auffangen in Wasser (*diese Berichte* XIV, 279) auch zur Bestimmung der Schlackentheilchen im Eisen zu benutzen, indem der im Schiffchen verbliebene Rückstand von der Destillation im Chlorgas zur Entfernung des Manganchlorürs mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen wird. Nach Abzug des durch besonderen Versuch bestimmten Kohlenstoffes giebt der Rest die Schlackenmenge an. Durch besonderen Versuch hat der Verfasser sich überzeugt, dass ein Gemenge von Kieselerde und Graphit bei Rothgluth im Chlorstrom behandelt nicht Kohlenoxyd und Silicium entbinde, dass also die Siliciumbestimmung durch eingemengte Schlacke nicht beeinträchtigt werde.

Schertel.

Ueber Anfertigung und Correction der Büretten von Wilh. Ostwald (*Journ. pract. Chem.* (2) 25, 452—458). Der Verfasser beschreibt ein sehr genaues und rasches Verfahren zum Ausmessen von Büretten ohne Wägungen und zur Correction derselben und giebt dann eine Methode zur Anfertigung und Theilung von Büretten bekannt.

Schertel.

Bemerkungen über Jolly's Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft von Edward W. Morley (*Chem. News* 45, 259). Der Verfasser vergleicht den möglichen Fehler von Jolly's Apparat mit denen der Apparate von Bunsen und von Frankland und Ward.

Schertel.

Die passendste Skala für die bei Gasanalysen gebrauchten Thermometer von Edward W. Morley (*Chem. News* 45, 259). Der Verfasser schlägt vor, die bei Gasanalysen gebrauchten Thermometer zur Vereinfachung der Berechnung statt mit der gewöhnlichen Gradbezeichnung mit den Logarithmen dieser Zahlen zu versehen und giebt Anleitung zur Anfertigung solcher Skalen.

Schertel.

Einige Bemerkungen zur Construction eines Apparates für genaue Gasanalysen von Edward W. Morley (*Chem. News* 45, 259).

Ein Stickstoffbestimmungsapparat von Th. S. Gladding (*Americ. chem. Journ.* 4, 42—46) setzt sich aus einer einfachen Quecksilberluftpumpe, mit welcher das Verbrennungsrohr evacuirt wird und einem Sammelrohr für den Stickstoff zusammen. Die Details sind aus einem beigegebenen Holzschnitt ersichtlich.

Gabriel.

Notiz über einen passenden Apparat zur Verflüssigung des Ammoniaks von J. Emerson Reynolds (*Chem. societ.* 1882, 259 bis 261). Der Apparat besteht aus zwei ungleich langen, schmiedeeisernen Röhren, welche unten durch eine dritte in Verbindung stehen und mit Quecksilber gefüllt sind. Auf die kürzere wird eine eiserne Kappe geschraubt, in welche das cylindrische, mit Ammoniakgas gefüllte Glasgefäß eingekittet ist; dasselbe endet einerseits in einer längeren, durch die Kappe gehenden, zugeschmolzenen Capillare, andererseits in einem kurzen, etwas nach oben gebogenen, engen und offenen Röhrenansatz. Der Druck wird dadurch hervorgebracht, dass man in den längeren der eisernen Röhrenschenkel starke Ammoniaklösung eingiesst, mit einem eisernen Deckel verschraubt und mit einer Bunsenflamme die Ammoniaklösung langsam erwärmt. Die Condensation lässt sich in der Capillare beobachten. Der Apparat kann lange Zeit in Gebrauch bleiben.

Schertel.

Ueber die reducirende Wirkung des Glycerins auf die Silbersalze und die Anwendung derselben zur Versilberung des Glases von Giuseppe Palmieri (*Gazz. chim.* 1882, 206—209). Es wurde festgestellt, dass ammoniakalische Silberlösung durch Glycerin bei Anwesenheit von etwas Natronlange und Alkohol oder auch Aether unter Abscheidung des Silber als Spiegel zersetzt wird. Am besten gerathen letztere im Dunkeln bei 40—45° Wärme.

Myllus.

Numerische Resultate in Betreff des durchschnittlichen Verhältnisses des Sauerstoffes zur Summe von Sauerstoff und

Stickstoff in der Atmosphäre von Edward W. Morley (*Chem. News* 45, 283). Verfasser bespricht den Einfluss, welchen die verschiedenen Fehlerquellen auf die Ermittlung des durchschnittlichen Sauerstoffgehaltes der Luft aus einer periodischen Reihe von Analysen ausüben. Er giebt nach seinen Versuchen den mittleren Sauerstoffgehalt = 20.949 pCt. an mit einem Gesamtfehler = 0.0016 pCt.

Schertel.

443. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Max Schaffner und Wilhelm Helbig in Aussig. Combinirtes Verfahren der Leblanc- und der Ammoniaksoda-Fabrikation. (D. P. 19216 vom 3. Januar 1882.) Nach diesem Verfahren wird die Aufarbeitung der Sodarückstände nach dem neueren Schaffner-Helbig'schen Verfahren in den Ammoniaksodaprocess hineingezogen. Die Rückstände werden mit Chlormagnesium behandelt. Es bildet sich Schwefelwasserstoff, Chlorkalcium und Magnesia. Um den nothwendigen Ueberschuss von Chlormagnesium zu verwerthen, wird soviel gebrannter Kalk oder Dolomit zugesetzt, um die Magnesia zu füllen. Diese gesammte Magnesia wird nun dazu verwendet, um aus den Salmiaklagen der Ammoniaksodafabrikation das Ammoniak in Freiheit zu setzen. Das dabei erhaltene Chlormagnesium dient wieder zur Zersetzung neuer Mengen von Sodarückständen.

B. Wittjen und Ehlert Cuno in Stassfurt. Verfahren zur Darstellung von Kaliumcarbonat aus Kaliumchlorid. (D. P. 19197 vom 21. Januar 1882.) Die möglichst concentrirte Chlorkaliumlösung wird mit Zinkoxyd oder Zinkcarbonat versetzt, und das Gemisch wird in geschlossenen Gefässen mit Kohlensäure behandelt. Es wird ein in kaltem Wasser unlösliches Kaliumzinkcarbonat gebildet, während Zinkchlorid in Lösung geht. Jenes wird durch heisses Wasser in unlösliches Zinkcarbonat und lösliches Kaliumcarbonat zerlegt, das durch Eindampfen in fester Form gewonnen wird. Die von dem Doppelsalz getrennte Lauge scheidet beim Eindampfen erst etwas Zinkcarbonat aus, das als Bicarbonat gelöst war, dann das Doppelchlorid, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, aus welchem durch Auflösen und Krystallisirenlassen Chlorkalium gewonnen wird. Aus der Zinkchloridlösung wird Zinkhydroxyd gefällt.

Bela Lach in Wien. Verfahren zur Gewinnung der Chloride der Erdalkalimetalle aus den betreffenden Sulfaten. (D. P. 19188 vom 20. December 1881.) Bei der Reduktion

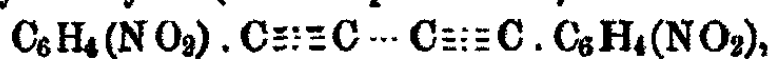
von Schwerspath durch Kohle wird über die glühende Masse ein Strom von Salzsäuredämpfen geleitet. Das reducirte Sulfid wird sofort in Chlorid umgewandelt, während Schwefelwasserstoff entweicht. Die Aufschliessung des Sulfats soll rascher, vollständiger und bei niedrigerer Temperatur vor sich gehen, als ohne Anwendung von Salzsäure.

Hubert Grouven in Büchen. Neuerungen in dem Verfahren und an den Apparaten zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak aus dem Stickstoff der Bruchmoore oder Grünlandmoore. (D. P. 18051 vom 25. Oktober 1881.) Das früher beschriebene Verfahren ist insofern abgeändert, als zur Veraschung der Moorsubstanz nicht glühender Wasserdampf allein, sondern ein Gemisch von Dampf und Luft genommen wird. Beim Moor liegt die Grenze des Luftzulasses bei 60 pCt., d. h. man darf 60 pCt. der Moorsubstanz mit Luft oxydiren, ohne dass sich Stickgas bildet. Bei Ueberschreitung dieser Grenze erleidet man eine beträchtliche Einbusse an Ammoniak. Von den 66 pCt. Wasser, die, in dem Moor enthalten, in den Cinirofen kommen, wird etwa $\frac{1}{5}$ zersetzt; der Rest entweicht als Dampf und schützt das gebildete Ammoniak vor weiterer Zersetzung. Der Cinirofen ist nun so eingerichtet, dass die Verbrennungsprodukte aus der unteren Feuerzone (Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Ammoniak, organische, theerbildende Dämpfe, Stickstoff und überschüssiger Wasserdampf) durch einen Körting'schen Exhotor abgesogen und in den »Ammoniumofen« befördert werden, wo die organischen Dämpfe in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff umgewandelt werden. Der Luftsauerstoff wird in dem Cinirofen vollständig verbraucht. Von der Feuerzone durch eine Reihe eiserner Kappen getrennt liegt die Verdampfungszone. Der hier langsam und stetig aus der Moorsubstanz entwickelte Wasserdampf wird auch durch einen Exhantor abgesogen, der zugleich das vorher berechnete Volumen der zur Verbrennung bestimmten Luft ansaugt und das Gemisch durch einen Ueberhitzungsapparat treibt. Hier auf 300° erhitzt, kommt dasselbe weiter unten den eigenthümlich construirten Rost des Cinirofens.

H. Grüneberg in Kalk bei Köln. Neuerungen an continuirlich wirkenden Apparaten zur Destillation ammoniakhaltiger Flüssigkeiten. (D. P. 18852 vom 3. Januar 1882. 2. Zusatz zu D. P. 5255.) Wenn der früher beschriebene Apparat in kleineren Dimensionen ausgeführt wird, so ist der Hauptkegelsel, in welchem die Zersetzung der Ammoniakverbindungen durch Kalk stattfindet, nicht mehr in zwei concentrische Abtheilungen getheilt, sondern derselbe erhält eine vertikale Scheidewand, über welche die Flüssigkeit aus der einen in die andere Abtheilung fliesst.

Conrad Semper und Constantin Fahlberg in Philadelphia. Verfahren, Eisen aus eisenhaltigen Alaunsalzlösungen oder aus den eisenhaltigen Lösungen der Salze von Alkalien, alkalischen Erden oder metallischen Basen auszuscheiden, sowie gebrauchtes, eisenhaltiges Bleidioxid wieder zu gewinnen und zu reinigen. (D. P. 19218 vom 11. Januar 1882.) Aus den genannten Lösungen, welche das Eisen als Oxyd enthalten müssen, event. also vorher mit einem Oxydationsmittel (Chlorkalk) behandelt worden sind, wird das Eisen durch einen Zusatz von Bleisuperoxyd als Ferriplumbat gefällt. Nach dem Umrühren und Absetzenlassen wird der Niederschlag mit Salpetersäure behandelt, um das Eisenoxyd zu entfernen und das Bleisuperoxyd zu regenerieren.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/R. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos. (D. P. 19206 vom 23. December 1881. 6. Zus.-Pat. zu No. 11857 vom 19. März 1880.) Orthonitrophenylacetylen, durch Kochen einer wässrigen Lösung der Orthonitrophenylpropionsäure erhalten, wird durch Behandlung mit ammoniakalischem Kupferchlorür in die Kupferoxydulverbindung verwandelt. Wird diese mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium behandelt, so entsteht Orthodinitrodiphenyldiacetylen (Schmelzpunkt 212°)



welches mit Chloroform extrahiert wird. Durch Behandlung dieser Verbindung mit rauchender Schwefelsäure bildet sich das isomere Diisatogen, welches durch Reduktionsmittel (Schwefelverbindungen, Zinkstaub, Traubenzucker) in Indigoblau, durch concentrirte Schwefelsäure und Eisenvitriol in Indoin übergeführt wird (vgl. 3. Zus.-Pat. No. 14997).

Ein anderes Verfahren ist das folgende. Isatogen wird durch Behandlung der Orthonitrophenylpropionsäure oder des Orthonitrophenylacetylen mit Ammonbisulfit in die Schwefligsäureverbindung übergeführt; oder Diisatogen wird in gleicher Weise behandelt. Ueberschüssige schwellige Säure wird durch Zusatz von Bariumacetat entfernt. Die so erhaltene gelbe Flüssigkeit liefert mit Reduktionsmitteln (z. B. Zink und Ammoniak) Indigoblau.

Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe. (D. P. 18903 vom 7. Oktober 1881. Zusatz zu No. 15915 vom 19. März 1881.) Die nach dem Hauptpatent zu erhaltenden neuen Farbstoffe, welche Indophenole benannt sind, bilden sich auch ausser nach den angegebenen Verfahren durch direkte Einwirkung

von Nitrosokörpern oder von Chlorchinonimiden auf Phenole oder phenolartige Körper mit oder ohne Verdünnungsmittel bei verschiedenen Temperaturen. Bei Gegenwart der entsprechenden Menge Alkali erhält man bei der Schmelze direkt wasserlösliche Verbindungen, sofern man mehr als 1 Molekül Phenol auf 1 Molekül Nitrosoderivat oder Chlorchinonimid anwendet.

Beispiel: 10 kg Nitrosodimethylanilin werden in 35 kg Alkohol gelöst; die Lösung wird mit 19 kg α -Naphthol auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles Nitrosodimethylanilin verschwunden und die Lösung eine rein blaue Farbe angenommen hat. Alsdann bringt man 5.5 kg Natronhydrat in die Schmelze, destilliert den Alkohol ab und trocknet. Man kann auch vor dem Alkalizusatz den Farbstoff in unlöslicher Form abscheiden und nachträglich das Natronsalz darstellen oder aber das unlösliche Produkt durch Anwendung der Hälfte Naphthol zuerst darstellen und es durch Zusammenschmelzen mit Naphtholnatrium wasserlöslich machen. — In beiden Stadien des Processes kann man verschiedene Phenole oder phenolartige Körper anwenden und dadurch zu gemischten Derivaten gelangen.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von gelben, braunen und rothbraunen Farbstoffen durch Paarung von Diazoverbindungen mit den vom Resorcin ableitbaren Azoverbindungen. (D. P. 18861 vom 9. August 1881.) Resorcin (oder Homologe) wird mit einer Diazoverbindung gepaart, so dass Oxyazoverbindungen von der allgemeinen Formel $R \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ entstehen. Ohne diesen Körper erst rein darzustellen, wird derselbe noch einmal mit einer Diazoverbindung gepaart, so dass die (von Hrn. Wallach entdeckten) Körper von der Formel $\begin{matrix} R_1 \cdot N_2 \\ R \cdot N_2 \end{matrix} \cdot C_6H_2(OH)_2$ entstehen. Diese Oxydiazokörper und deren Sulfosäuren bilden gelbe, braune und rothbraune wasserlösliche Farbstoffe.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe aus tertiären Phenylaminen. (D. P. 18959 vom 21. Juli 1881. 2. Zus.-Patent zu No. 4322 vom 26. Februar 1878.) Die Reaktion zwischen Benzotrichlorid (dessen Chlorsubstitutionsprodukten), Chlorzink (und anderen Chlormetallen) und Dimethylanilin (auch Methyldi-phenylamin) wird noch auf folgende Amine ausgedehnt: Methylamylanilin, Aethylamylanilin, Diamylanilin, Methylbutylanilin, Butylamylanilin, Dibutylanilin, Methyläthylanilin, Diäthylanilin.

Wilh. Majert in Heidelberg. Verfahren zur Herstellung violetter und blauer Farbstoffe durch Oxydation eines Gemisches der Sulfosäuren aromatischer Diamine mit Phenolen in neutraler Lösung. (D. P. 18628 vom 13. Juli 1881.)

Durch Oxydation eines Gemisches von Phenolen oder Para- bzw. Metadihydroxyderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Sulfosäuren aromatischer Paradiamine entstehen violette oder blaue Farbstoffe. Beispiel: 8.5 kg Paranitrodimethylanilin werden mit 50 L Spiritus und 23.5 kg in 60 L Wasser gelöstem Ammoniumsulfat in einem geschlossenen Gefäß 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Spiritus löst man die Masse in 500 L Wasser, giebt eine Lösung von 4.5 kg Phenol und 10 kg Natronhydrat in 100 L Wasser hinzu und oxydirt allmählich mit einer Lösung von 9.5 kg Kaliumbichromat in 200 Theilen Wasser. Der entstehende Farbstoff wird auf bekannte Art gereinigt.

E. Oehler in Offenbach. Fabrikation von Farbstoffen. (Engl. P. 5586 vom 21. December 1881.) Die Sulfosäuren der Anilin- u. s. w.-farbstoffe werden durch Behandlung der Basen mit Aethion-

säureanhydrid, $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---O---SO}_2 \\ | \\ \text{CH}_3\text{---SO}_2 \end{array} \text{---O}$, oder dem entsprechenden Chlorhydrin dargestellt.

Alfred Jean Huët in Paris. Neuerungen in der Fabrikation von Gelatine und Leim. (D. P. 19211 vom 14. December 1881.) An Stelle der bisher gebräuchlichen Kalkmilchbäder zum Conserviren der rohen Thierstoffe und der Brühen werden solche von Aluminiumchlorid angewendet.

Maschinenfabrik J. H. Reinhardt in Würzburg. Verfahren zum Erhärten von Lack auf lackirten Gegenständen mittelst künstlich ozonisirter, warmer Luft. (D. P. 19220 vom 27. Januar 1882.)

Hermann Günther in Berlin. Neuerungen in der Herstellung von Lederlack. (D. P. 19267 vom 23. December 1881.) Einer filtrirten Lösung von 80 g Schellack in 15 g Alkohol werden 3 g Wachs und 2 g Ricinusöl nebst Farbstoff zugesetzt. Das Ganze wird im Vacuum zur Syrupsconsistenz eingedampft. Dieser Lack wird durch Pinsel, welche mit Spiritus oder farblosem Spirituslack befeuchtet sind, auf das Leder aufgetragen.

Ferdinand Hurter in Widnes. Neuerungen an Lichtmessern. (D. P. 18798 vom 22. Juni 1881.) Das besonders für photographische Zwecke bestimmte Photometer beruht darauf, dass, wenn die eine Kugel eines Leslie'schen Differentialthermometers von rothem Licht oder Licht einer anderen Brechbarkeit, und die andere von weissem Licht getroffen wird, jene wegen der Absorption von Lichtstrahlen stärker erwärmt wird, als diese, und dass die Temperaturdifferenz im Verhältniss zur Intensität des Lichtes steht. Es sind verschiedene Verfahren angegeben, um die Thermometerkugeln Strahlen

von verschiedener Brechbarkeit auszusetzen, ohne eine Verschiedenheit in der Wärmeabsorption zu erzeugen. Bei einem einfachen Apparat wird das Licht durch zwei Hohlspiegel auf die beiden Kugeln des Luftthermometers geworfen, in dessen einem Schenkel ein Strang rother, in dessen anderem ein Strang weisser Baumwolle angebracht ist.

E. A. Lentz in Berlin. Neuerungen an Dampfkochapparaten für chemische und pharmaceutische Laboratorien. (D. P. 19038 vom 29. Oktober 1881.) An dem Dichtungsring der Gefässe, welche in die Oeffnungen der den Dampfraum bedeckenden Deckplatte gesetzt werden, sind Stifte angebracht, welche in entsprechende Rinnen der Deckplattenwand eingreifen, so dass durch Drehen des Gefässes dasselbe sicher genug befestigt werden kann, um durch den Druck gespannten Dampfes nicht aus seiner Lage gebracht zu werden.

Berichtigungen:

- Jahrgang XV, No. 3, S. 351, Z. 21 v. u. lies: »XIV, 2683« statt »XIV, 283«.
- » » » 9, » 1244: Zu Zeile 7: Anmerkung: *) »H. W. Vogel. Spektralanalyse irdischer Stoffe pag. 212«.
- » » » 9, » 1244, Z. 13 v. o. lies: »ja in der Concentration 1 (und der Schichtendicke 1)« statt »je in der Concentration (und der Schichtendicke)«.
- » » » 9, » 1247, Anmerkung 2, Z. 4 v. u. lies: »im mit *) bezeichneten Fall« statt »im mit *) bezeichneten Fall«.
- » » » 10, » 1394, Z. 23 v. o. lies: »analysirte Substanz« statt »analysirten Substanzen«.
- » » » 10, » 1395, » 13 v. o. lies: »mir« statt »nur«.
- » » » 10, » 1395, » 19 v. o. lies: »opalartig« statt »oxalartig«.
- » » » 10, » 1396, » 3 v. o. lies: »Acrylharz« statt »Acrylsalz«.
- » » » 10, » 1396, » 3 v. o. lies: »Kohlenstoff« statt »Kohlenharnstoff«.
- » » » 10, » 1445, » 2 v. u. lies: »Säuren von N. Menschutkin (J.« statt »Säuren (J.«.
- » » » 12, » 1740, » 3 v. o. lies: »551.2« statt »550.2«.
- » » » 12, » 1740, » 14 v. o. lies: »Rubidiumalauns« statt »Kaliumalauns«.
- » » » 12, » 1740, » 16 v. o. lies: »17.7« statt »16.7«.
- » » » 12, » 1741, » 17 v. o. lies: »30. Juni« statt »30. Juli«.

Nächste Sitzung: Montag, 9. October 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 9. October 1882.

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

Der Vorsitzende beklagt, die Sitzung mit einer Trauerbotschaft eröffnen zu müssen.

»Wohl darf ich annehmen«, sagt er, »dass Keinem von Ihnen der unersetzliche Verlust unbekannt geblieben ist, welchen die Gesellschaft seit ihrer letzten Versammlung vor den Sommerferien durch den Tod

FRIEDRICH WÖHLER'S

erlitten hat. Aber Sie Alle empfinden mit mir das Bedürfniss, dem Gefühle der Trauer Ausdruck zu leihen, welche bei der Kunde von dem Hinscheiden des grossen Forschers die Gemüther erfüllt hat. Weit über den engeren Kreis der Familie, der Freunde, der Schüler hinaus, weit hinaus auch über die Marken unseres Vaterlandes hat diese Kunde einen schmerzlichen Wiederhall gefunden.

Zwei einander ablösende Geschlechter sind Zeugen von Wöhler's bahnbrechender Thätigkeit gewesen! Kein Feld in dem weiten Gebiete der chemischen Forschung, das ihren belebenden Einfluss nicht erprobt hätte, aber auch keine benachbarte Wissenschaft, in welche sie nicht eingedrungen wäre, unauslöschliche Spuren ihrer gestaltenden Wirkung zurücklassend! Wohl liegt dem, welcher auch nur einen Theil der umfassenden Arbeit des unserer Mitte Entrückten miterlebt hat, die Versuchung nahe, in dieser Stunde an einige der grossen Errungenschaften zu erinnern, welche wir ihm danken; aber das Auge ist noch zu sehr von Trauer umhüllt, als dass es schon heute das herrliche wissenschaftliche Erbe, welches er uns hinterlässt, seinem ganzen Umfange,

seinem ganzen Reichthume nach zu überschauen vermächte. Auch würde der enge Rahmen, den Ort und Zeit uns vorschreiben, das Bild solcher schöpferischen Thätigkeit nicht fassen, selbst wenn es in dürftigsten Umrissen gehalten wäre. Liegt ja doch einer Gesellschaft, deren erste Sorge, noch am Tage ihrer Gründung, es war, ihre Listen mit dem Namen »Wöhler« zu schmücken, und die noch jüngst erst, — ausnahmliche Kundgebung seltenster Art, — ihr gefeiertes Ehrenmitglied mit der Präsidentschaft betraute, — liegt ja doch einer solchen Gesellschaft auch die ruhmvolle Aufgabe ob, in kürzester Frist eine umfassende Schilderung der Lebensarbeit zu versuchen, welche der heimgegangene Vereinsgenosse im Dienste der Wissenschaft vollbracht hat.

Und ebenso wie ich es mir heute versagen muss, die glänzende Laufbahn des Forschers zu verfolgen, ist es mir auch nicht gestattet, der fruchtbringenden Thätigkeit des Lehrers mehr als im Fluge zu gedenken. Was Wöhler seinen Schülern gewesen ist, davon hat der festlich begangene achtzigste Geburtstag des Meisters ein ebenso bededtes wie rührendes Zeugniß abgelegt. Aus allen Gauen unseres Vaterlandes, aus allen Ländern Europa's, aus dem fernen Westen jenseits der atlantischen Woge waren die Festgrüsse eingelaufen. Und alle strömten über von den Gefühlen der Dankbarkeit, mit denen die Schüler auf die unter des Meisters Auspicien verlebte Lehrzeit zurückblickten, mit denen sie sich des grossen Beispiels selbstloser Hingebung, unermüdlicher Ausdauer, unentwegter Wahrheitsliebe erinnerten, welches er ihnen gegeben hatte, mit denen sie freimüthig in dem gefeierten Lehrer den Begründer ihrer eigenen Erfolge erkannten.

Und dieselben hochherzigen Gesinnungen des Mannes, welche, dem Scharfblicke des Forschers sich gesellend, einen Kreis begeisterter Schüler um den Lehrer sammelten, bewährten sich bei Wöhler auch im grossen Verkehr mit den Menschen. Von einer Bescheidenheit, welche fremdem Verdienst gegenüber des eigenen zu vergessen schien, von edler Einfachheit der Sitte, die keine Ueberhebung kannte, bei aller Entschiedenheit der Gesinnung gleichwohl mehr geneigt, Unbill über sich ergehen zu lassen als Anderen wehe zu thun von unerbittlicher Strenge gegen sich selbst, aber die Fehler Anderer gern entschuldigend, lieber ein Gebender als ein

Nehmender, musste Wöhler die Verehrung und Zuneigung aller Derer gewinnen, welche das Glück hatten, ihm näher zu treten.

So ist der Verewigte als erobernder Forscher, als weitwirkender Lehrer, als edelsinniger Mann für alle kommenden Geschlechter ein strahlendes Vorbild geworden!

Dass ein Leben wie das des Dahingeshiedenen seinen Lohn in sich selber gefunden habe, Wer könnte daran zweifeln? Aber auch die äusseren Bedingungen des Daseins hatten sich dem edelen Manne in glücklichster Weise gestaltet. Von einer Familie umgeben, deren Glieder den Gatten, den Vater, auf den Händen trugen, bildete er den Mittelpunkt einer einfach-heiteren Geselligkeit; bis an sein Ende lebte er im lebhaften Gedankenaustausche mit wenigen aber vertrauten Freunden, mit denen er eines ununterbrochenen Briefwechsels pflog. Die Freundschaft mit seinem Jugend- und Arbeitsgenossen Liebig ist sprichwörtlich geworden; bis der Tod das Band gelöst, hat das Doppelgestirn der neuen Dioskuren im vereinten Glanze der Wissenschaft geleuchtet!

Wenn wir die segensreiche Arbeit des Dahingeshiedenen überblicken, so kann es uns nicht zweifelhaft sein, dass der, dem solches Vollbringen vergönnt war, sich auch des grossen Gutes einer dauernden Gesundheit erfreut haben müsse. Auch in dieser Beziehung ist Wöhler ein vom Schicksal Begünstigter gewesen. Obwohl keineswegs von kräftiger Anlage, war sein Körper doch von der Natur mit einer zähen Widerstandsfähigkeit ausgerüstet, welche der unverwüsthlichen Arbeitskraft seines Geistes vollkommen entsprach. So kam es, dass die Jahre spurlos an ihm vorüberzugehen schienen, und dass es ihm, — beneidenswerthes Geschick! — vergönnt war, sich bis in's höchste Alter der Wissenschaft zu widmen.

Friedrich Wöhler war am 31. Juli 1800 geboren, er hatte also längst die gewöhnliche Grenze überschritten, welche ein unerbittliches Naturgesetz dem Menschenleben gesteckt hat. Wohl hatten sich auch nachgerade die Körperkräfte gemindert, aber dem Geiste war das heilige Feuer der Jugend geblieben. So durften die Angehörigen, die Freunde sich der Hoffnung hingeben, es werde dieses theure Leben

noch manches schöne Jahr erhalten bleiben. Auch er selbst hat kaum geglaubt, dass die Abschiedsstunde ihm nahe sei. In Briefen an Freunde, die nur wenige Tage vor seinem Tode geschrieben wurden, hat er seiner Rüstigkeit und seines Wohlbefindens dankbar gedacht.

Allein die Lebensuhr war abgelaufen! Am Abend des 19. September stellte sich plötzlich ein Fieberfrost ein, der indessen der augenblicklichen, sorgfältigen Pflege alsbald wich. Aber schon am nächsten Tage wiederholten sich die Krankheitserscheinungen in gesteigertem Maasse, so dass das Schlimmste zu befürchten stand. Bald waren die Glieder der Familie, selbst aus weiter Ferne her, um das Lager des theuren Kranken versammelt. Es blieb nur geringe Hoffnung, dass die schnell gesunkenen Kräfte dem Ansturm des Fiebers würden gewachsen sein. Auch hat die Entscheidung nicht lange auf sich warten lassen. Am 23. September in der zehnten Morgenstunde neigte er das Haupt. Die Klarheit des Geistes war ihm bis zum letzten Augenblicke geblieben.

Am 26. ist die sterbliche Hülle Friedrich Wöhler's zur Erde bestattet worden. Der bescheidene Sinn des Mannes hatte angeordnet, dass die Beerdigung in einfachster Stille stattfinden solle. Die Erfüllung dieser letztwilligen Bestimmung ist jedoch, wie zu erwarten stand, auf unüberwindliche Schwierigkeiten gestossen; die Theilnahme war eine allgemeine, obwohl inmitten der grossen Ferien der Schmerz der Freunde, die Verehrung der akademischen Berufsgenossen, die Liebe der Schüler einen entsprechenden Ausdruck nicht finden konnte. Nur Wenige der nach allen Richtungen hin zerstreuten Freunde und Schüler erhielten noch rechtzeitig Kunde, um dem geliebten Todten die letzte Ehre zu erweisen. Auch der deutschen chemischen Gesellschaft ist es nicht vergönnt gewesen, ihm die Bahre mit dem Lorbeer zu schmücken!

Umsomehr liegt es ihr ob, in Wort und Schrift, das Andenken des edlen Forschers zu ehren.«

Die zahlreich Versammelten erheben sich von ihren Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

René Bohn, Zürich;
 Georg Berju, Berlin;
 Dr. Fr. Bender, Heidelberg;
 Josef Zehenter,
 Georg Freih. v. Petrinò, } Czernewitz;
 N. Blum,
 H. Eitel, Erlangen;
 W. K. Robbins, Manchester, New Hampshire;
 Sergei Prochoroff, Moskau;
 E. A. Kebler, } Cincinnati, Ohio.
 C. S. Evans, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Constantine Fahlberg, Philadelphia, U. S. A. (durch F. Tiemann und W. H. Max Müller);
 Ludwig Storch, } Assistenten am k. k. chem. Laborat.
 Josef Weber, } der deutschen techn. Hochschule, Prag
 (durch W. Gintl und S. Gabriel);
 Dr. Js. Traube, Hildesheim (durch F. Tiemann und E. Baumann);
 Louis Petsch, Wiesbaden (durch R. Fresenius und W. Fresenius);
 Th. Bellmann, Leipzig (durch H. Ost und A. Weddige);
 W. Schreiber, Adlershof bei Berlin (durch Grodzki und Beutnagel).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

123. Geological Survey of Canada. Report of Progress. for 1879/80. Montreal 1881.
26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. IV. Bd. Lfrg. 3. Braunschweig 1882. (Verf.)
397. Krebs, Aug. Die gewerblichen Vereine der Schweiz und von Oestreich-Ungarn. 2. Aufl. Wien, Pest, Leipzig 1882. (Verleger.)
398. Keyser, C. Joh. En Samling quantitative, praktiska prof å mera allmänt förekommande ämnen. I. Lund (1882).
367. Kekulé, A. Chemie der Benzolderivate oder der Aromatischen Substanzen. Fortges. u. Mitwkg. von R. Anschütz und G. Schulz. II. Bd. 3. Lfrg. Stuttgart 1882. (Verf.)
399. Henkel's Grundriss der allgemeinen Warenkunde. 3. Aufl. Von Feichtinger. Stuttgart 1882. (Verf.)
89. Fresenius, R. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. II. Bd. 5. Lfrg. Braunschweig 1882. (Verf.)

450. Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. Bearb. von A. Michaelis. In 4 Abthlgn. Abthlg. 1 und 2. Braunschweig 1878-82. 2 Bde. (Verf.)
395. Handwörterbuch der Chemie. Hrsgbn. v. Ladenburg. 2 Lfrg. Breslau 1882. (Verf.)
451. Seubert, Karl. Handbuch der allgemeinen Warenkunde. 2. Aufl. Lfrg. 1 und 2. Stuttgart 1882. (Verf.)
365. Flückiger, F. A. Pharmacognosie des Pflanzenreichs. 2. Aufl. 2. Lfrg. Berlin 1882. (Verf.)
452. Loew, Oscar und Thomas Bokorny. Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma. 2. Aufl. zu: Die chemische Ursache des Lebens. München 1882. (Verf.)
390. Kaiser, Jos. Ad. I. Ueber einige neue chemische Apparate des Laboratoriums der St. Galler Kantonschule. II. Ueber die astronomisch-geographische Säule im Hofe der Kantonschule. III. Ueber die Form des Sonnenbildes. St. Gallen 1882. (Verf.)
1348. Beyer, Bruno. Ueber einige Derivate der Isophtalsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1882.
1349. Clarke, F. W. and N. W. Perry. A new mineral from Colorado. Sep.-Abdr. (Verf.)
1350. Egger, E. Erster und zweiter Jahresbericht der Untersuchungsstation des Hygienischen Instituts der k. Ludwig-Maximilians-Universität München für die Jahre 1880 und 1881. München 1882. (Verf.)
1351. Genth, F. A. Contributions to mineralogy. Sep.-Abdr. (Verf.)
1352. James, J. William. Ueber die Derivate des Aethylenchlorobromids; insbesondere über das Aethylen-chlorsulfocyanat und seine Reactionen. Inaug.-Diss. Jena 1882. (Verf.)
1353. Jayne, Henry W. On phenylbutyro-lactone and certain oxy-acids from the aromatic aldehydes. Inaug.-Diss. (Strassburg). Wiesbaden 1882. (Verf.)
1354. Matthews, F. E. I. Ueber die Verbindungen der Blausäure mit dem Halogenwasserstoffsäuren. II. Ueber Condensationen einiger Aldehyde mit Acetessigäthern und substituirten Acetessigäthern. Inaug.-Diss. (Göttingen). Bonn 1882. (Verf.)
1355. Oppermann, Jul. Ein Beitrag zur Kenntniss der Amidosäuren im Besonderen der Amidozimmtsäuren und des Carbostyrils. Inaug.-Diss. Berlin 1882. (Verf.)
1356. Pawlewski, Br. Untersuchung von Bier und die Warschauer Biere. (Polnisch.) Sep.-Abdr. Warschau 1882. (Verf.)
1357. —. Ueber die kritischen Temperaturen der Flüssigkeiten. II. (Polnisch.) Sep.-Abdr. (Verf.)
1358. Procht. Die Salz-Industrie des Regierungsbezirks Magdeburg. (Verf.)
1359. Richter, M. Hülftabellen für das Laboratorium zur Berechnung der Analysen. Berlin 1882. (Verf.)
1360. Roemer, H. Ueber das Vorkommen Kohlenstoff reicher, freier Fettsäuren. Ein Beitrag zur Kenntniss der Bestandtheile der Kokkelskörner. Inaug.-Diss. (Jena). Halle 1882. (Verf.)
1361. Schwemmcanalisation, Die — vor den Berliner Stadtverordneten am 14. Oct. 1880. Dresden 1881.

1362. Spica, Giovanni. Sopra un nuovo acido estratto dal Psoroma crassum. Sep.-Abdr. (Verf.)
 1363. — e F. Canzoneri. Sopra alcuni derivati bromurati del toluchinone. Sep.-Abdr. (Verf.)
 1364. Sulfocyanures, Les — commerciaux. Paris. (Von Herrn T. H. Norton.)
 1365. Wagner, Friedrich. Ueber eine Bibromphthalsäure. Inaug.-Diss. München 1882. (Verf.)
 1366. Wilde, M. P. de. Action du trichlorure et du tribromure de phosphore sur l'hydrogène phosphoré gazeux. — Action du trichlorure de phosphore sur l'iodure de phosphonium. Sep.-Abdr. (Verf.)

Vom American Institute of Mining Engineers:

1367. Chauvenot, S. H. The binding of blast furnaces.
 1368. Maynard, Geo. W. Late development in the Siemens direct process.
 1369. Rothwell, Richard P. The gold fields of the southern portion of the island of San Domingo.
 1370. Emmons, S. F. The mining work of the United States Geological Survey.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

444. S. Gabriel: Zur Kenntniss der Hydrozimmts- und der Zimmtsäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DIII.)
(Eingegangen am 10. Oktober.)

Der weitere Verfolg von Arbeiten, welche die Vergleichung analoger Abkömmlinge der Phenylessig- und Hydrozimmtsäure zum Gegenstand haben¹⁾, führte mich zur Darstellung einiger Hydrozimmtsäurederivate, welche nachstehend beschrieben werden sollen, zugleich mit einigen Abkömmlingen der Zimmtsäure, welche bereiteten wurden, um die Constitution der ersteren zu ermitteln.

p-m-Diamidohydrozimmtsäure.

Während *o*-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure zu *p*-Amidohydrocarbostyryl reducirt wird²⁾, zeigt der folgende Versuch, dass die früher¹⁾ beschriebene *m*-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure vom Schmelzpunkt 145°

¹⁾ Gabriel und Steudemann, diese Berichte XV, 842.

²⁾ Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XII, 1602.

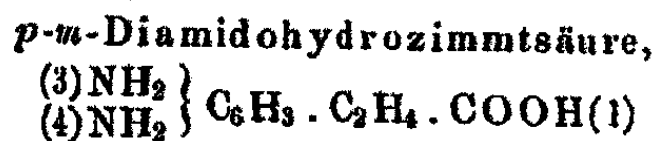
bei der Reduction in eine Diamidosäure übergeht. Man trägt *m*-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure in ein heisses Gemisch von Zinn und Salzsäure ein, entzinnt die klare Lösung mit Schwefelwasserstoff und engt das Filtrat (vom Schwefelzinn) ein; es scheiden sich grünlich- resp. violettbraun gefärbte, körnige Krystalle eines leicht in Wasser, schwer in concentrirter Salzsäure löslichen Chlorhydrates aus, welches mit concentrirter Salzsäure abgewaschen, dann getrocknet wird. Man löst es in wenig Wasser und versetzt die Lösung so lange mit kleinen Mengen Natronlauge, bis nur noch schwach saure Reaction bemerkbar bleibt; dabei entsteht eine Trübung, welche entweder durch Reiben oder sicherer in der Weise zum Krystallisiren gebracht wird, dass man eine Probe eindampft und die dabei hinterbleibende Krystallmasse mit etwas Wasser vermischt und der Hauptmenge zusetzt. Die sich langsam abscheidenden Krystalle werden nach etwa einer Stunde — bei längerem Stehen färbt sich die Flüssigkeit immer tiefer violettbraun — abfiltrirt, in einer kleinen Menge heissen Wassers gelöst und mit Thierkohle gekocht. Es setzen sich nach dem Erkalten schwach violette, derbe Krystalle ab, welche, bei 100° getrocknet, ihren ursprünglichen Glanz und Durchsichtigkeit einbüßen, indem sie ein Molekül Krystallwasser entlassen:

Ber. für $C_9H_{12}N_2O_3 + H_2O$	Gefunden
H_2O 9.09	9.11 pCt.

Die getrocknete Säure schmilzt bei 142—144°, löst sich leicht in Eisessig (Säuren und Alkalien), ziemlich leicht in heissem Alkohol, spurenweis in Aether und nicht merklich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform. Der Elementaranalyse zufolge:

	Berechnet	Gefunden
C	60.00	60.31 pCt.
H	6.67	6.90 „

ist sie der Formel $C_9H_{12}N_2O_2$ entsprechend zusammengesetzt und als



zu bezeichnen.

Bromamidohydrozimmtsäure:

Beim Eintritt in die *p*-Acetamidophenylelessigsäure nimmt Brom, wie früher¹⁾ dargethan, die *m*-Stellung zur Kohlenstoffseitenkette ein. Das Gleiche war für die *p*-Acetamidohydrozimmtsäure zu erwarten: bewiesen wird es durch nachstehende Versuche.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XV, 841.

Eine warme Lösung von *p*-Acetamidohydrozimmtsäure entfärbt zugesetztes Bromwasser so lange, bis etwa 1 Molekül Brom auf 1 Molekül Säure angewandt ist. Die erhaltene Lösung scheidet lange, glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 159.5—160.5° aus, welche in Aether sowie in warmem Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, nur schwach von Chloroform, nicht merklich von Schwefelkohlenstoff aufgenommen werden. Sie stellen Bromacetamidohydrozimmtsäure dar, denn sie geben mit Salzsäure gekocht



Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Br}$	Gefunden
Br 32.79	33.06 pCt.

Diese Umwandlung geschieht in der Weise, dass man die bei 159—160.5° schmelzende Substanz in concentrirter, heisser Salzsäure löst, 20 Minuten kocht und zur Trockniss bringt. Das hinterbleibende, seidenglänzende Nadeln bildende Chlorhydrat wird in Wasser aufgenommen und mit Ammoniak, unter Vermeidung eines Ueberschusses, gefällt. Es entsteht eine Emulsion, die bald zu feinen Nadeln erstarrt; letztere lassen sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen und stellen lange, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 104—105° dar, welche von den üblichen Lösungsmitteln leicht und ebenso von Säuren wie von Alkalien gelöst werden.

Der Theorie zufolge kann das in die *p*-Acetamidosäure eingetretene Bromatom entweder die *o*- oder *m*-Stellung eingenommen haben, so dass also, wenn man aus der vorliegenden Bromamidohydrozimmtsäure die Amidogruppe eliminirt, entweder die *o*- oder die *m*-Bromhydrozimmtsäure entstehen wird. Nun ist von den Bromphenylpropionsäuren bis jetzt nur die Paraverbindung, d. i. Glaser's und Buchanan's Bromhydrozimmtsäure [Schmp. 136°]¹⁾ bekannt: die Ortho- und die Metaverbindung mussten also, da sie als zum Vergleich dienen sollten, erst bereitet werden; davon wird weiter unten die Rede sein.

Die Entamidirung der Bromamidohydrozimmtsäure wurde in der Weise vorgenommen, dass man 1 g des Chlorhydrates derselben in 5 g Wasser und 10 g Alkohol so lange mit Natriumnitritlösung vermischte, bis ein Tropfen des Reactionsgemisches zu angesäuerter Jodkaliumstärkelösung gesetzt, Bläuung hervorrief. Darnach wurde das Gemisch sammt den sich daraus abscheidenden, bräunlichen Nadeln (A.) langsam erwärmt und nach dem Aufhören der Gasentwicklung der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt; die hinterbliebene Masse kochte man mit dem etwa 20fachen Volumen starker Salzsäure eine Stunde am Rückflusskühler, wobei schwarze Oeltropfen restirten, während die klare,

¹⁾ Jahresber. f. 1869, 581.

abgegossene Lösung sich zunächst trübte, dann schwach bräunliche, spiessige Krystalle abschied. Letztere werden durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser (mit Thierkohle) und dann aus verdünntem Eisessig in fast farblosen, an den Seitenkanten stark glänzenden, derben Säulen erhalten, welche in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, bei 74.5—75° schmelzen und, wie die Analysen zeigen,

Bromhydrozimmtsäure, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, darstellen.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$	Gefunden
C	47.16	47.20 pCt.
H	3.90	4.58 »
Br	34.93	34.60 »

Es mag an dieser Stelle erwähnt werden, dass die auf Zusatz von Natriumnitrit zur alkoholischen Lösung der Bromamidosäure ausfallenden, braunen Nadeln A (siehe oben) den Analysen zufolge

Diazoamidobromhydrozimmtsäure,
 $[\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COOH}]_2\text{N}_3\text{H}$,

sind.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{O}_4\text{N}_3$	Gefunden
Br	32.06	31.85 pCt.
N	8.42	8.77 »

Zur Reinigung war die Substanz aus verdünntem, lauwarmem Alkohol umkrystallisirt worden.

Um zu entscheiden, ob die bei 74.5°—75° schmelzende Hydrozimmtsäure der *o*- oder *m*-Reihe angehöre, wurden *o*- und *m*-Bromhydrozimmtsäure zum Vergleich aus *o*- respective *m*-Nitrozimmtsäure dargestellt.

Umwandlung der *o*-Nitrozimmtsäure in *o*-Bromzimmtsäure respective -hydrozimmtsäure.

Die Ueberführung der *o*-Nitrosäure in die *o*-Amidosäure lässt sich schneller und bequemer als nach der von Tiemann und Oppermann¹⁾ gegebenen Vorschrift in der Weise vornehmen, dass man die ammoniakalische, heisse Lösung der Nitrosäure (1 Theil) in eine mit Ammoniak übersättigte, siedendheisse Lösung von neun Theilen krystallisirten Eisenvitriols giesst; das Eisenoxydul geht sofort in Oxyd über. Man lässt den die Mischung enthaltenden Kolben etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade, filtrirt, presst das Filter aus, engt

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2061.

die Filtrate etwas ein und versetzt sie so lange mit Salzsäure, als noch eine (gelbe) krystallinische Fällung der Amidosäure eintritt. Die von der Amidosäure abfiltrirten Mutterlaugen geben eingedampft neue, aber unreinere Krystallanschlüsse der nämlichen Säure. — Aus der Amidosäure wurde mit geringer Modification des von E. Fischer¹⁾ angegebenen Verfahrens *o*-Diazozimmtsäure hergestellt: man kocht 5 g Amidosäure mit 7.5 g Salzsäure von 20 pCt. und 27.5 g Wasser bis zur Lösung, lässt dann abkühlen und setzt zu dem noch lauwarmer Krystallbrei des entstandenen Chlorhydrates nach und nach eine Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser; dabei wird der Brei flüssig, nur geringe Mengen einer gelben Substanz bleiben ungelöst; man filtrirt die Lösung schnell und versetzt sie mit dem etwa doppelten Volumen concentrirter Salpetersäure, wodurch sich sehr bald die gelbbraunen Krystalle des Nitrats der *o*-Diazozimmtsäure (5 g) abscheiden.

Die Diazoverbindung geht in

o-Bromzimmtsäure, $(2)\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}(1)$,

über, wenn man die erstere mit der etwa zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1.49) in einem geräumigen Kolben langsam auf dem Wasserbade erwärmt. Die Mischung schäumt stark auf und verwandelt sich schliesslich in einen dicken Brei, während Bromdampf auftritt. Nach etwa $\frac{1}{4}$ stündiger Digestion bei 100° verdünnt man mit Wasser, lässt einige Zeit stehen, filtrirt den krümligen, schwachgelben Bodensatz ab und reinigt ihn, indem man ihn mit dünner Natronlauge löst und die bräunlichgelbe Lösung mit Thierkohle entfärbt; dabei entweicht mit den Wasserdämpfen ein scharf riechendes, bromhaltiges Oel [Bromstyrol?]. Die nur noch wenig gefärbte, alkalische Lösung wird mit Essigsäure gefällt und die ausgefallenen, schwachgelben Flocken aus siedendem Alkohol in Form von feinen, flachen, fast farblosen Nadeln oder Schuppen erhalten, welche sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, auch in Aether, aber nur wenig in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol lösen. Sie schmelzen bei 211–213° und ihre Zusammensetzung wurde durch eine Brombestimmung bestätigt.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrO}_2$	Gefunden
Br 35.24	34.67 pCt.

Die vorliegende *o*-Bromzimmtsäure (1 Theil) nahm mit Leichtigkeit ein Molekül Wasserstoff auf, als man sie mit 20 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 1 Theil rothen Phosphors etwa drei viertel Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Nach Verlauf dieser Zeit ist der anfänglich braunrothe Kolbeninhalt fast völlig farblos geworden

¹⁾ Diese Berichte XIV, 479.

und eine ölige, den überschüssigen Phosphor durchtrückende, beim Erkalten erstarrende Substanz entstanden, deren Menge beim Zusatz von Wasser noch zunimmt. Man filtrirt sie sammt dem Phosphor ab, trennt sie von diesem durch Lösen in Ammoniak, scheidet sie durch Salzsäure wieder ab und erhält sie aus verdünntem Eisessig in gezahnten Schuppen vom Schmelzpunkt 97—99°.

Der Körper löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, nur mässig in Schwefelkohlenstoff und gab folgende analytischen Daten:

	Gefunden	Berechnet
C	46.97	47.16 pCt.
H	4.04	3.93 „
Br	34.74	34.93 „

aus denen hervorgeht, dass

o-Bromhydrozimmtsäure, $(2)\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}(1)$, vorliegt; selbige ist in Rücksicht auf ihren Schmelzpunkt 97—99°, von der aus Brom-*p*-amidohydrozimmtsäure erhaltenen, bei 75° schmelzenden Säure verschieden, und damit ist den früher gegebenen Erläuterungen zufolge indirect bewiesen, dass die letztere als Metaverbindung angesehen werden muss; ein directer Beweis dafür liegt aber in den folgenden Ergebnissen.

Umwandlung der *m*-Nitrozimmtsäure in *m*-Bromzimmtsäure respective -hydrozimmtsäure.

m-Nitrozimmtsäure lässt sich nach der vorhin für die Orthoverbindung gegebenen Vorschrift zu *m*-Amidozimmtsäure reduciren; doch ist darauf Bedacht zu nehmen, dass man auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure nicht den gelben Niederschlag der freien Amidosäure, sondern das in salzsäurehaltigem Wasser schwer lösliche, weisse Chlorhydrat derselben erhält, aus welchem erst nach Auflösen in Wasser und Zusatz von Natriumacetat die freie Amidosäure abgechieden werden kann. *m*-Amidozimmtsäure verwandelt sich in das *m*-Diazozimmtsäurenitrat, $(3)\text{NO}_3 \cdot \text{NN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{COOH}(1)$, wenn man die für die Bereitung der oben genannten analogen *o*-Verbindung angegebenen Mengenverhältnisse von Amidosäure, Wasser, Kaliumnitrit und Salzsäure innehält. Das resultirende Gemisch bleibt aber auch in der Kälte völlig klar, und wird nicht mit dem doppelten, sondern nur mit etwa $\frac{1}{3}$ Volumen concentrirter Salpetersäure versetzt; dadurch erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einem farblosen Krystallbrei langer, platter Nadeln, welche, bei milder Wärme getrocknet, durch stärkere Erhitzung oder durch Stoss äusserst heftig

explodieren und den Analysen zufolge das Nitrat der *m*-Diazozimmtsäure, $C_9H_7N_3O_5$, bilden.

	Ber. für $C_9H_7N_3O_5$	Gefunden
Mit Alkohol abspaltbarer Stickstoff	11.81	11.12 pCt.
Kohlenstoff	45.57	45.03 »
Wasserstoff	2.95	3.24 »

Mit Wasser, in welchem das Nitrat leicht löslich ist, gekocht, verwandelt es sich in eine krystallisierte Säure, wie vorausszusehen, *m*-Cumarsäure; dies ist von Tiemann und Ludwig¹⁾ durch den Vergleich mit anderweitig erhaltener *m*-Cumarsäure bestätigt worden.

Erwärmt man die Diazoverbindung mit der zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) langsam auf dem Wasserbade, so geseht die Lösung unter Stickstoffentwicklung und Auftreten von Brom zu einem gelblichen, schaumigen Brei, den man nach beendigter Reaktion mit Wasser verdünnt und abfiltrirt; die Filtrate scheiden beim längeren Stehen schön citronengelbe Fällungen (A) ab, von denen später die Rede sein wird. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand schmilzt, aus Eisessig umkrystallisirt, etwa zwischen 160 bis 170°, ist also noch nicht einheitlich und wurde deshalb zur weiteren Reinigung durch Lösen in Ammoniak und Versetzen mit Chlorcalcium als schwerlösliches krystallinisches Kalksalz ausgefällt, dann aus dem Salz wieder abgeschieden und aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt. Dabei resultirten lange, schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179°, welche auf Grund nachstehender Analysen

	Ber. für $C_9H_7BrO_2$	Gefunden
C	47.58	47.36 pCt.
H	3.08	3.40 »
Br	35.24	34.35 »

als

m-Bromzimmtsäure, $(3)Br \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_2 \cdot CO_2H(1)$,

gelten können. — Sie löst sich in Aether und heissem Schwefelkohlenstoff und wird leicht von Alkohol, Eisessig, sowie heissem Benzol und Chloroform aufgenommen.

Die als Nebenproduct auftretende, mit (A) bezeichnete Substanz lässt sich aus heissem Eisessig in breiten, zugespitzten, schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 235—237° erhalten; sie löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwach in Benzol und kaltem Eisessig, spurenweis in Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff und ist ferner leicht in Alkalien löslich. Die Zusammensetzung dieser Säure ist noch nicht

¹⁾ Vergl. diese Berichte XV, 2050.

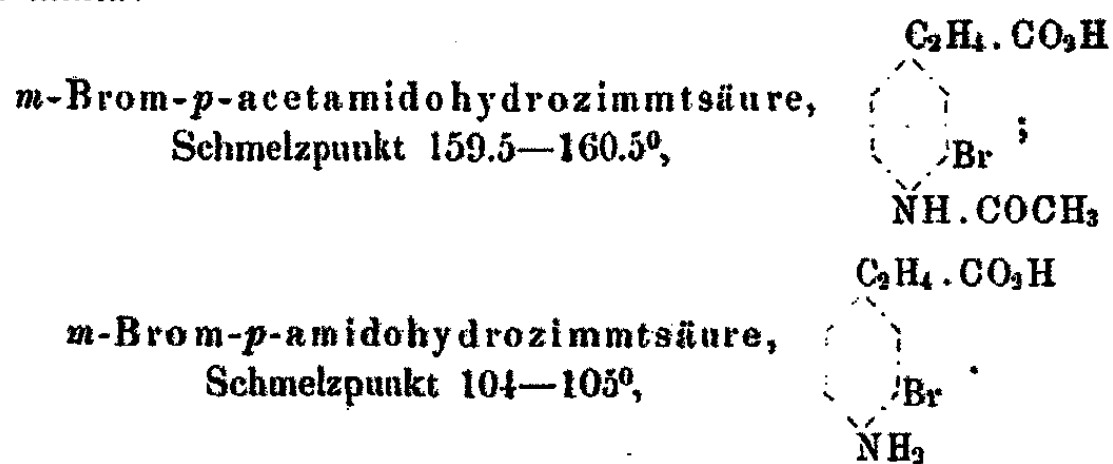
genügend scharf ermittelt; sie stimmt nur annähernd auf ein Bromzimmtäuredibromür, $C_9H_7Br_2O_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	27.44	27.91 pCt.
H	1.68	1.81 „
Br	57.94	62.02 „

m-Bromhydrozimmtsäure. $(3)Br \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H \cdot (1)$

wurde aus der noch unreinen, zwischen $160-170^\circ$ schmelzenden *m*-Bromzimmtsäure (1 g) durch einstündiges Kochen mit 10 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 2 g rothen Phosphors erhalten, und wie oben für die *o*-Verbindung angegeben ist, aus dem Reductionsgemisch isolirt. Aus stark verdünntem Eisessig scheidet sie sich langsam in kurzen, dicken Prismen ab, welche in Aussehen und Schmelzpunkt (75°) auf's vollständige mit der aus Brom-*p*-amidohydrozimmtsäure erhaltenen coincidiren.

Hierdurch ist es also erwiesen, dass den eingangs dieser Abhandlung genannten Verbindungen folgende Bezeichnungen resp. Formeln zukommen:



Es ist zweifellos, dass die *m*- oder *o*-Bromhydrozimmtsäure allerdings nicht in reinem Zustande, sondern mit der Paraverbindung gemischt bereits vor längerer Zeit Hrn. Th. Göring¹⁾ vorgelegen hat.

Bei der Bromirung von Hydrozimmtsäure erhielt er nämlich ein Gemisch von Monobromsäuren, aus denen sich mit Schwefelkohlenstoff die Paraverbindung, als die am schwersten lösliche, rein gewinnen liess (Schmp. $135-136^\circ$), während aus den leichter löslichen Antheilen selbst bei mehrfachen Krystallisationen Gemische mit meist unentschiedenen Schmelzpunkten ($65-100^\circ$) resultirten; einige der mittleren Fractionen, die analysirt wurden, schmolzen bei $82-83^\circ$, $80-95^\circ$ und 92° . Es ist also nach dem Schmelzpunkt schwer zu beurtheilen, ob im Gemisch die Meta- (Schmp. 75°) oder die Ortho-

¹⁾ Inaug. Diss., München 1877 und Jahresber. f. 1877, 858; vergl. auch Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XIII, 1683.



säure (Schmp. 97—99°) vorhanden war. Da jedoch sowohl Toluol wie Phenyllessigsäure, die sich gegen Brom und Salpetersäure gleichartig¹⁾ verhalten und denen sich die Hydrozimmtsäure im Verhalten gegen Salpetersäure an die Seite stellt²⁾, mit Brom gleichzeitig *o*- und *p*-Substitutionsproducte bilden, wird sich auch aus der Hydrozimmtsäure neben der *p*-Bromhydrozimmtsäure wahrscheinlich die *o*-Verbindung gebildet haben.

In der Reihe der 3 möglichen Bromzimmtsäuren, welche das Brom im Phenylkern enthalten, fehlt, nachdem wir soeben die Ortho- und Metaverbindung kennen gelernt haben, nur noch die *p*-Bromzimmtsäure. Um diese Lücke auszufüllen, unternahm ich die
Umwandlung der *p*-Nitrozimmtsäure in *p*-Bromzimmtsäure.

Die Reduction der *p*-Nitro- zur *p*-Amidozimmtsäure giebt, wie Tiemann und Oppermann³⁾ zeigten, in Folge der Zersetzlichkeit der Amidosäure keine guten Ausbeuten. Ich habe das folgende Verfahren als sehr bequem befunden und relativ günstige Ausbeuten an Amidosäure erzielt. 30 g Nitrosäure werden in ca. 200 g verdünntem, heissem Ammoniak gelöst und in eine heisse Lösung eingegossen, welche 270 g krystallisirten Eisenvitriol auf 750 g Wasser enthält und mit Ammoniak (etwa 200 g) bis zur Uebersättigung versetzt ist. Nach einer Digestion von etwa 10 Minuten bei 100° filtrirt resp. presst man die Flüssigkeit vom Eisenoxyd ab und ohne zuvor einzudampfen — sonst tritt partielle Zersetzung ein — übersättigt man sie mit Essigsäure. Die Flüssigkeit gesteht zu einem hellgelben, feinnadligen Krystallbrei, welcher abfiltrirt und ausgewaschen etc. etwa 13.5 g, d. h. ca. 54 pCt. der theoretischen Ausbeute an Amidosäure repräsentirt. Durch Eindampfen der Mutterlaugen erhält man noch weitere Mengen von Amidosäure, allein dieselben sind mit Harz verunreinigt; man kann die letzteren ebensowenig wie das bei der Reduction von *p*-Nitrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure in der üblichen Weise erhältliche, gelbliche, zähe, unreine *p*-Amidozimmtsäurechlorhydrat⁴⁾ durch Natriumnitrit in eine krystallisirte Diazoverbindung überführen; vielmehr entstehen tiefbraune Flüssigkeiten resp. amorphe, missfarbene Niederschläge. Bei Anwendung der obigen, reinen Amidosäure vollzieht sich

¹⁾ Radziszewski, diese Berichte II, 210; Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, 1165, Leipzig 1882.

²⁾ Glaser und Buchanan, Zeitschr. f. Chem. 1869, 193; Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 163, 121; Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XII, 600; XIII, 1680; Gabriel und Meyer, ibid. XIV, 823.

³⁾ l. s. c.

⁴⁾ Vergl. G. Bender, diese Berichte XIV, 2359.

dagegen die Umwandlung leicht in gewünschter Weise und zwar unter folgenden Bedingungen.

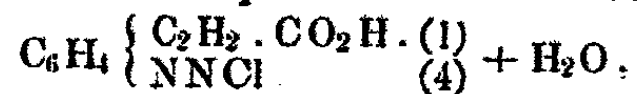
p-Diazozimmtsäure.

1 g *p*-Amidosäure wird mit 3 g 20 procentiger Salzsäure zu einem feinen Brei verrieben und dazu in kleinen Portionen eine Lösung von 0.5 g Natriumnitrit in 10 g Wasser gesetzt. Die Mischung wird anfänglich immer klarer, erstarrt aber bei weiterem Eingiessen der Nitritlösung. Um die Umsetzung zu vervollständigen und eventuell unlösliche Verunreinigungen abfiltrieren zu können, erwärmt man die Mischung gelinde (40—50°), bis der Brei in eine klare, schwach bräunliche Lösung verwandelt ist. Lässt man nun (eventuell nach der Filtration) erkalten, so scheiden sich lange, breite, schwach bräunliche Krystallnadeln (ca. 1.0 g) aus, welche für die Analyse mehrmals mit kaltem Wasser, worin sie mässig löslich, ausgewaschen, für die späteren Umsetzungen aber nur abgesogen wurden. Die neue Diazoverbindung kann bei milder Wärme ohne Zersetzung getrocknet werden, verpufft beim Ueberhitzen nur schwach, bläht sich mit einem glühenden Draht berührt zu einer blasigen Masse auf und lieferte bei der Analyse die folgenden Werthe:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	47.22	46.71	47.26 pCt.
H	4.15	4.04	3.94 „
N	—	12.55	12.25 „
Cl	15.36	—	15.54 „

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf die Formel $C_9H_9N_2ClO_3$, welche ein wasserhaltiges

Chlorid der *p*-Diazozimmtsäure,



andeutet. Die nachfolgenden Umsetzungen zeigen aber, dass in der That *p*-Diazozimmtsäure vorliegt.

p-Bromzimmtsäure, (4) Br · $C_6H_4 \cdot C_2H_2 \cdot CO_2H \cdot (1)$.

Man erwärmt die eben beschriebene Diazosäure mit der 10 fachen Menge Bromwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.49 auf dem Wasserbad. Zunächst tritt Lösung ein, dann bildet sich unter Gasentwicklung ein weisser Bodensatz und Schaum, der sich bei weiterer Digestion vermehrt und immer dunkler violett färbt. Man verdünnt die Masse mit Wasser, filtrirt und löst die auf dem Filter verbliebene Substanz in der gerade ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge, entfärbt die dunkelrothe Lösung möglichst vollständig durch anhaltendes

Kochen mit Thierkohle und füllt mit Salzsäure. Der pulvrige, grau-weiße Niederschlag verwandelt sich aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt in feine, zu kugeligen Aggregaten vereinte schwach gelbe bis bräunliche Nadeln, welche bei 248° erweichen und bei 251 bis 253° schmelzen. Eine Elementaranalyse ergab

	Ber. für $C_9H_7BrO_3$	Gefunden
C	47.58	48.07 pCt.
H	3.08	3.37 „

Um *p*-Cumarsäure aus *p*-Diazozimmtsäure zu bereiten, wird letztere Säure in 50 Theilen Wasser gelöst auf dem Wasserbad erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich unter Aufschäumen nach und nach dunkelgelb, dann scheiden sich schwärzliche Flocken ab. Nach halbstündiger Digestion filtrirt man die heisse Lösung und erhält ein hellvioletttes Filtrat, aus welchem beim Erkalten Kryställchen anschliessen, die sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in lange, glänzende, schneeweisse Nadeln verwandeln. Dieselben färben sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid versetzt dunkelgoldbraun und schmelzen bei 198–200° unter Aufschäumen (ebenso verhielt sich eine Probe anderweitig bereiteter *p*-Cumarsäure; Tiemann und Herzfeld¹⁾ geben den Schmelzpunkt zu 206° an). Allein die Elementaranalyse der Säure zeigte selbst nach mehrfacher Krystallisation aus Wasser ein Deficit von 1–1.5 pCt. Kohlenstoff. Dennoch darf kaum gezweifelt werden, dass *p*-Cumarsäure vorliegt. Das Kupfersalz der Säure stimmte nämlich in Bezug auf Aussehen und Wassergehalt ($6H_2O$: berechnet 21.71 pCt., gefunden 21.91 pCt. Wasser) mit den Angaben von Hlasiwetz²⁾ überein, und ferner ging die Säure bei der Reduction mit Natriumamalgam³⁾ in die bei 125° (beobachtet 126°) schmelzende *p*-Hydrocumarsäure über.

Ueber den Zerfall der Cumarsäuren beim Schmelzen und über das Verhalten der acetylrten Amidozimmtensäuren gegen Salpetersäure werde ich demnächst berichten.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Schmelzpunkte einiger in der vorliegenden Untersuchung berührten, isomeren Verbindungen.

	para	meta	ortho
Bromzimmtsäure . . .	251–253°	178–179°	211–213°
Bromhydrozimmtsäure .	136°	75°	97–99°

¹⁾ Diese Berichte X, 66.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 31.

³⁾ ibid. 142, 352.

445. F. Barner: Krystallographische Untersuchung des α -, β -Dinitroparaxylols und des Dinitroparaxylols vom Schmelzpunkte 93°¹⁾.

(Eingegangen am 1. September.)

Das Krystalssystem des von Jannasch und Stünkel²⁾ entdeckten α -, β -Dinitroparaxylols vom constanten Schmelzpunkt 99 — 100° ist rhombisch und zwar sphenoidisch-hemiëdrisch.

Achsenverhältnisse $a:b:c = 0.69649:\bar{1}:\bar{1}.06850$.

Fundamentalmessungen: $\infty P:\infty P$ (Kante X) = 110° 17' 12";
 $\infty P: + \frac{P}{2} = 151° 51' 30''$.

An den zuerst aus einem beliebigen Gemisch der isomeren Dinitroparaxylols in Eisessiglösung gewonnenen Krystallen wurden folgende Formen beobachtet: ∞P , $+ \frac{P}{2} - \frac{P}{2}$, $o P$, nur einmal $+ \frac{1}{2}P$. Die Krystalle sind in zwei verschiedenen Modifikationen ausgebildet; das eine Mal erscheint die Säule mit dem positiven, das andere Mal dieselbe Säule mit dem negativen Sphenoid. Beide Sphenoiden leiten sich von derselben Grundpyramide ab. Beide Ausbildungsweisen sind gleich häufig und treten an Krystallen auf, die sich zu gleicher Zeit aus ein und demselben Lösungsmittel (Eisessig) neben einander ausgeschieden haben. Die meisten Krystalle zeigen nur die Flächen ∞P und $+ \frac{P}{2}$, resp. $- \frac{P}{2}$. Von Interesse ist, dass mehrere Krystalle an dem einen Ende das positive, an dem anderen aber nur das negative Sphenoid ausgebildet zeigen. Die Krystalle sind säulenförmig durch das Vorherrschen der Prismenflächen. Eine vollkommene Spaltbarkeit derselben geht parallel der Basis.

An denjenigen Krystallen, welche durch Mischung von äquivalenten Mengen des bei 93° C. und des damit isomeren bei 123.5° C. schmelzenden Dinitroparaxylols aus einer Eisessiglösung erhalten waren, treten beständig beide Sphenoiden $+ \frac{P}{2}$ und $- \frac{P}{2}$ an einem und demselben Krystalle auf, ausserdem findet sich an fast allen Krystallen das Doma $P\infty$, die Basis $o P$, häufig auch noch die stumpferen Sphenoiden $+ \frac{1}{2}P$ und $- \frac{1}{2}P$. Der Charakter der hemiëdrischen Ausbildungsweise bleibt stets dadurch gewahrt, dass das eine Sphenoid, das

¹⁾ Im Auszuge entnommen meiner im mineralogischen Institute der Universität Göttingen ausgeführten Inauguraldissertation. Göttingen 1882.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1146.

positive oder das negative, immer vor dem anderen vorherrschend zur Ausbildung gelangt.

In optischer Beziehung entsprechen die Krystalle ebenfalls vollständig den Anforderungen des rhombischen Systems. Wird ein vollkommenes Spaltstück nach oP im Nörrenberg'schen Polarisationsapparate untersucht, so treten beide Achsen in Luft aus.

Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zum Hauptschnitt ac, die erste Mittellinie fällt mit der Richtung der Vertikalachse zusammen. Beide Achsenpunkte sind ausserordentlich lebhaft gefärbt. In der Normalstellung der Platte befindet sich Roth innen, Blau aussen. Der scheinbare Achsenwinkel, in Luft gemessen, beträgt:

32° 31' für Li-licht;

38° 36½' für Na-licht;

43° 12' für Tl-licht.

Es zeigt sich hiernach eine sehr starke Dispersion, $\rho < \nu$. Die Doppelbrechung ist mässig stark, der Charakter der ersten Mittellinie negativ.

II.

DinitroparaxyloI vom Schmelzpunkt 93° C. aus Benzol krystallisirt.

Dasselbe wurde schon früher untersucht von Des-Cloizeaux (Comptes rendus 1870, Bd. 70, 587) und neuerdings von L. Calderon (Zeitschrift für Krystallographie IV, 1880, 234), aber ohne gleichzeitige genauere Erforschung der optischen Verhältnisse. — Meine Messungen ergaben: Krystallsystem: Monoklinisches Achsenverhältniss:

$$a:b:c = 0.869502:1:0.63818.$$

$$\beta = 81^\circ 14' 52''.$$

Fundamentalmessungen: $\infty P : \infty P$ (Kante Y) = 81° 21', $\infty P : -P\infty = 120^\circ 25'$, $P\infty : P\infty = 115^\circ 31'$.

Beobachtete Formen: ∞P , $-P\infty$, $P\infty$, $\infty P\infty$, $\infty P\infty$, P , ∞P^2 .

Die Krystalle sind meistens nach den Flächen der Prismenzone säulenförmig, weniger häufig nach dem negativen Orthodoma tafelförmig ausgebildet. In der Regel herrscht das Prisma ∞P vor. Die Flächen ∞P , $\infty P\infty$, $\infty P\infty$, $-P\infty$, $P\infty$ treten an allen Krystallen auf, selten aber wurden die Pyramide P und das Prisma ∞P^2 beobachtet.

Die Flächen besitzen hohen Glasglanz und geben ausgezeichnete Reflexe. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die optischen Verhältnisse bestätigen die Zugehörigkeit zum monoklinen Systeme. Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zum klinodiagonalen Hauptschnitte. Um die erste Mittellinie konnte ich eine schwache horizontale Dispersion constatiren. Ausserdem tritt eine schöne Dispersion der Achsen auf, beide Achsenbilder zeigen in der Normalstellung innen eine blaue, aussen eine rothe Färbung. Die Dispersion ist also $q > r$. Die Doppelbrechung ist eine sehr energische, ihr Charakter erwies sich über der ersten Mittellinie als positiv. Der scheinbare Winkel der optischen Achsen um die erste Mittellinie beträgt in Luft:

106° 56' für Li-licht;
105° 8' für Na-licht;
103° 45' für Ti-licht.

Nachtrag von Paul Jannasch.

Bei gelegentlichen Lösungsversuchen mit obigen von Barner krystallographisch und optisch bestimmten Verbindungen machte ich die Beobachtung, dass Benzol das geeignetste Lösungsmittel zur Hervorrufung der in Rede stehenden interessanten Krystallisation rhombischer Prismen ist. Ueberlässt man nämlich ein Gemisch äquivalenter Mengen der isomeren Dinitroparaxylole in Benzol gelöst der Krystallisation, so erhält man die constant bei 99.5° schmelzende Doppelverbindung in grossen, klaren, prachtvollen Formen¹⁾; einige Zehntel Gramm der Isomeren genügen bereits bei langsamer Verdunstung zur Bildung grosser, dicker Krystalle. Auch hierbei scheiden sich zuerst, ähnlich wie aus einer Eisessiglösung (a. a. O.), kleinere Mengen der bei 123° schmelzenden Isomeren in nicht messbaren Prismenformen ab; nach ihrer Entfernung folgen aber nur noch schöne Krystallisationen von constant schmelzender α - β -Verbindung, welche zum grösseren Theile aus isolirten Exemplaren bestehen, unter denen wieder die mehr in den Breitendimensionen ausgebildeten Krystalle vorwalten; sehr schmale, mitunter rechtwinklig sich durchkreuzende Prismen von beträchtlicher Länge, dabei aber mit normal und scharf ausgeprägten Flächen und Kanten ausgestattet, kommen seltener vor. — Meine gelegentlichen Bemühungen, ein zur Gewinnung messbarer Krystalle von β -Dinitroparaxylole (Schmelzpunkt 123.5°) geeignetes Lösungsmittel aufzufinden, haben leider noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Wie

¹⁾ Specielle Messungen an diesen Krystallen sind von Dr. Barner noch nicht vorgenommen worden; derselbe wird darüber später im Zusammenhange mit der krystallographischen Untersuchung des β -Dinitroparaxylole (Schmelzpunkt 123°) ausführlicher berichten.

schon erwähnt (a. a. O.) sind die aus sehr dünner Eisessiglösung nach längerem Stehen erhaltenen: etwas kompakteren Krystalle von dieser Verbindung trübe, rissig und nicht scharfkantig genug, um gemessen werden zu können; dagegen versprechen Benzollösungen bessere Resultate zu liefern, denn es krystallisirten daraus klare, ziemlich grosse, sogenannte rhombische Tafeln. Dieselben fallen aber äusserst dünn aus und es gehören offenbar zur Gewinnung messbarer Krystallindividuen grössere Mengen Material, welche mir momentan nicht zur Verfügung stehen. Ich musste also auf den Abschluss der Arbeit bis auf Weiteres verzichten.

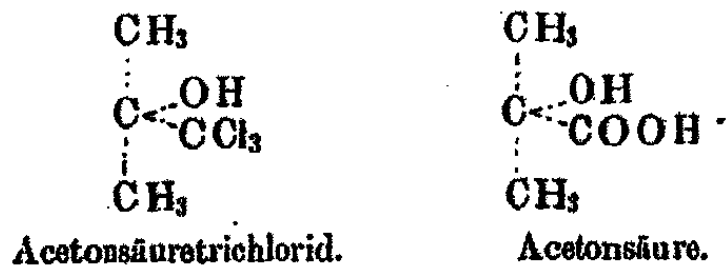
Göttingen, im September 1882.

446. C. Willgerodt: Ueberführung des Acetonchloroforms in die Oxyisobuttersäure.

(Eingegangen am 21. September; verlesen i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Darstellung und die physikalischen Eigenschaften des Acetonchloroforms wurden von mir in diesen Berichten XIV, 2451 Mittheilungen gemacht. Die Constitution dieses interessanten Körpers musste damals noch in Frage gestellt werden, weil keine Derivate davon abgeleitet waren, die darauf hindeuteten.

Jetzt ist es mir gelungen, das Acetonchloroform in die Oxyisobuttersäure überzuführen und es dürfte damit wohl der Beweis geliefert sein, dass dasselbe das Trichlorid der Acetonsäure ist:



Von den vier diese Berichte XIV auf Seite 2457 angedeuteten Verbindungen vermag nur dieses Säurechlorid durch Wasserzufuhr unter Abspaltung von Salzsäure in die Oxyisobuttersäure überzugehen.

Die Bedingung der Entstehung des Acetonchloroforms und dieser eine Abkömmling desselben genügt, um Licht über die Art und Weise und den Grund der Addition von Aceton und Chloroform zu verbreiten.

Wie sich nach Urech¹⁾ die Blausäure zum Aceton addirt und das Nitril der Acetonsäure liefert, in analoger Weise vereinigen sich Chloroform und Aceton dadurch zum Oxyisobuttersäuretrichlorid, dass

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 25S.

die eine der beiden Bindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff im Aceton und gleichzeitig die Bindung zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff im Chloroform aufgehoben wird, und dass sich alsdann in diesem Momente der gänzlichen und partiellen Abspaltung der Atome aus ihren Verbindungen die vier frei werdenden Valenzen in der Weise neutralisiren, dass sich das Wasserstoffatom des Chloroforms mit dem Acetonsauerstoff zu Hydroxyl verbindet, und das mittlere Acetonskohlenstoffatom mit dem Kohlenstoff des nascirenden Trichlormethylradikals zusammentritt.

Dem dreiwertigen electronegativen Stickstoffatome und den drei einwertigen electronegativen Chloratomen muss somit, wenn auch keine gleiche, so doch eine ähnliche chemische, das Wasserstoffatom am Kohlenstoff lockernde Funktion zugeschrieben werden. Die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms im Formonitril und Formyltrichlorid dürfte wohl dadurch verursacht werden, dass die electronegativen Elemente — wenngleich wir annehmen, dass sie direkt mit dem Kohlenstoffe verbunden sind — eine Anziehung auf das Wasserstoffatom ausüben. Je grösser dieser durch den Kohlenstoff gedämpfte chemische Verkehr des Wasserstoffes mit den electronegativen Elementen ist, um so weniger fest wird das Wasserstoffatom am Kohlenstoff hängen, um so inniger wird es aber auch mit dem zusammengesetzten Radikale verbunden sein. — Die Anziehungskraft des Cyanradikals (CN) auf das Wasserstoffatom sollte naturgemäss eine geringere als die des Trichlormethylradikals (CCl_3) sein, weil die Affinität des Chlors zu Wasserstoff eine grössere als die des Stickstoffs ist. Wenn dieses nun in den vorliegenden Verbindungen wirklich der Fall wäre, so müsste selbstverständlich die Addition von Blausäure und Aceton leichter von statten gehen als die von Chloroform und Aceton. Es ist dies in der That auch nachgewiesen worden.

Urech¹⁾ fand, dass sich trockenes Blausäuregas mit Aceton vereinigt²⁾, und dass beide Körper nach monatelangem Stehen oder beim Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° in das Acetoncyanhydrin übergehen, das als gelbe syrupöse Flüssigkeit gewonnen wird. Durch meine Versuche hat sich bis jetzt herausgestellt, dass sich Aceton und Chloroform für sich selbst in zugeschmolzenen Röhren bei höheren Temperaturen nicht vereinigen lassen. Hieraus ist ersichtlich, dass die anziehende Kraft des Acetonsauerstoffes wohl hinreicht, das

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 258.

²⁾ Das zuerst entstehende, locker gebundene Additionsprodukt von Aceton und Blausäure, dessen Siedepunkt gegen 120° liegt und das sich mittelst Silbernitratlösung vollständig in Aceton und Blausäure spalten lässt, die sich mit dem Silbersalz zu Cyansilber und Salpetersäure umsetzt, ist nachgewiesenermassen nicht das Nitril der Oxyisobuttersäure. Sehr wahr-

Wasserstoffatom der Blausäure abzuspalten, dass dieselbe aber nicht genügend ist, um die das Wasserstoffatom fesselnde Kraft des Trichlormethyls zu überwinden.

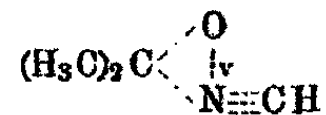
Dass die Salzsäure einen die Addition von Blausäure und Aceton fördernden Einfluss ausübt, ist aus den Arbeiten von Städeler¹⁾ und Urech zu ersehen und wohl dahin zu erklären, dass das Stickstoffatom der Blausäure von der Salzsäure angezogen wird. Diese Anziehung ist in Gegenwart und mit Hilfe von Wasser so mächtig, dass das Stickstoffatom in Form von Ammoniak abgespalten wird. Unter solchen Verhältnissen ist es begreiflich, dass sich der Acetonsauerstoff des Wasserstoffes der Blausäure bemächtigen kann.

Die Addition von Chloroform und Aceton wird selbstverständlich nicht durch Säuren, sondern durch Basen veranlasst werden können. Sobald Kaliumhydroxydpulver in ein Acetonchloroformgemisch eingetragen wird, tritt die Addition unter starker Erwärmung der Flüssigkeiten ein. Hier übt jedenfalls das Aetzkali eine Anziehung auf die Halogenatome aus und es wird dadurch die Affinität des Trichlormethylradikales zum Wasserstoff dermassen abgeschwächt, dass das Acetonsauerstoffatom das so gelockerte Wasserstoffatom aus dem Chloroform abzuspalten vermag.

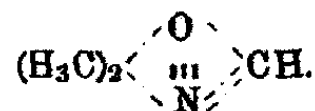
Was nun die Umsetzung des Acetonchloroforms in Oryisobuttersäure anbetrifft, so ist darüber mitzuthellen, dass sich dieselbe schon zu vollziehen beginnt, wenn man dieses Säuretrichlorid mit Wasserdämpfen überdestillirt; wie daraus zu ersehen ist, dass das rückständige Wasser stark sauer reagirt.

Zur Darstellung der Acetonsäure aus dem Acetonchloroform wurden je 2 g dieser Verbindung mit Wasser in Glasröhren eingeschmolzen und drei Stunden lang auf 180° erhitzt. Entnimmt man die Röhren dem Explosionsofen zu früh, so findet man in denselben noch einen Theil des unzersetzten Säurechlorides vor in Form eines

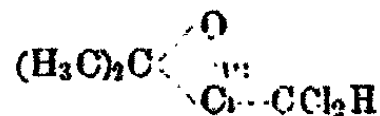
scheinlich bildet sich hier zunächst entweder eine Verbindung der Formel



oder der Formel



Ein diesem Körper verwandtes, locker gebundenes Acetonchloroform der Formel



ist von mir bis jetzt nicht aufgefunden worden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXI, 320.

gelblich gefärbten, krystallinischen Klümpchens. Beim Oeffnen zeigten die Röhren einen geringen Druck, der durch Kohlensäure veranlasst wurde. Die den Röhren entnommene wässrige Flüssigkeit reagirt stark sauer und enthält neben Salzsäure Oxyisobuttersäure, die sich mit Hülfe von Aether der wässrigen Lösung leicht entziehen lässt. Um die Acetonsäure in gut ausgebildeten, langen, dicken Prismen zu gewinnen, vereinige man die Aetherauszüge, verjage den Aether und stelle das zurückbleibende Oel über Chlorcalcium, es scheiden sich alsdann sehr bald die charakteristischen Krystalle der Säure aus, die nach dem Abpressen zwischen Flusspapier meist vollständig rein erscheinen und den richtigen Schmelzpunkt, 79° , zeigen.

Zur vollständigen Beweisführung, dass hier wirklich die Oxyisobuttersäure gewonnen worden ist, wurde das Barytsalz der Säure analysirt. 0.14 g des trockenen Salzes ergaben:

$$0.0945 \text{ g BaSO}_4 = 0.05556 \text{ g Ba} = 39.7 \text{ pCt. Ba}$$

	Gefunden	Berechnet
Ba	39.7	39.9 pCt.

Nachträglich will ich noch bemerken, dass ich bereits eine ganze Reihe von Umsetzungen mit dem Acetonchloroform vorgenommen habe; ich habe auf dasselbe Phosphorpentachlorid, Phenolkalium u. s. w. einwirken lassen und werde nach vollendeten Studien der gewonnenen Verbindungen darüber veröffentlichen.

Freiburg i./B., den 14. August 1882.

447. C. Willgerodt: Ueber Nebenprodukte bei der Darstellung des Acetonchloroforms.

(Eingegangen am 21. Septbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die festen, weissen oder auch gelblich gefärbten Rückstände, die bei der Darstellung von Acetonchloroform nach dem Ausziehen mit Aether hinterbleiben, bestehen aus Chlorkalium, kohlensaurem Kalium und aus einem oder auch mehreren Kaliumsalzen organischer Säuren. Zur Gewinnung der letzteren spült man die Salze, sobald sie den Kolben, worin man das Acetonchloroform bereitet, zu sehr anfüllen, mit Wasser in ein grösseres Gefäss und übersättigt dieselben mit Salzsäure; hierbei entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen, die organischen Säuren werden frei und gehen in Lösung, während das Kaliumchlorid zum grössten Theile ungelöst zurückbleibt. Mit Hülfe von Aether lassen sich die organischen Säuren der wässrigsauren Lösung entziehen. Von den vereinigten Aetherauszügen wird der

Aether im Wasserbade abdestillirt; es hinterbleibt dabei eine dicke, glycerinartige Flüssigkeit von stark saurem Charakter, die sich, der Destillation unterworfen, fast vollständig überdestilliren lässt; nur die letzten Resten des Kolbeninhaltes zeigen bei der Destillation eine Verkohlung. — Anfänglich geht bei dieser Destillation Aether und Wasser über im Verein mit wenig Säure; mit dem Steigen des Siedepunktes erhält man nach und nach reinere Säure. Durch fraktionirte Destillation wurden schliesslich Produkte gewonnen, deren Siedepunkte zwischen 192° — 212° lagen.

Werden die bei der Acetonchloroformdarstellung erhaltenen Rückstände sofort auf organische Säuren verarbeitet, so scheidet sich aus den bei 192° — 200° und aus den bei 200° — 212° siedenden Fraktionen des dicken, sauren Oeles kein fester, krystallinischer Körper ab; das Oel geht auch durch eine Kältemischung (Eis und Kochsalz) nicht in den festen Zustand über. — Ein etwas anderes Resultat ergab sich aber, als eine alkalischwässerige Lösung der Rückstände nach ungefähr halbjährigem Stehen verarbeitet wurde. In diesem Falle schieden sich schon während der Destillation aus einer fast constant bei 192° siedenden Flüssigkeit schöne, durchsichtige Krystalle ab, die anfänglich eine federartige Gestalt zeigten, später jedoch zu längeren Prismen auswuchsen. Nachdem das Oel von den Krystallen durch Abgiessen entfernt und dieselben aus Alkohol umkrystallisirt waren, schmolzen sie genau bei 79° , sie repräsentirten also sicherlich eine Oxyisobuttersäure. — Das abgegossene Oel schied in einer Eis- und Kochsalzkältemischung nur noch wenig dieser Säure im festen Zustande aus.

Eine bei 180° — 192° übergehende Fraktion dieses Oeles wurde zur Darstellung des Barytsalzes verwendet; das Salz wurde in der Weise angefertigt, dass die wässrige Lösung des Oeles mit einer Baryumhydroxydlösung neutralisirt und darauf stark eingeeengt wurde. Auffallender Weise konnten keine oder doch nur sehr geringe Mengen Krystalle des Salzes erhalten werden, die doch hätten entstehen müssen, wenn reine Oxyisobuttersäure vorhanden gewesen wäre; es bildete sich vielmehr beim Verdunsten oder Verdampfen des Wassers eine glasige Masse, in der nur vereinzelt weisse Krystalle wahrzunehmen waren.

Nach dem vollständigen Trocknen wurden diese Salzmassen mit Alkohol und Aether behandelt, wodurch der grösste Theil in Lösung gebracht wurde. Von dem bei dieser Operation ungelöst zurückbleibenden Salze wurden zwei Baryumbestimmungen ausgeführt und 37 pCt. und 38.5 pCt. Baryum gefunden. Das Baryumsalz der Oxyisobuttersäure verlangt 39.9 pCt. Baryum. Es ist somit wohl nicht daran zu zweifeln, dass in diesen Rückständen das noch etwas unreinigte Baryumsalz der Acetonsäure vorlag.

Die alkoholisch-ätherischen Salzlösungen lieferten beim Verdunsten oder Verdampfen des Lösungsmittels stets ein glasiges, vollständig

unkrystallinisches Salz, das beim Trocknen hart und spröde wurde und sich alsdann leicht zu einem weissen Pulver zerreiben liess, das bis auf 190° erhitzt werden konnte, ohne dass Zersetzung eintrat.

Die Baryumbestimmungen der glasigen Salze, die von verschiedenen Fraktionen der Säure mit Hülfe von Baryumcarbonat dargestellt und in Alkoholäther aufgenommen und so gereinigt waren, lieferten gut übereinstimmende Resultate; es wurden

35.3 pCt., 35.56 pCt. und 35.6 pCt. Baryum gefunden.

Es giebt Gründe, anzunehmen, dass dieses glasige Baryumsalz das Salz derjenigen Säure ist, die sich als ursprüngliches Nebenprodukt bei der Darstellung des Acetonchloroforms bildet. — Die Acetonsäure, die von mir bis jetzt nur einmal und zwar aus denjenigen alkalisch-wässerigen Rückständen, die $\frac{1}{2}$ Jahr lang gestanden hatten, erhalten werden konnten, ist hier sehr wahrscheinlich als ein Derivat jener Verbindung zu betrachten, die mit Hülfe der Kalilauge entweder durch das lange Zusammenstehen oder dadurch zerlegt worden ist, dass ein Theil der alkalisch-wässerigen Lösung des Salzes auf dem Wasserbade aus dem Grunde concentrirt wurde, um später nach dem Ansäuern mit Salzsäure die organische Säure mit Aether besser ausschütteln zu können.

War diese Ansicht die richtige, so musste das fragliche Produkt eine Aetheracetonsäure sein, die nicht nur durch Behandlung mit verdünnten Alkalien, sondern auch durch Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperaturen Acetonsäure zu liefern im Stande war. Zur Beweisführung hierfür wurden geringe Reste der Säure, deren Siedepunkt gegen 200° lag, mit Wasser in eine Röhre eingeschmolzen und 2 bis 3 Stunden auf 215° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Der wässerige Röhreninhalt wurde zum Theile überdestillirt und das Destillat auf Aceton geprüft; dasselbe konnte indessen wohl aus dem Grunde nicht nachgewiesen werden, weil zu wenig davon vorhanden war. In dem nach der Destillation verbleibenden wässerigen Rückstande liess sich die Acetonsäure mit grosser Leichtigkeit nachweisen; derselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich aus dem so gewonnenen, dicken Oele die charakteristischen Prismen der Oxyisobuttersäure aus, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Aether gegen 79° lag.

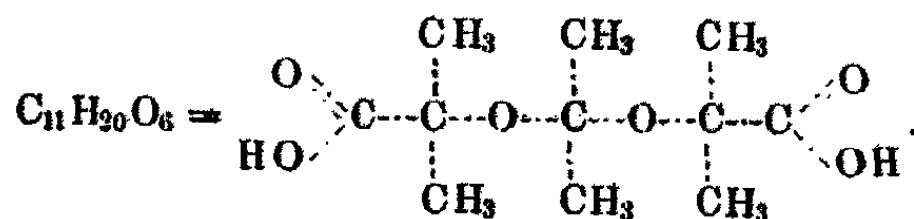
Um nun die Formel des in Rede stehenden Nebenproduktes festzustellen, wurde eine bei 192—200° siedende Säure mittelst Baryumcarbonat auf das glasige Baryumsalz verarbeitet und von diesem nochmals eine Baryumbestimmung und ausserdem eine Verbrennung gemacht.

Bei dem mehrmaligen Abglühen abgewogener Salzmenen mit concentrirter Schwefelsäure etc. konnten hier nur 34 pCt. Baryum gefunden werden. Bei der Verbrennung des Salzes in einem Porcellanschiffchen mit Hilfe von Sauerstoff wurden aus der direkt gefundenen Kohlensäure 31.2 pCt. Kohlenstoff berechnet; ausserdem entsprechen 34 pCt. Baryum nochmals gegen 3 pCt. Kohlenstoff, der in Form von Kohlensäure an Baryumoxyd gebunden ist. Es wurden somit 34.2 pCt. Kohlenstoff und dazu 5.4 pCt. Wasserstoff gefunden.

Diese Procentzahlen führen mit Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes der Verbindung zu der Formel: $C_{11}H_{20}O_6$ Ba.

	Berechnet	Gefunden
C	34.4	34.2 pCt.
H	4.7	5.4 »
Ba	35.6	35.6 » u. s. w.

und sprechen für die Acetonaloxyisobuttersäure:



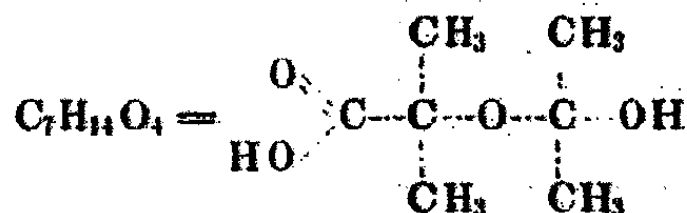
Um diese Arbeit richtig beurteilen zu können, unterlasse ich es indessen nicht, hier noch hinzuzufügen, dass sämtliche gegen 200° siedende Oele noch etwas chlorhaltig sind. Eine Analyse von dem zwischen $192-200^\circ$ siedenden Produkte ergab 0.85 pCt. Chlor.

Weiter ist noch erwähnenswerth, dass die von $200-207^\circ$ siedende Säure, über Chlorcalcium gestellt, nach längerer Zeit in den krystallinischen Zustand übergeht. Die Krystalle sind kurz, dick, vollkommen durchsichtig, oft sehr flächenreich und messbar; ihr Schmelzpunkt liegt gegen 105° .

Leider steht mir augenblicklich von diesem reinen Material zu wenig zur Verfügung, um sämtliche Analysen zu wiederholen und dadurch die Formel dieser Verbindung endgültig festzustellen; ich bin aber damit beschäftigt, dasselbe in grösserem Maassstabe zu schaffen und werde später nicht verfehlen, die weiter gewonnenen analytischen Belege zu veröffentlichen.

Merkwürdiger Weise lieferten 0.08 g eines Baryumsalzes, das aus einigen Krystallen dargestellt worden war, nur 30.5 pCt. Baryum.

Wenngleich dieser Analyse wenig Bedeutung beigelegt werden kann, weil zu derselben zu wenig Substanz verwendet wurde, so sei dennoch darauf hingewiesen, dass dieser Baryumprocentgehalt des Salzes auf die Acetonaloxyisobuttersäure:



hindeutet. Das Baryumsalz dieser Säure verlangt:

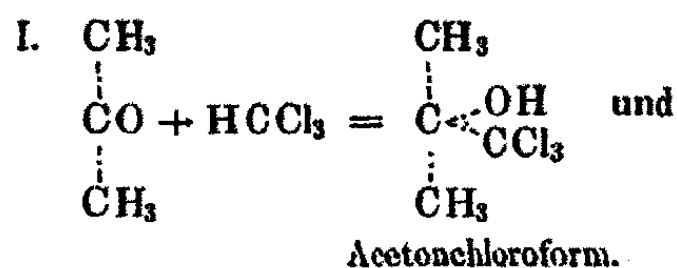
29.8 Ba, 36.6 C und 5.6 pCt. H.

Das Nitril dieser Säure, das Diacetonecyanhydrin, wurde bereits von Urech¹⁾ dargestellt, die Säure selbst aber, die er mit dem Namen Diacetonsäure belegt, konnte damals nicht erhalten werden.

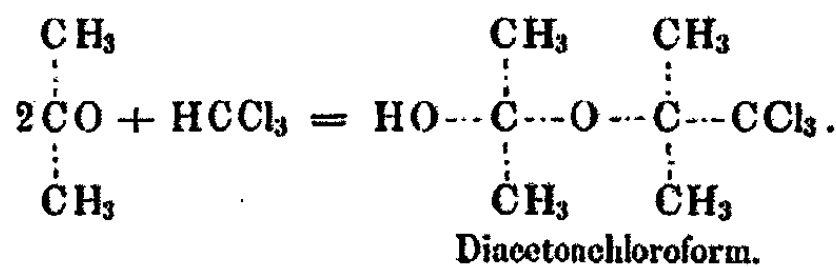
Dass das von mir beschriebene Nebenprodukt, das man bei der Acetonchloroformdarstellung gewinnt, eine der angedeuteten Aethersäuren repräsentirt, dafür sprechen nicht nur die Analysen der Salze, sondern auch die Zerlegung der Säure durch Wasser in die Acetonsäure. Aus diesem Grunde dürfte es jetzt schon am Platze sein, auf die Entstehung desselben hinzuweisen.

Wie Urech Aceton und Blausäure durch den Einfluss von Salzsäure in Acetonecyanhydrin und Diacetonecyanhydrin überzuführen vermag und aus diesen Additionsprodukten durch Wasserzufuhr Acetonsäure und Diacetonsäure (die aber sofort in Aceton und Acetonsäure zerfällt) erhält, so vereinigt sich Aceton und Chloroform in Gegenwart fester Alkalien zu Acetonchloroform und sehr wahrscheinlich auch zu dem bis jetzt noch nicht im freien Zustande bekannten Diacetonechloroform. Beide Körper werden dann durch weitere Einwirkung der Aetzalkalien, und zwar das Acetonchloroform nur theilweise, das Diacetonechloroform dagegen, weil es sich bis jetzt nicht auffinden liess, gänzlich in die Alkalisalze der entsprechenden Säuren umgewandelt, auf die dann schliesslich noch das feste Alkali einen condensirenden Einfluss ausübt.

Das Entstehen von acetonaloxysobuttersaurem Kalium wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

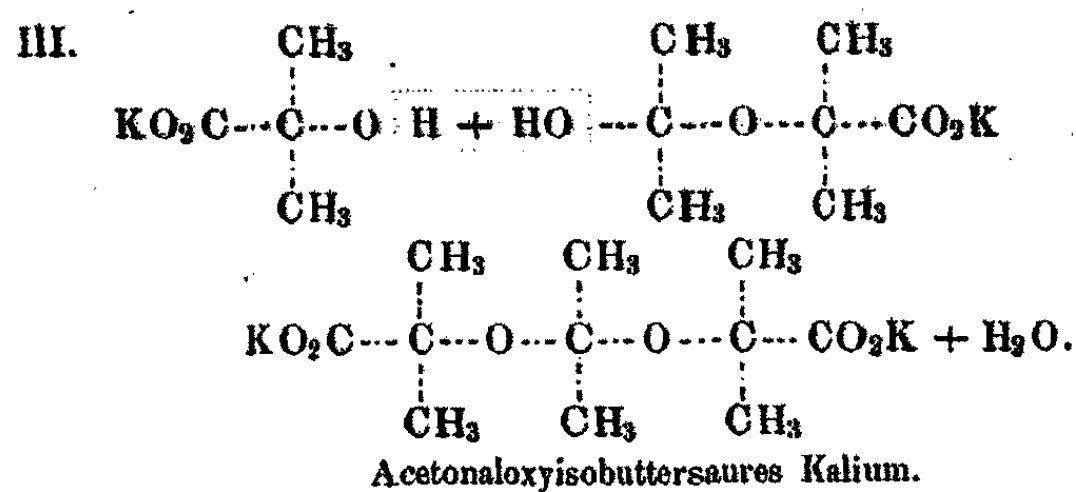
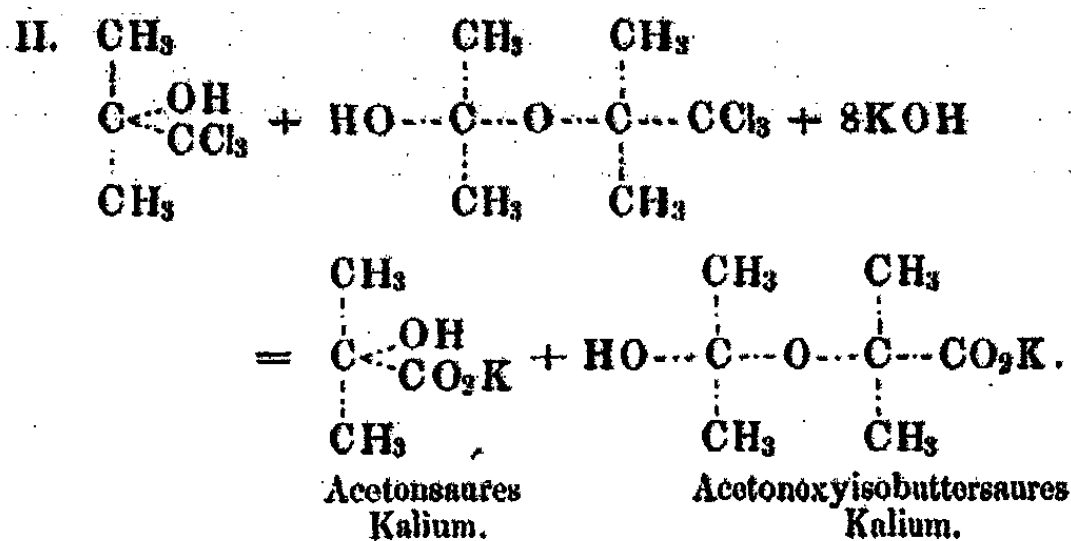


Acetonchloroform.



Diacetonechloroform.

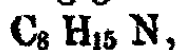
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 259—264.



448. A. W. Hofmann: Zur Geschichte des Conydrins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DIV.]

Als ich vor etwa 18 Monaten der Gesellschaft einige Versuche über das Coniin mittheilte¹⁾, aus denen hervorging, dass diese Base nicht, wie man bisher allgemein geglaubt hatte, durch die Formel



sondern durch



ausgedrückt werde, bemerkte ich bereits, dass nunmehr, im Hinblick auf dieses Ergebniss, auch das Conydrin eine neue Untersuchung erheische.

Bekanntlich hat Wertheim²⁾ in der Schierlingpflanze neben dem Coniin eine krystallisirte, sauerstoffhaltige, flüchtige Base entdeckt, für welche er die Formel



¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 705.

²⁾ Wertheim, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 75.

aufgestellt hat, ein Ausdruck, welcher diesen Körper als eine Art Hydrat des Coniins mit 15 Atomen Wasserstoff erscheinen liess, daher denn auch der für denselben gewählte Name Conydrin.

In der That hat auch Wertheim im Sinne dieser Auffassung das Conydrin der Einwirkung wasserentziehender Mittel unterworfen, — er liess Phosphorsäureanhydrid bei 100° in einer Wasserstoffatmosphäre auf dasselbe einwirken, — und in dieser Reaction eine Base erhalten, welche er durch das Studium der physikalischen und physiologischen Eigenschaften sowohl als durch die Analyse des salzsauren Salzes mit dem direct aus der Schierlingspflanze dargestellten Coniin identificirt zu haben meint.

Angesichts des für das letztere, wie ich glaube, unzweifelhaft festgestellten höheren Wasserstoffgehaltes nahm nun, wie ich auch bereits in einer Note zu der citirten Abhandlung¹⁾ angedeutet habe, die hier zu lösende Frage folgende Form an:

Entweder die von Wertheim für das Conydrin angenommene Formel ist die richtige, oder dieser Körper enthält, so wie das Coniin, 2 Atome Wasserstoff mehr als man bisher angenommen hatte, so dass also die von Wertheim beobachtete Reaction nach der Gleichung



verlaufen wäre?

Oder aber die bisher angenommene Formel des Conydrins hätte ihre Richtigkeit und die durch Phosphorsäureanhydrid gebildete Base wäre verschieden von der direct aus dem Schierling erhaltenen und besässe wirklich die Zusammensetzung, welche man dem Coniin so lange zugeschrieben hat; die Reaction wäre dann gerade wie es Wertheim angenommen hat, verlaufen, nämlich nach der Gleichung



Oder endlich die Conydrinformel wäre richtig und gleichwohl das in der Reaction gebildete Coniin, das gewöhnliche mit 17 Atomen Wasserstoff: dies würde dann nur in verwickelter Reactionen unter gleichzeitiger Bildung anderweitiger Producte haben entstehen können.

Ich würde nicht im Stande gewesen sein, die Lösung dieser Frage auch nur zu versuchen, wenn ich nicht durch die Güte des Hrn. Dr. Wilh. Merck in Darmstadt mit einer sehr schönen Probe von Conydrin ausgestattet worden wäre, für die ich ihm meinen besten Dank ausspreche. Das in dem Laboratorium der Merck'schen Fabrik dargestellte Conydrin hatte alle Charaktere eines chemisch reinen Körpers und konnte alsbald für die Zwecke des Versuches Verwendung finden. Der sorgfältigen Beschreibung, welche Wertheim von den Eigenschaften des Conydrins gegeben hat, habe ich nur noch hinzuzufügen,

¹⁾ Hofmann, diese Berichte IV, 711.

dass diese Base ein gut krystallisirtes, aber zerfliessliches salzsaures Salz bildet und dass sie, mit Benzoylchlorid behandelt, ein aus Alcohol krystallisirbares Benzoylderivat liefert, welches bei 132° schmilzt. Der Schmelzpunkt des Merck'schen Conydrins wurde bei 120° beobachtet; der Siedepunkt liegt bei 226° .

Wertheim hat die Zusammensetzung des Conydrins durch die Analyse des Platindoppelsalzes festgestellt. Im Folgenden sind die Ergebnisse seiner Analyse mit den Werthen der beiden Formeln, welche hier in Betracht kommen, verglichen:

	$C_8H_{17}NO$	$C_8H_{19}NO$	Versuch
Kohlenstoff . .	28.06	27.35	27.67
Wasserstoff . .	5.19	5.96	5.31
Stickstoff . .	4.01	3.99	4.55
Platin	28.22	28.06	28.00.

Es lässt sich nicht verkennen, dass die Analyse besser mit der von Wertheim gewählten Formel als mit derjenigen übereinstimmt, welche man im Hinblick auf die neue Coniinformel geneigt sein könnte, für das Conydrin anzunehmen.

Ungleich entscheidendere Ergebnisse aber mussten bei der Analyse des Conydrins selber, welche bisher nicht ausgeführt worden ist, gewonnen werden. Für diese Analyse war das aus der Fabrik stammende Product nochmals aus Wasser umkrystallisirt worden. Die Zahlen, welche man erhielt, bestätigen in unzweideutiger Weise die Wertheim'sche Formel, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	$C_8H_{17}NO$	$C_8H_{19}NO$	Versuch		
			I.	II.	III.
Kohlenstoff	67.13	66.20	66.71	66.75	66.47
Wasserstoff	11.88	13.10	11.88	11.88	11.92;

Es sind zumal die Wasserstoffbestimmungen, welche hier als entscheidend gelten müssen. Die Formel



erscheint demnach als endgültig festgestellter Ausdruck für die Zusammensetzung des Conydrins.

Es blieb nunmehr noch übrig, den Wertheim'schen Versuch der Entwässerung des Conydrins zu wiederholen. Derselbe wurde genau nach dem von ihm angegebenen Verfahren mittelst Phosphorsäureanhydrid ausgeführt. Die Spaltung lässt sich indessen bequemer durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure bewerkstelligen. Es entsteht auf diese Weise in der That ein flüchtiges Oel von stark basischen Eigenschaften, welches täuschend den Geruch des Coniins besitzt.

Bei näherer Untersuchung zeigt es sich jedoch, dass dieses Oel weit davon entfernt ist, ein einheitlicher Körper zu sein. Um dasselbe in seine näheren Bestandtheile zu spalten, bedarf es einer grösseren Menge Conydrins, als mir im Augenblick zur Verfügung steht, und ich will daher für heute nur noch bemerken, dass das aus dem Conydrin erzeugte basische Oel, trotz seiner Aehnlichkeit mit dem Coniin ($C_8H_{17}N$), verschiedene Körper enthält, welche von der Schiralingbase verschieden sind. Ich hoffe auf diese Körper in der Kürze zurückkommen zu können.

449. A. Weber: Ueber Chlorcalcium.

(Eingegangen am 1. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Angaben über das Verhalten des gewässerten Chlorcalciums bei etwa $180 - 200^\circ$ stimmen nur wenig überein.

Mitscherlich theilt mit, dass die sechsfach gewässerte Verbindung $CaCl_2 + 6H_2O$ gegen 200° vier Wassermoleküle entlasse und dabei in eine weisse poröse Masse, die Verbindung $CaCl_2 + 2H_2O$ übergehe, dagegen soll nach Legrand eine bei 179.4° kochende, wässerige Lösung des Chlorcalciums schon weniger wie zwei Moleküle Wasser aufweisen.

Es hatte Interesse den eigentlichen Sachverhalt genau festzustellen und lasse ich ohne weiteres das Ergebniss einiger Versuche folgen.

Reines gewässertes Chlorcalcium (ungefähr $CaCl_2 + 6H_2O$) wurde zunächst jeweilen auf $180 - 200^\circ$ erhitzt, wobei eine weisse, poröse Masse entstand. Derartige Präparate habe ich mehrere dargestellt. Sie wurden gewogen, dann immer noch eine Stunde auf $180 - 200^\circ$ erhitzt, wieder gewogen, schliesslich vorsichtig geschmolzen und neuerdings gewogen.

a) 3.708 g getrocknetes Chlorcalcium entliessen beim zweiten Trocknen 0.001 g, hierauf beim Schmelzen 0.006 g.

b) 6.267 g anderes Präparat verloren 0.0008 g, dann 0.0075 g.

c) 6.308 g eines dritten Präparats entliessen 0.003 g, hierauf 0.008 g.

d) 5.805 g büssten ein 0.002, weiter 0.014 g.

Das getrocknete Chlorcalcium verlor hiernach beim Niederschmelzen in Procenten an Gewicht:

a) 0.16, b) 0.13, c) 0.12, d) 0.24.

Auch die direkte Analyse des getrockneten Chlorcalciums bestätigte, dass dasselbe so gut wie kein Wasser enthält.

	Gefunden	Berechnet
Calcium . . .	35.99	36.03 pCt.
Chlor . . .	63.51	63.95 »

Das Chlorcalcium lässt sich bekanntlich nicht entwässern, ohne dass etwas Chlorwasserstoff entweicht, daher reagirt der Rückstand, welcher wohl ein Oxychlorid enthalten muss, deutlich alkalisch.

Wie sich übrigens fand, zeigt schon das getrocknete Chlorcalcium alkalische Reaction, allerdings das geschmolzen gewesene Salz in weit höherem Grade.

Zweifelloos wirkt das zu allerletzt austretende Wasser am stärksten zersetzend.

Ich habe die Alkalesceuz in ein Paar Fällen durch Titiren ermittelt, will sie übrigens der Einfachheit halber ohne weiteres auf Calciumoxyd beziehen. Zwei verschiedene Präparate enthielten a) getrocknet, b) nach dem Schmelzen Procent Calciumoxyd

a) 0.049	0.044,
b) 0.227	0.378.

Meine Versuche zeigen, dass gewässertes Chlorcalcium schon gegen 200° so gut wie vollständig in wasserfreies Salz übergeht. Das letztere bildet eine poröse und daher als Trocknungsmittel vorzüglich geeignete Masse, welche eine ausgedehnte Anwendung finden, beziehungsweise in vielen Fällen einerseits dem käuflichen granulirten (nicht selten ziemlich stark wasserhaltigen) anderseits dem compacten sogenannten geschmolzenen Chlorcalcium vorzuziehen sein dürfte.

Chlorcalcium bindet bekanntlich in grosser Menge Ammoniak. Diese Verbindung ist im hiesigen Universitäts-Laboratorium mehrfach mit Vortheil benutzt worden, um aus Phenolen Amine zu erhalten, verdient daher einiges Interesse.

Ihre Beständigkeit ist nur gering. Das Chlorcalcium-Ammoniak verliert in wässriger Lösung schon beim Durchleiten von Luft und sogar beim längern Stehen über Schwefelsäure alles Ammoniak.

Haltbarer ist das Chlorcalcium-Ammoniak im trockenen Zustande. Doch entlässt es im Wasserbade, ferner im trockenen Luftstrome, auch über Schwefelsäure den grössern Theil seines Ammoniaks. Bestimmte Verbindungen habe ich nicht erhalten können.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

450. J. Bredt: Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. September.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde die Methyläpfelsäure beschrieben, welche bei Oxydation der Isovaleriansäure mit Salpetersäure vorwiegend entsteht. Ich machte bereits dort die Annahme, diese Säure sei identisch mit der von Demarcay²⁾ und Morris³⁾ aus Acetylessigäther und Blausäure dargestellten Methyloxybernsteinsäure. Ein näherer Vergleich der auf beiderlei Art dargestellten Säuren hat diese Voraussetzung bestätigt.

Zur Darstellung der Methyloxybernsteinsäure aus Acetylessigäther benutzte ich eine Methode, welche in letzterer Zeit wiederholt angewandt wurde, um Blausäure in Keton- und Aldehydgruppen einzuführen⁴⁾.

Acetylessigäther, mit dem mehrfachen Volum Aether verdünnt, wurde mit der berechneten Menge Cyankalium versetzt und die zur Zersetzung desselben nöthige Menge concentrirter Salzsäure hinzugefügt. Nach 14 tägigem Stehen in einer verkorkten Flasche wurde die ätherische Lösung vom Chlorkalium abgehoben. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein gelber Syrup, welcher mit concentrirter Salzsäure gekocht wurde, um das entstandene Cyanid in die Carboxylverbindung zu verwandeln. Die überschüssige Salzsäure wurde auf dem Wasserbade verjagt und die zurückbleibende Masse, aus welcher sich Chlorammonium in reichlicher Menge abschied, wiederholt mit Aether extrahirt. Die Methyloxybernsteinsäure hinterblieb nach Verdunsten des Aethers als eine gelbe, syrupförmige Masse. Die Ausbeute nach dieser Methode ist keine günstige, doch genügte die Menge der erhaltenen Säure vollkommen zu dem beabsichtigten Vergleich mit der früher von mir erhaltenen Säure. Das Kalksalz lässt sich in derselben Weise abscheiden, wie es aus dem Oxydationsprodukt der Isovaleriansäure erhalten wurde. Beim Kochen der neutralisirten Lösung fällt es als unlösliches Pulver aus. Die Analyse ergab ebenfalls übereinstimmende Zahlen.

0.1781 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° 0.0236 g Wasser und hinterliessen 0.1126 g CaSO_4 .

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1782.

²⁾ Compt. rend. 82, 1337.

³⁾ Chem. Soc. Journ. 1880, 6.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 1316.

	Berechnet für $C_5H_9O_5Ca + 1\frac{1}{2}aq$	Gefunden	Gefunden für das aus Isovaleriansäure erhaltene Salz
Ca	18.77	18.6	18.84 pCt.
$1\frac{1}{2}H_2O$	12.70	13.2	13.29 „

Morris, welcher in seiner Arbeit dieses Kalksalz kurz erwähnt, behauptet, dasselbe bilde unter dem Exsiccator getrocknet eine zerfliessliche Masse. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum, da die Lösung des Salzes, welche man beim Neutralisiren der Säure erhält, auch unter gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen die unlösliche Modifikation abscheidet. Die freie Säure, welche aus dem Kalksalz dargestellt wurde, zeigte den übereinstimmenden Schmelzpunkt von 106° und hatte alle Eigenschaften der aus Isovaleriansäure erhaltenen Methyläpfelsäure. Das Baryumsalz zersetzt sich nicht beim Kochen seiner wässerigen Lösung. Die Angabe von Morris gegenüber derjenigen von Demarcay in Betreff dieses Salzes wird hierdurch bestätigt. Es bleibt nach dieser vergleichenden Untersuchung wohl kein Zweifel über die Identität der auf beiderlei Art dargestellten Methyläpfelsäuren.

Salpetersäure wirkt nicht allein oxydirend auf Isovaleriansäure ein, sondern theilweise auch nitrirend. Ich erwähnte bereits in der ersten Mittheilung, dass eine Nitrosäure und ein indifferent, stickstoffhaltiger Körper erhalten wurden. Das Silbersalz der Nitrosäure ergab bei der Analyse Zahlen, welche für eine Nitrovaleriansäure passen. Die Elementaranalyse der freien Säure, sowie des Silbersalzes wurden bereits von Dessaignes¹⁾ ausgeführt. Dessaignes lässt es unbestimmt, ob diese Säure eine Nitrovaleriansäure oder Nitroangelikasäure sei. Um hierüber zu entscheiden und in Betreff der Constitution der Nitrosäure Aufklärung zu erhalten, habe ich grössere Mengen derselben dargestellt, was bei der ausserordentlichen Krystallisationsfähigkeit des Körpers keine Schwierigkeiten bietet.

Wird Isovaleriansäure in der früher von mir beschriebenen Weise mit Salpetersäure behandelt und die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen möglichst entfernt, so krystallisirt in der zurückbleibenden syrupförmigen Masse bei längerem Stehen die Nitrosäure in grossen Blättern aus. Vermittelst der Saugpumpe wird dieselbe isolirt und aus den Mutterlaugen die Methyläpfelsäure als unlösliches Kalksalz abgeschieden. Aus dem Filtrat wird der Kalk mit Oxalsäure genau gefällt; nach dem Eindampfen scheidet sich dann eine weitere Krystallisation der Nitrosäure aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser kann man dieselbe rein erhalten.

¹⁾ Compt. rend. 33, 164 und Ann. Chem. Pharm. 79, 374.

Die krystallographische Bestimmung, welche ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Fock verdanke, ergab folgende Werthe:

Monosymmetrisch.

Axenverhältniss: 1.8346 : 1 : 1.7442

$\beta = 87^\circ 28'$.

Glänzende Krystalle, tafelförmig nach $\infty P \propto (100)$ und meist nach der Vertikalaxe verlängert. Formen: $\infty P \propto (100)$, $\infty P (110)$, $P \propto (011)$, $\infty P (001)$

110 : $\bar{1}\bar{1}0$	122° 46'	
011 : $0\bar{1}1$	120° 18'	
001 : 100	87° 28'	
001 : 110	88° 50'	89° 2'
011 : 100	88° 36'	88° 44'
011 : 110	39° 31'	39° 28'
011 : $\bar{1}10$	41° 28'	41° 20'

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthopinakoid (100).

Durch Reduktion mit Zinn- und Salzsäure wird der vermöge seiner Krystallisationsfähigkeit so ausgezeichnete Körper glatt in die entsprechende Amidosäure verwandelt. Dadurch ist entschieden, dass wir es mit einer Nitrosäure zu thun haben, nicht aber mit einer Verbindung, welche analog dem Salpetrigsäureäther constituirt ist.

In Anbetracht der Stellung, welche von den Halogenen bei direkter Einführung in die gesättigten Fettsäuren besetzt wird, stand zu erwarten, dass die Nitrogruppe neben die Carboxylgruppe getreten sei. Dem entgegen sprachen die bisherigen Beobachtungen¹⁾, nach welchen derartige α -Nitrosäuren sehr unbeständige Körper sein müssen.

Die Untersuchung des Reduktionsproduktes der Nitrovaleriansäure hat ergeben, dass die Nitrogruppe an das tertiäre Kohlenstoffatom und zur Carboxylgruppe in die β -Stellung getreten ist.

Die β -Amidoisovaleriansäure wurde bereits früher von Heintz²⁾ durch Oxydation des schwefelsauren Diacetonamins mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten und in ausführlichster Weise charakterisirt. Die Angaben von Heintz passen vollkommen auf die Eigenschaften der von mir erhaltenen Säure sowie ihrer Salze.

Nach beendigter Reduktion wird das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Es hinterbleibt das salzsaure Salz der Amidosäure, welches aus alkoholischer Lösung, nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure durch Aether in Gestalt feiner, langer Nadeln

¹⁾ Vergl. Lewkowitsch: Journ. f. prakt. Chemie (2), 20, S. 169.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, S. 42.

abgeschieden wird. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Zahlen:

0.2847 g Substanz verloren bei 100° getrocknet 0.0300 g und ergaben 0.2374 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_5H_{11}NO_2Cl + H_2O$	Gefunden	Von Heintz wurde gefunden
Cl 20.70	20.63	20.48 pCt.
1 aq 10.50	10.53	10.62 »

Zur Darstellung der freien Säure wurde das salzsaure Salz mit Silberoxyd erwärmt und die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit. Das Filtrat wurde eingedampft und die zurückbleibende Säure gut getrocknet in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt. Sie bildete alsdann ein krystallinisches Pulver, welches wasserfrei war. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

Aus 0.1508 g Substanz wurden 16 ccm Stickstoff erhalten bei 21° und 738 mm Barometerstand.

Ber. f. $C_5H_{11}NO_2$	Gefunden	Von Heintz gefunden
11.96	11.74	11.90 pCt.

Der Schmelzpunkt der Säure ist nur annähernd zu ermitteln, da dieselbe sublimirt, bevor sie geschmolzen ist. Erhitzt man schnell auf 215°, so schmilzt die Säure unter geringer Gelbfärbung.

Das Kupfersalz wurde durch längeres Kochen einer concentrirten Lösung der Säure mit gepulvertem Kupferoxyd erhalten. Lässt man die tiefblaue Lösung unter dem Exsiccator verdunsten, so scheiden sich grosse und sehr gut ausgebildete Krystalle aus. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

0.1894 g Substanz verloren bei 130° 0.0204 g Wasser und hinterliessen gegläht 0.0454 g Kupferoxyd.

Ber. f. $C_{10}H_{20}N_2O_4Cu + 2aq$	Gefunden	Von Heintz gefunden
Cu 19.13	19.11	19.16 pCt.
2 aq 10.86	10.78	10.84 »

Die krystallographische Bestimmung, für deren Ausführung ich Hrn. Dr. Arzruni zu besonderem Danke verpflichtet bin, hat ergeben, dass die Krystalle vollkommen identisch sind mit den von Heintz erhaltenen, welche Hr. Dr. Lüdeke¹⁾ gemessen hat.²⁾

Hr. Dr. Arzruni beobachtete ausser den von Lüdeke angegebenen Formen: (001) (111) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) (100) und (101) noch ($\bar{1}01$); die Messung des Winkels $\bar{1}01:001$ stimmt mit der Rechnung gut überein;

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 53.

²⁾ Die Fehler, welche sich in den Angaben Lüdeke's finden, sind bereits in Groth's Zeitschrift für Krystallographie, IV, S. 263, richtig gestellt worden.

auch die Spaltbarkeit parallel (001) wurde beobachtet, sowie die diagonale Auslöschung auf dieser Fläche bestätigt.

Die Messung hat ergeben:

		Lüdecke berechnet
001 : 100	86° 35'	86° 36'
001 : 101	60° 7'	60° 13'
100 : 101	26° 36'	26° 26'
001 : 101	65° 12'	65° 16' } berechnet aus Lüdecke's Axenverhältniss
111 : 111	30° 1'	30° 0'
001 : 111	76° 35'	76° 40'
001 : 111	73° 35'	73° 20'

Es ist wiederholt und auf verschiedene Weise versucht worden, Nitrofettsäuren durch direktes Nitriren zu erhalten¹⁾. Bisher war solches nur in einem Falle unzweifelhaft gelungen, nämlich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Camphersäure. Dahingegen war es noch nicht möglich, die Constitution der hierdurch entstandenen Dinitrocapronsäure mit Sicherheit festzustellen²⁾. Nachdem nun der Beweis vorliegt, dass die Nitroisovaleriansäure eine wahre Nitrosäure ist und die Constitution derselben feststeht, glaube ich, dass auch andere Nitrokörper in der Fettreihe auf demselben Wege zu erhalten sind. Es werden sich in dieser Beziehung die Fettkörper den Verbindungen aus der Benzolreihe voraussichtlich umsomehr nähern, je mehr Kohlenstoffatome im Molekül vorhanden sind, welche mit drei anderen Kohlenstoffatomen und einem Wasserstoffatom in sogenannter tertiärer Bindung stehen.

Neben Methyloxybernsteinsäure und Nitrovaleriansäure entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Isovaleriansäure ein indifferenten Körper, welcher mit den ersten Wasserdämpfen übergeht, wenn man das Reaktionsprodukt abdestillirt. Das Destillat wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand, welcher nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt, ist verschieden in Aussehen und Eigenschaften, je nachdem Isovaleriansäure, dargestellt aus Valerianwurzel oder aus Gährungsamylalkohol zur Anwendung kommen.

Valeriansäure aus Wurzel ergab eine feste, campherartige Masse, welche sich als identisch erwies mit dem von Meyer und Locher³⁾ dargestellten Dinitroisopropan. Der Schmelzpunkt wurde zu 50°, der

¹⁾ Vergl. Lewkowitsch, Journ. f. prakt. Chem. (2) 20, S. 169.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 231, Kullhem. — Ann. Chem. Pharm. 191, 144 und 155, Kachler.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 147.

Siedepunkt zu 187° (uncorrigirt) gefunden. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Aus 0,1620 g Substanz wurden erhalten 0,1598 g Kohlensäure und 0,0675 g Wasser.

0,1360 g Substanz ergaben 26,5 ccm Stickstoff bei 26° und 742 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_3H_5N_2O_4$	Gefunden
C	26,87	26,90 pCt.
H	4,48	4,63 »
N	20,90	21,05 »

Offenbar ist das Dinitroisopropan ein Zersetzungsprodukt der Nitroisovaleriansäure. Wird nämlich Isovaleriansäure mit einem sehr grossen Ueberschuss concentrirter Salpetersäure in angegebener Weise behandelt, so erhält man keine Krystallisation der Nitrosäure, dagegen eine vermehrte Ausbeute des indifferenten Körpers. Immerhin tritt derselbe bei dieser Reaktion nur in geringer Menge auf.

Nach meiner früheren Mittheilung ist das Resultat bei Einwirkung von Salpetersäure auf Isobuttersäure nur ein negatives. Wie ich nachträglich gefunden habe, wird hier Dinitroisopropan in grösserer Menge erhalten; 25 g Isobuttersäure ergaben nach 10tägigem Kochen 3 g Dinitropropan; ein Theil der Isobuttersäure war auch nach dieser Zeit unverändert geblieben.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden folgende Zahlen gefunden:

0,1565 g Substanz ergaben 30,2 ccm Stickstoff bei 24° und 747 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_3H_5N_2O_4$	Gefunden
N	20,90	21,1 pCt.

Auch durch Schmelzpunkt und Siedepunkt erwies sich der Körper als identisch mit dem vorerwähnten.

Eine ähnliche Reaction wie diese ist bereits früher bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone beobachtet worden.

Chancel¹⁾ erhielt aus Propion und Butyron mittelst Salpetersäure das Dinitroäthan, $CH_3CH(NO_2)_2$, und das normale Dinitropropan, $CH_3CH_2CH(NO_2)_2$, welche identisch sind mit den von ter Meer²⁾ dargestellten Dinitrocarburen.

Zunächst erschien es sehr auffallend, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf Isovaleriansäure, welche aus Gährungsamylalkohol dargestellt war, ein indifferenter Körper auftrat, der sich durchaus verschieden zeigte vom Dinitroisopropan, während doch dieselbe Nitro-

¹⁾ Compt. rend. 86 (1878), 1405.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 181, 1 und 19.

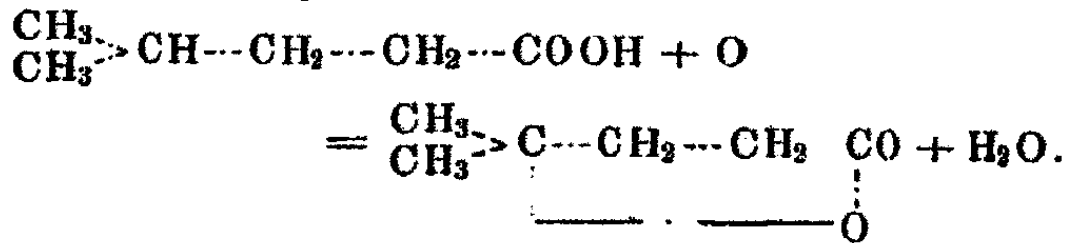
valeriansäure und dieselbe Methyläpfelsäure erhalten wurden, welche auch Valeriansäure aus Wurzel ergeben hatte. Bedenkt man jedoch, wie einige Beobachtungen ¹⁾ dafür sprechen, dass die Valeriansäure aus Amylalkohol ein Gemenge ist von Isopropylessigsäure und Aethylmethylessigsäure, so ist für diesen Fall anzunehmen, dass neben Dinitroisopropan auch das von Meyer²⁾ beschriebene sekundäre Dinitrobutan $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \rightarrow \text{C}(\text{NO}_2)_2$ gebildet werde.

Dass ein derartiges Gemenge vorliegt, dafür sprechen Eigenschaften und Zusammensetzung des erhaltenen Körpers. Dieselben liegen in der Mitte zwischen denjenigen der beiden homologen Dinitrocarbüre. Bei der Elementaranalyse wurden 28.61 pCt. Kohlenstoff erhalten, während Dinitropropan 26.87 pCt., Dinitrobutan 32.4 pCt. Kohlenstoff verlangt. Der Siedepunkt wurde zu 190—194°, der Schmelzpunkt zu 20—25° gefunden. Dinitrobutan ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Die campherartige Consistenz und der niedrige Schmelzpunkt des Dinitropropans machte es jedoch unmöglich, durch Abpressen die beiden Körper zu trennen. Zur fraktionirten Destillation reichte die mir zu Gebote stehende Menge nicht aus.

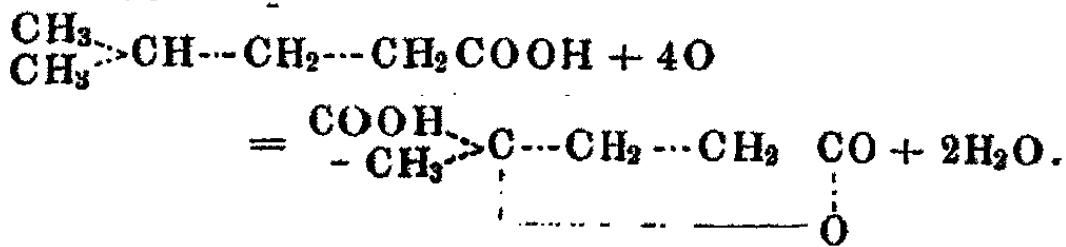
Dass aus der Aethylmethylelessigsäure keine Nitrosäure und keine Oxydicarbonsäure entstehen, entspricht dem analogen Verhalten der Isobuttersäure.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

I. Durch Oxydation der Isocaprone Säure mit übermangansaurem Kali entsteht das Isocaprolacton.



II. Bei Einwirkung von Salpetersäure auf das Lacton der Isocaprönsäure, sowie auf die Isocaprönsäure selbst erhält man das Lacton der Methoxyglutarsäure.



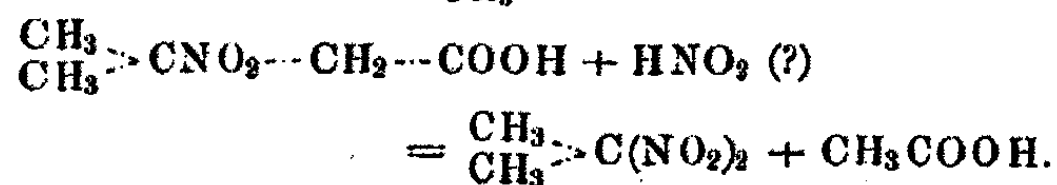
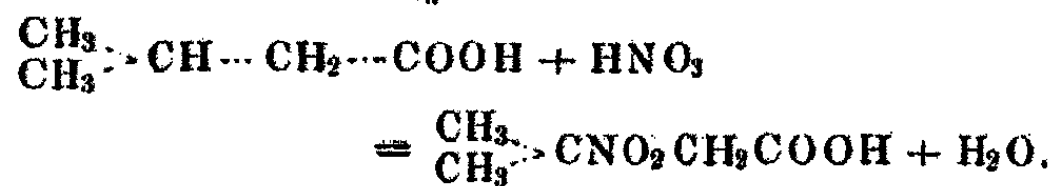
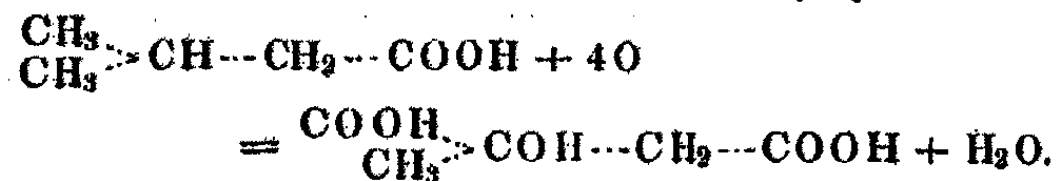
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 299. (Erlenmeyer und Hell.)

Ann. Chem. Pharm. 200, 271. (v. Miller.)

Ann. Chem. Pharm. 204, 160. (Conrad und Bischoff.)

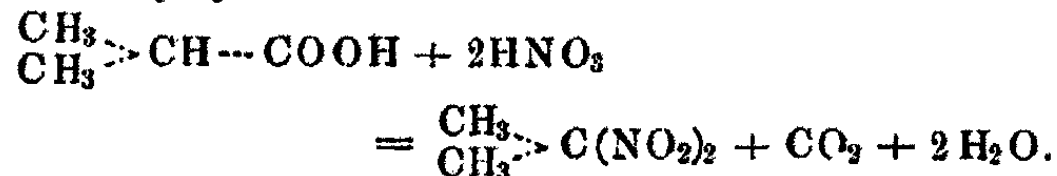
²⁾ Diese Berichte IX, 701.

III. Die Reaktion, welche Salpetersäure auf Isovaleriansäure (aus Wurzel) ausübt, verläuft nach drei Richtungen. Es entstehen Methylläpfelsäure, Nitrovaleriansäure und Dinitroisopropan.



Kommt Isovaleriansäure aus Gährungsamylalkohol zur Anwendung, so entsteht wahrscheinlich neben Dinitropropan secundäres Dinitrobutan $\text{CH}_3 \searrow \text{CH(NO}_2)_2$.

IV. Wird Isobuttersäure mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich Dinitroisopropan.



Crefeld, September 1882.

451. Moritz Traube: Ueber die Oxydation des Kohlenoxyds durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October.)

Baumann¹⁾ fand, dass Wasserstoffpalladium bei Anwesenheit von Sauerstoff Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt und erklärt diese Oxydation als eine Wirkung aktiver Sauerstoffatome, die durch Wasserstoffpalladium aus den Sauerstoffmolekülen abgespalten werden. Die Theorie des Vorgangs ist jedoch, wie ich gefunden habe, eine andere. Es gehen hier 2 chemische Processe nacheinander vor sich. Zunächst bildet Wasserstoffpalladium mit Sauerstoff und Wasser Wasserstoffhyper-

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 244.

oxyd, welches letztere dann unter Vermittelung von (wasserstofffreien) Palladiummolekülen das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt. Wasserstoffhyperoxyd oxydirt für sich allein Kohlenoxyd nicht, wohl aber bei Gegenwart von (wasserstofffreiem) Palladium. Wasserstoffpalladium verhält sich demnach gegen Kohlenoxyd genau in derselben Weise, wie (nach bereits früher von mir mitgetheilten Versuchen¹⁾ gegen Jodkalium.

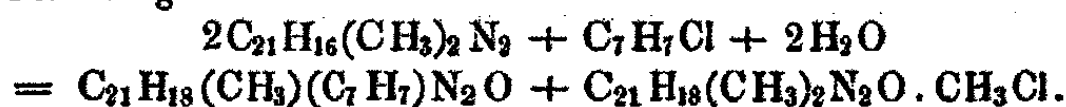
Breslau, 30. September 1882.

452. Ad. Claus: Zur Kenntniss des Amarins.

(Eingegangen am 10. Oktober.)

Dass bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Dimethylamarin in kochender Lösung nicht eine einfache Addition, wie man nach den Angaben Borodine's (Ann. Chem. Pharm. 110, 85) vermuthen sollte, erfolgt, habe ich schon in einer früheren, in Gemeinschaft mit Hrn. Elbs gemachten Mittheilung (diese Berichte XIII, 1418) erwähnt; von den beiden, bei der gedachten Reaktion neben Spuren von salzsaurem Dimethylamarin entstehenden Produkten ist nach unseren fortgesetzten Untersuchungen das eine eine sauerstoffhaltige Base von der empirischen Zusammensetzung $C_{29}H_{28}N_2O$, wir nennen sie ihrer Entstehung nach »Hydromethylbenzylamarin«; das andere ein sauerstoffhaltiges Chlorid von der Formel $C_{24}H_{27}N_2OCl$, »Hydrodimethylamarinmethylchlorid«.

Offenbar verläuft demnach die Reaktion unter Aufnahme von Wasser (aus dem Alkohol herrührend), und zwar derart, dass, indem 2 Moleküle Dimethylamarin, 1 Molekül Benzylchlorid und 2 Moleküle Wasser in Umsetzung treten, das eine Molekül Dimethylamarin eine seiner Methylgruppen gegen Benzyl austauscht unter gleichzeitiger Aufnahme von 1 Molekül Wasser, und dass das zweite Molekül Dimethylamarin, gleichfalls unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser, das in der ersten Phase der Reaktion gebildete Chlormethyl addirt, entsprechend der Gleichung:



Diese Reaktion steht also, abgesehen von der gleichzeitigen Aufnahme des Wassers, parallel der Einwirkung von Amylbromid auf Dimethylanilin, wie sie von Claus und Rautenberg (diese Berichte

¹⁾ Diese Berichte XV, 222.

XIV, 620) angegeben ist. — Nach etwa 12—14stündigem Kochen der Ingredienzien in einem offenen, mit Rückflusskühler versehenen Gefäss ist die Umsetzung beendet, und die Trennung der beiden Hauptprodukte geschieht, wie übrigens schon früher erwähnt, einfach dadurch, dass man die Reaktionsmasse zur Trockne bringt und den Rückstand mit kaltem Wasser behandelt. Das Hydromethylbenzylamarin bleibt dabei ungelöst, das Chlorid wird mit Leichtigkeit aufgelöst.

Das Hydromethylbenzylamarin, $C_{21}H_{18}(CH_3)(C_7H_7)N_2O$, wird durch Umkrystallisiren des in Wasser ungelöst gebliebenen Rückstandes aus Alkohol (die früher von uns angegebene Behandlung mit alkoholischer Kalilauge ist überflüssig) leicht rein in schönen, farblosen Krystallen erhalten, die constant bei $208^{\circ}C$. schmelzen; die Base ist in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, von Chloroform wird sie mit Leichtigkeit aufgenommen. Die Ausbeute beträgt etwa das halbe Gewicht des zur Reaktion angewandten Dimethylamarins. Die Analysen liessen finden:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	82.4	82.7	82.8 pCt.
H	6.6	7.2	6.6 »
N	7.1	6.9	6.6 »

Das Hydromethylbenzylamarin besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, doch lassen sich die Salze desselben krystallisirt erhalten, wenn man die Base mit Alkohol und verdünnten Säuren behandelt. Hr. Elbs hat bis jetzt das salzsaure Salz untersucht, welches in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen, die im Exsiccator in undurchsichtige Körner zerfallen, erhalten wird. Krystalle wie Körner schmelzen bei $102^{\circ}C$. unter Aufblähen (Abgabe von Wasser), erstarrten dann und schmelzen wieder bei $205^{\circ}C$. Durch Ammoniak fällt aus der Lösung des Salzes sofort die Base aus. Eine Chlorbestimmung des bei $105^{\circ}C$. getrockneten Salzes liess finden 7.6 pCt. Chlor, während die Formel $C_{21}H_{18}N_2O \cdot HCl$ 7.7 pCt. Chlor verlangt.

Mit Platinchlorid bildet das salzsaure Salz einen hellgelben Niederschlag, der in Wasser nur wenig, in Alkohol ziemlich leicht löslich ist; aus einer warmen, alkoholischen Lösung erhält man daher beim Erkalten derselben das Doppelsalz in orangegelben Nadeln, die bei $168^{\circ}C$. nach vorhergehender Abgabe von Wasser, ohne sichtbare Zersetzung schmelzen. — Nach unseren Bestimmungen enthält das Doppelsalz 2 Moleküle Krystallwasser; denn beim Trocknen auf $125^{\circ}C$. wurde gefunden ein Gewichtsverlust von 2.7 pCt. und 2.6 pCt. Wasser. Die Formel $(C_{21}H_{18}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ verlangt 2.8 pCt. Wasser. Der Plattingehalt der entwässerten Verbindung ergibt sich zu 15.4 pCt. und 15.3 pCt. Platin, berechnet 15.7 pCt. Platin.

Das Hydrodimethylamarinmethylechlorid, $C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O \cdot CH_3Cl$ bleibt beim Eindunsten der wässrigen Lösung als dickes, farbloses Oel zurück, das im Exsiccator zu einer krystallinischen Masse erstarrt. In Wasser und Chloroform ist diese fast in jedem Verhältniss löslich und wird auch von Alkohol leicht aufgenommen, in Aether dagegen ist sie unlöslich. Aus der Chloroformlösung erhält man beim Eindunsten krystallinische Krusten, aus der concentrirten, alkoholischen Lösung scheiden sich feine, weisse Nadeln aus, die unzersetzt bei $168^\circ C.$ schmelzen. Zwei Chlorbestimmungen liessen 8.9 pCt. und 9.3 pCt. Chlor finden, während die obige Formel 9.3 pCt. Chlor verlangt.

Die wässrige Lösung des Chlorids wird durch Ammoniak nicht verändert, Kalilauge dagegen scheidet schon in der Kälte die weiter unten zu beschreibende Base ab, welche auch durch Silberoxyd erhalten wird.

Die Ausbeute an reinem Chlorid beträgt etwa 85 pCt. der nach der obigen Gleichung sich theoretisch berechnenden Menge.

Das Hydrotrimethylamarin, $C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O$, aus dem Chlorid durch Kali abgeschieden, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol Aether und Chloroform leicht löslich. Aus der heissen, alkoholischen Lösung schiesst es in grossen, wasserhellen, diamantglänzenden Prismen an, die aber nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit bald ihren Glanz verlieren. Sie schmelzen bei $158^\circ C.$ zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	79.8	79.9	80.4 pCt.
H	6.9	6.8	7.2 „
N	8.2	7.9	7.8 „

Die Base besitzt ausgesprochenere basische Eigenschaften, als das Hydromethylbenzylamarin, und löst sich z. B. schon in verdünnter Essigsäure mit Leichtigkeit auf. Genauer untersucht haben wir bis jetzt nur das salzsaure Salz, welches man durch freiwilliges Verdunsten der schwach salzsauren Lösung in grossen, wasserhellen, optisch zweiachsigem Krystallen erhält. Es ist dieses von dem isomeren, oben beschriebenen Chlorid wesentlich verschieden, denn die Krystalle schmelzen bei $204^\circ C.$, sind in Wasser ziemlich schwer und in Chloroform fast gar nicht löslich, und werden auch durch Ammoniak unter Abscheidung der Base sofort zersetzt. Eine Chlorbestimmung des Salzes ergab 9.0 pCt. Chlor (berechnet 9.3 pCt. Chlor).

Auch das Platindoppelsalz des salzsauren Hydrotrimethylamarins ist von der entsprechenden Platindoppelverbindung des Hydrodimethylamarinmethylechlorids wesentlich verschieden.

Das salzsaure Hydrotrimethylamarinplatinchlorid bildet einen schönen, gelben Niederschlag, der in Wasser kann, in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und unter Aufblähen bei 195° C. schmilzt. Er enthält nach unseren Bestimmungen 2 Moleküle Wasser. Gefunden beim Trocknen auf 130° C. 2.8 pCt. Wasser, berechnet für die Formel $(C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ 3.09 pCt. Wasserstoff.

Das entwässerte Salz liess finden 17.7 pCt. Platin (berechnet 17.4 pCt. Platin).

Das Platindoppelsalz des Hydrodimethylamarinmethylchlorids bildet einen hochgelben Niederschlag, der in angesäuertem Wasser und in Alkohol leicht löslich ist und bei 244° C. ohne Aufblähen, überhaupt ohne wahrnehmbare Zersetzung schmilzt. Er enthält nur 1 Molekül Krystallwasser, gefunden 1.2 pCt. Wasser, berechnet 1.5 pCt. Wasser. Die Platinbestimmung der entwässerten Verbindung ergab 17.6 pCt. Platin, berechnet 17.4 pCt. Platin.

Bei den oben mitgetheilten Analysen des Hydrotrimethylamarins ist der Wasserstoffgehalt auffallender Weise in beiden Bestimmungen zu niedrig ausgefallen und es wäre darnach immerhin nicht unmöglich, dass die gegebene Erklärung für die Entstehung des Hydrodimethylamarinmethylchlorids insofern nicht ganz zutreffend wäre, als nicht das ganze Molekül Wasser, sondern blos Sauerstoff für die Bildung dieser Verbindung aufgenommen wäre. Ich behalte mir deshalb die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes vor und habe namentlich Versuche in Angriff nehmen lassen, ob es gelingt, dem Dimethylamarin direkt Wasser und Jodmethyl zu addiren. Erwähnen möchte ich noch, dass bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Dimethylamarin eine der oben beschriebenen analoge Reaktion zu erfolgen scheint, wenigstens wurden dabei zwei Produkte — ein in Wasser unlösliches und ein lösliches — erhalten, von denen das letztere eine Bromverbindung ist, aus der durch Kali eine Base abgeschieden wird, deren salzsaures Salz in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen salzsauren Hydrotrimethylamarin (Schmelzp. 203° C.) übereinstimmt. Auch diese Versuche werden fortgesetzt.

In Gemeinschaft mit Hrn. Lupp habe ich dann die Einwirkung von Halogenalkylen auf das schon früher beschriebene (diese Berichte XIII, 1420) Dibenzylamarin studirt. Wie nach dem Vorstehenden zu erwarten, wirkt Benzylchlorid auf diese Verbindung gar nicht ein, es werden höchstens nach tagelangem Kochen der alkoholischen Lösung dieser beiden Verbindungen geringe Mengen von salzsaurem Dibenzylamarin erhalten, offenbar in Folge einer spurenweisen Verseifung des Benzylchlorids.

Jodäthyl wirkt auf Dibenzylamarin, mag man bei Gegenwart von absolutem oder wässrigem Alkohol im offenen oder im geschlossenen Gefäss die Reaktion ausführen, immer nur so ein, dass (unter Bildung

von Aether) jodwasserstoffsäures Dibenzylamarin und ein Bijodid dieses Salzes entsteht. Auch beim Erhitzen von Dibenzylamarin und Jodäthyl allein, im geschlossenen Rohr, werden nur diese Verbindungen erhalten; und es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass das Dibenzylamarin — und wahrscheinlich ebenso alle zweifach alkylirten Amarine — einer einfachen Addition mit Halogenalkylen nicht mehr fähig ist.

Das jodwasserstoffsäure Dibenzylamarin krystallisirt aus alkoholischer oder Chloroform-Lösung in farblosen Tafeln, die bei 195° C. schmelzen und im Wasser kaum löslich sind. Die Analysen liessen 20.79 pCt. und 21.2 pCt. Jod finden, während die Formel $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HJ$ 20.95 pCt. Jod verlangt. Durch Ammoniak und Kali wird aus dem Salz das Dibenzylamarin (Schmp. 140° C.) ausgeschieden.

Das Bijodid, $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HJ.J_2$, krystallisirt aus Alkohol in goldglänzenden Nadeln, die sich durch ihre geringere Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln von dem einfachen jodwasserstoffsäuren Salz leicht trennen lassen. Die Jodbestimmung liess 43.8 pCt. Jod finden, während sich nach der obigen Formel 44.3 pCt. Jod berechnen. Auch aus dieser Verbindung wird durch Kali, wie durch Silberoxyd, reines Dibenzylamarin abgeschieden.

Wie nach den Untersuchungen von E. Fischer und H. Troschke (diese Berichte XIII, 711) aus Amarin durch Oxydation mit Chromsäure glatt Lophin erhalten werden kann, so liess sich a priori vermuthen, dass auf dem gleichen Wege aus den dialkylirten Amarinen die entsprechenden substituirten Lophine erhalten werden können. Nach den von Hrn. Lupp mit dem Dibenzylamarin ausgeführten Versuchen ist dies indessen nicht der Fall. Löst man Dibenzylamarin in Essigsäure auf und fügt Chromsäure hinzu, so entsteht ein gelber Niederschlag von chromsaurem Dibenzylamarin; dieser aber kann in Eisessiglösung auch nach Zusatz von neuen Mengen Chromsäure tagelang gekocht werden, ohne dass eine Oxydation erfolgt: Man erhält immer wieder unverändertes Dibenzylamarin. — Diese von vornherein auffallende Erscheinung dürfte, wie weiter unten noch ausführlicher gezeigt werden wird, ihre einfache Erklärung in dem Umstande finden, dass in den dialkylirten Amarinen eines der Wasserstoffatome, welche beim Uebergange des Amarins in Lophin durch Oxydation weggenommen werden, durch einen Alkylrest ersetzt ist.

Dieser grossen Beständigkeit des Dibenzylamarins Chromsäure gegenüber wird dasselbe verhältnissmässig leicht durch verdünnte Salpetersäure (1.13 spec. Gew.) oxydirt. Bei der Ausführung dieser Reaktion im geschlossenen Rohr werden neben Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure noch 2 schön krystallisirte gelbe

Verbindungen erhalten. Um die Frage zu entscheiden, ob die beiden ersteren Säuren nur von den substituierten Benzylresten herrührten, habe ich mit Hrn. Lupp die gleiche Einwirkung verdünnter Salpetersäure auch auf Amarin ausgeführt, und wir haben dabei gefunden, dass, wenn die beiden Säuren wohl auch in geringerer Menge in diesem Fall entstehen, doch auch hier nur die gleichen Produkte erhalten werden und dass, wenn man die Einwirkung der Salpetersäure bis zum Aeussersten treibt, schliesslich nur Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure erhalten werden. Diese Entstehung von nur Paranitrobenzoësäure als Nitrirungsprodukt ist jedenfalls der bekannten Thatsache gegenüber, dass beim Nitriren der Benzoësäure das Paranitroderivat nur in ganz untergeordneter Menge erhalten werden kann, interessant. Versuche, ob hierfür die Anwendung von verdünnter Salpetersäure im geschlossenen Rohre massgebend sei, haben zu absolut negativen Resultaten geführt. Erhitzt man nämlich Benzoësäure mit Salpetersäure von der oben angegebenen Concentration oder selbst mit Säure vom specifischen Gewicht 1.2 im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200° C., so tritt gar keine Nitrirung ein, während gerade bei dieser Temperatur die Bildung der Paranitrobenzoësäure aus Amarin erfolgt.

Was die oben erwähnten gelben Körper, die also als intermediäre Produkte zu betrachten sind, anbetrifft, so sind wir mit deren genauerer Untersuchung augenblicklich noch beschäftigt. Man erhält dieselben in vorwiegender Menge, wenn man das Erhitzen mit Salpetersäure nur 3—4 Stunden auf 180—200° C. ausdehnt, während, wenn man länger oder auf 250° C. erhitzt, nur Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure erhalten wird; und ebenso lassen sich auch die reinen gelben Verbindungen ganz in diese beiden Säuren überführen.

Die Reinigung dieser neuen Verbindungen haben wir in der Art ausgeführt, dass aus dem Reaktionsprodukt nach Entfernung der Salpetersäure durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung die Säuren entfernt wurden und durch fraktionirte Krystallisation des ungelösten Rückstandes aus Alkohol die beiden gelben Verbindungen getrennt wurden. Die hierbei zuerst auskrystallisirende Substanz bildet prachtvolle, intensiv gelb gefärbte, glänzende Nadeln oder Säulen, welche bei 142° C. konstant schmelzen. Die Verbindung zeigt in alkoholischer Lösung vollständig neutrale Reaktion, wird aber beim Kochen mit concentrirter Kali- oder Natronlauge von dieser mit intensiv rother Farbe gelöst und aus diesen Lösungen fällt durch verdünnte Säuren ein dicker, gallertiger, schwach röthlicher Niederschlag, der sich bei genauerer Untersuchung als ein Gemenge von Benzoësäure, Paranitrobenzoësäure und einer (Para?) Azobenzoësäure herausstellte.

Bei den Analysen ergaben die gelben Krystalle (Schmp. 142° C.) folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	64.2	63.5 pCt.
H	3.6	3.4 »
N	7.37	7.4 »

Aus diesen Zahlen berechnet sich etwa die Formel $C_{18}H_{17}N_3O_6$, welche verlangt: C = 64.0; H = 3.2; N = 8.0 pCt. Doch müssen wir uns die nähere Feststellung noch vorbehalten.

Aus dem Gemisch von Azobenzoësäure, Paranitrobenzoësäure und Benzoësäure wurden die beiden letzteren Säuren durch Ausschütteln mit Aether entfernt und es hinterblieb nun die Azobenzoësäure als ein fleischfarbig bis bräunlich gefärbtes Pulver, das sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w., sowie durch die Eigenschaft, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, Zersetzung zu erleiden, hinlänglich charakterisirt. In Natronlauge löst es sich mit braunrother Farbe auf und aus dem neutralen Natronsalz haben wir das Silbersalz dargestellt und dieses analysirt. Wir fanden C = 35.5; H = 2.0; N = 5.8 und Ag = 42.6, resp. 42.7 pCt. Diese Zahlen stimmen allordings mit azobenzoësaurem Silber, welches 34.7 pCt. Kohlenstoff, 1.6 pCt. Wasserstoff, 5.78 pCt. Stickstoff, 44.6 pCt. Silber verlangt, nicht ganz schauf überein; allein daran, dass unsere Säure wirklich Azobenzoësäure ist, kann kein Zweifel bestehen, da wir bei der Destillation des Kalksalzes mit Kalk Azophenylen erhielten, welches sowohl durch seinen Schmelzpunkt (171° C.), wie durch die charakteristischen Reduktionsprodukte (diese Berichte V, 367) in der unverkennbarsten Weise identificirt werden konnte.

Die bei den verschiedenen Reaktionen erhaltene Paranitrobenzoësäure wurde von der Benzoësäure durch Abdestilliren der letzteren mit Wasserdämpfen befreit und durch wiederholte Sublimation gereinigt. Sie zeigte nach unserm Thermometer den konstanten Schmelzpunkt 234° C. und ergab bei der Analyse 50.43 pCt. Kohlenstoff und 3.5 pCt. Wasserstoff (berechnet: 50.3 pCt. Kohlenstoff, 3.0 pCt. Wasserstoff). Das vierte, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Amarin entstehende Produkt krystallisirt aus heissem Alkohol in schwach gelb gefärbten, glänzenden Prismen, die bei 95° C. schmelzen. Sie sind in Alkohol und Aether leicht löslich, in kochendem Wasser und verdünnten Alkalien sind sie nur sehr wenig löslich, in concentrirter Natronlauge lösen sie sich beim Kochen ohne Farbenveränderung und beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich lange, fast farblose Nadeln aus, die den unveränderten Schmelzpunkt, 95° C., wieder zeigen. Weiteres über diese Verbindung hoffe ich in Bälde mittheilen zu können.

Die wesentlichen Resultate der im ersten Theil dieser Mittheilung beschriebenen Untersuchungen sind demnach kurz zusammengefasst die folgenden:

1. Beim Erhitzen mit Alkylhalogenverbindungen erleidet das Amarin immer derart Umsetzungen, dass zugleich Substitution eines Alkylrestes und Addition eines Halogenalkylmoleküles stattfindet, während gleichzeitig halogenwasserstoffsäures Amarin gebildet wird.

2. Diese substituirten Additionsprodukte werden nicht durch Ammoniak, wohl aber durch Kali unter Entziehung von Halogenwasserstoffsäure und unter Bildung von zweifach alkylirten, in Aether löslichen (tertiären?) Basen zersetzt; dieselben Basen entstehen auch durch Silberoxyd.

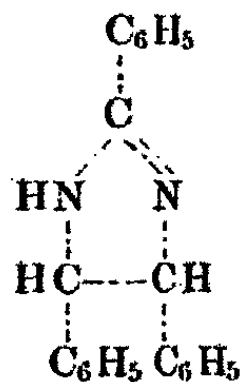
3. Die halogenwasserstoffsäuren Salze dieser Basen sind nicht identisch mit den ursprünglichen Additions-Produkten.

4. Die zweifach alkylirten Amarine sind nicht mehr im Stande, direkt Halogenalkylmoleküle zu addiren.

5. Die dialkylirten Amarine lassen sich nicht zu den entsprechenden Lophinen oxydiren.

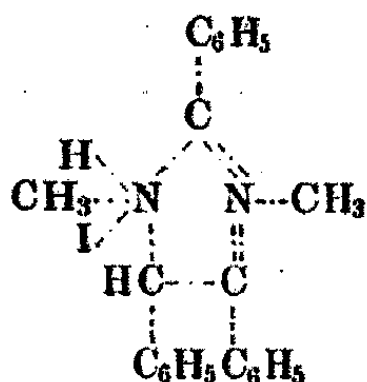
Diese Thatfachen sind nun mit der zuerst von E. Fischer (diese Berichte XIII, 711) aufgestellten Strukturformel des Amarins, welche man wohl als einen sehr wahrscheinlichen Ausdruck der heutigen Kenntnisse vom Amarin bezeichnen darf, nur so in Einklang zu bringen, dass man in ganz bestimmter Form die oben geschilderten Vorgänge auffasst.

Geht man nämlich von der folgenden Strukturformel des Amarins aus:

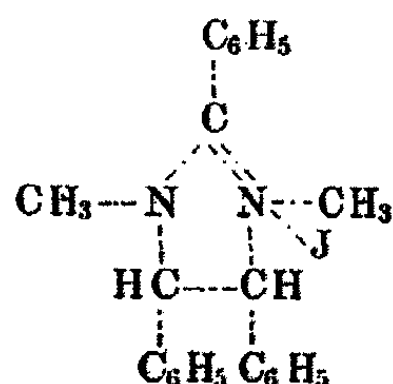


so muss man annehmen, dass die Einführung des als substituirte bezeichneten Alkylrestes so erfolgt, dass zunächst eine Addition von Halogenalkyl an das dreifach mit Kohlenstoff gebundene Stickstoffatom (in dem obigen Schema rechts geschrieben) erfolgt, dass nun durch ein zweites Amarinmolekül Halogenwasserstoff (Wasserstoff von der benachbarten CH-Gruppe) entzogen wird und dann die Addition eines zweiten Halogenalkylmoleküles an die (links geschriebene) Imid-

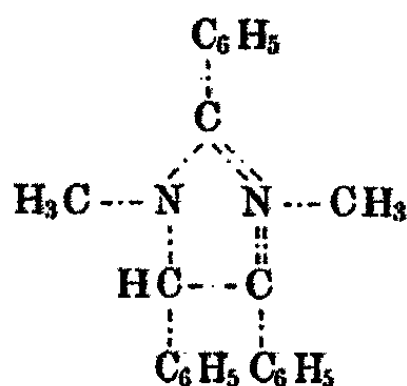
gruppe stattfindet. Die Formel des Methylamarinmethyljodides z. B. stellt sich demnach entsprechend dem folgenden Schema:



und wenn nun durch Kali Jodwasserstoff entzogen ist und die dabei gebildete Base (das Dimethylamarin) wieder in das jodwasserstoffsaurer Salz übergeführt wird, so findet die Salzbildung nicht wieder an derselben Stelle (an dem links stehenden Stickstoffatom), sondern an dem andern Stickstoffatom, welches schon fünfwerthig ist, so statt, dass eine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gelöst wird. Das jodwasserstoffsaurer Dimethylamarin entspräche darnach der Formel:

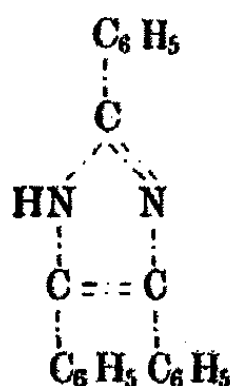


und aus dieser ist der Unterschied dieses Salzes mit der ersteren Verbindung direkt ersichtlich. — In dem Dimethylamarin von der Strukturformel:

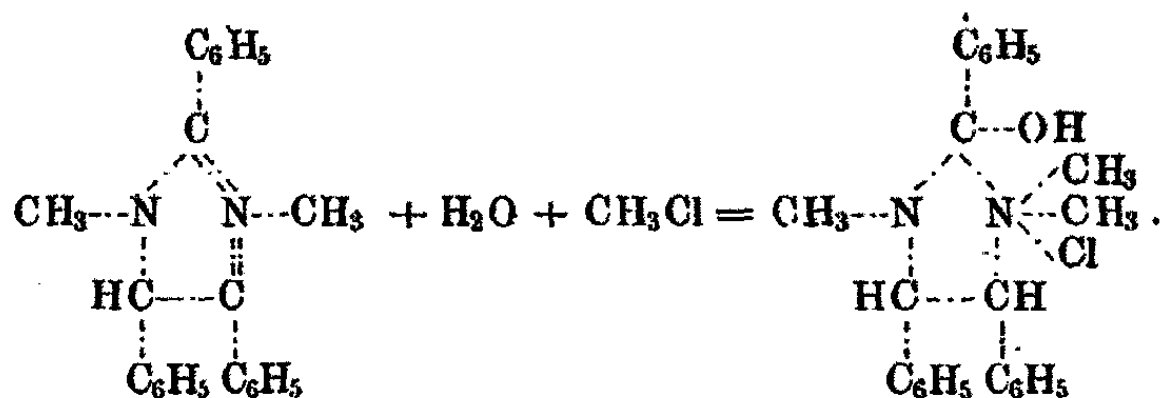


wäre darnach das eine (linksstehende) Stickstoffatom dreiwerthig, etwa wie im Methylphenylamin, das andere fünfwerthig, wie in den alkylirten Chinolinen, gebunden, und es würde sich aus Analogieschlüssen direkt ergeben, dass die Salzbildung an dem letzteren Stickstoffatom stattfindet, da bekanntlich die alkylirten Chinoline ausgesprochen basische Eigenschaften besitzen, während das Methyl-

diphenylamin kaum noch als Base betrachtet werden kann. — Mit dieser Formel würde nun weiter die Thatsache im Einklang stehen, dass das Dimethylamarin nicht mehr Jodalkyl zu addiren vermag, wie ja auch die substituirten Chinoline derartige Additionen nicht gestatten; und ebenso ist mit dieser Formel erklärt, warum aus dem Dimethylamarin durch Oxydation kein dimethylirtes Lophin entstehen kann, da ja nach der Lophinformel:



für dessen Entstehung aus dem Amarin zwei Wasserstoffatome wegoxydirt werden müssen, deren eines im Dimethylamarin durch Methyl ersetzt ist. — Auch die Thatsache, dass an die zweifach alkylirten Amarine erst nach Aufnahme von Wasser eine Addition von Halogenalkylen stattfindet, würde in der oben gegebenen Formel der dialkylirten Amarine ihre einfache Erklärung finden können, wenn man annimmt, dass die Wasseraufnahme unter Lösung der beiden doppelten Bindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff stattfindet, so dass an das eine Kohlenstoffatom Wasserstoff, an das andere die Hydroxylgruppe tritt, während das vorher fünfwerthige Stickstoffatom nun dreiwertig wird; dann würde dasselbe wieder der Addition von Halogenalkylen fähig sein:



Allerdings muss hierzu bemerkt werden, dass mit dieser letzten Auffassung der Umstand nicht in Einklang zu bringen ist, dass das salzsaure Salz der, aus dem Hydrodimethylamarinmethylechlorid abgeschiedenen, Base (Hydrotrimethylamarin) nicht mit dem Hydrodimethylamarinmethylechlorid identisch ist.

Wir sind soeben mit der genaueren Untersuchung der Oxydationsprodukte des Amarins sowohl, wie der der sauerstoffhaltigen Substitutionsprodukte (Hydromethylbenzylamarin etc.) beschäftigt und hoffen damit zu weiteren Aufschlüssen über die Natur dieser sauerstoffhaltigen Verbindungen geführt zu werden; natürlich sollen auch andere Halogenalkyle in die Reaktion eingeführt werden.

Freiburg i/B., Oktober 1882.

453. J. Kachler und F. V. Spitzer; Einwirkung von Salpetersäure auf Oxycampher aus β -Bibromcampher.

(Eingegangen am 13. Oktober.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ haben wir gezeigt, dass bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von β -Bibromcampher ein bei 258—260° C. siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ entsteht und sprachen zugleich die Ansicht aus, dass dasselbe ein bisher unbekannter Oxycampher sei.

Durch geeignete Reaktionen wollten wir weiterhin die Constitution dieser Verbindung klarzulegen suchen. Dieselbe besitzt saure Eigenschaften; durch entsprechende Behandlung mit Aetzbaryt erhält man eine krystallinische Verbindung $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ba$. — Wir haben unter anderem Salpetersäure und andere Oxydationsmittel auf den Körper $C_{10}H_{16}O_2$ einwirken lassen und wollten erst die gesammelten Resultate dieser Versuche veröffentlichen. In einer uns eben zugekommenen Abhandlung²⁾ theilt Swarts mit, dass er bei der Behandlung von Tribromcampher mit nascirendem Wasserstoff in alkalischer Lösung ein bei 258—260° siedendes Oel erhalten hat, welches wahrscheinlich mit dem von uns aus β -Bibromcampher dargestellten Körper $C_{10}H_{16}O_2$ identisch ist und mit Salpetersäure erhitzt, ein bei 175° schmelzendes Nitroderivat giebt. Dadurch sehen wir uns veranlasst, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ erhaltenen Resultate schon jetzt mitzutheilen. Werden gleiche Gewichtsmengen des Oeles und Wassers mit der vierfachen Menge gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure in einem mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenen Kolben erhitzt, so tritt heftige Reaktion ein. Nach längerem Stehen erfüllt sich die ausgekühlte Flüssigkeit mit farblosen, nadelförmigen Krystallen. Die saure Mutterlauge enthält Oxalsäure, die

¹⁾ Sitzungsbericht d. Kais. Acad. d. Wissensch. Wien II. Abth, Märzhof 1882; diese Berichte XV, 1343.

²⁾ Diese Berichte XV, 2135.

durch die Analyse des Kalksalzes nachgewiesen wurde. Die krystallinische Substanz ist schwer in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol löslich. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet sie leichte, wollige, farblose Nadeln, die bei $169-170^{\circ}\text{C}$. (uncorr.) schmelzen und nach der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ zusammengesetzt sind.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	56.34	56.44	56.75 pCt.
H	7.04	7.00	7.27 »
N	6.57	7.18	7.01 »

Nach diesen Ergebnissen könnte die Verbindung Nitrooxycampher sein; mit der näheren Untersuchung sind wir noch beschäftigt.

Wir wollen noch erwähnen, dass die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ durch Chromsäuremischung grösstentheils zu Essigsäure neben Kohlensäure oxydirt wird.

Wien, den 9. October 1882. Laborat. des Prof. A. Lieben.

454. J. J. Hummel und A. G. Perkin: Ueber einige neue Verbindungen des Hämateins und Brasileins.

(Eingegangen am 13. Oktober.)

Während wir mit der Bereitung einiger Präparate des Farbstoffes aus Campecheholz beschäftigt waren, fanden wir eine einfache Methode, wobei man Hämatin krystallinisch und in ziemlich grosser Menge erhalten kann, sodass wir bewogen waren, einige Eigenschaften dieses Farbstoffes zu untersuchen.

Um Hämatein rein und krystallinisch zu erhalten, löst man käufliches Campecheholz in etwas heissem Wasser und nach Abkühlung giebt man einen Ueberschuss von Ammoniak zu.

Die so erhaltende Lösung der Ammoniakverbindung des Hämatoxylics wird zunächst unter häufigem Umrühren an der Luft stehen gelassen, um sie in die entsprechende Verbindung des Hämateins umzuwandeln.

Diese Umwandlung findet aber schneller statt, wenn man einen Luftstrom einige Stunden durch die Lösung durchleitet.

Ein dunkel purpurrother Niederschlag der Ammoniakverbindung des Hämateins setzt sich langsam ab, welcher auf Filtrirpapier gesammelt und gut ausgepresst wird.

Zunächst werden etwa 40 g dieses Niederschlages in ein Liter heisses Wasser gelöst und 30—160 g Essigsäure (spec. Gewicht 1.04) zugegeben.

Hierauf wird die Lösung einige Zeit auf einem Wasserbad erwärmt (um das amorphe Hämatein so gut als möglich aufzulösen) und nach Abkühlung filtrirt, das auf dem Trichter zurückbleibende Hämatein wird mit heisser, verdünnter Essigsäure 3 oder 4 mal behandelt und die gesammten Filtrate auf dem Wasserbad eingedampft. Nach einiger Zeit setzen sich kleine Krystalle von Hämatein ab.

Um diese von den beigemengten Unreinigkeiten zu trennen, giebt man zunächst der kalten Lösung etwas Essigsäure zu, welche die meisten fremden Körper auflöst, während die Krystalle von Hämatein als fast unlöslich zurückbleiben.

Diese letzteren werden auf Filtrirpapier gesammelt, 3 oder 4 mal mit Essigsäure und zuletzt mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Hämatein, auf diese Weise dargestellt, bildet ganz kleine Krystalle, die einen prachtvollen, gelblich grünen Metallglanz besitzen.

Mit Hülfe eines Mikroskops sieht man sie (wenn man das Licht durchgehen lässt) als sehr dünne, röthlichbraune Tafeln. Mit einem Glasstab gerieben wandeln sie sich in ein rothbraunes Pulver um. Hämatein ist in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure sehr schwer löslich, dagegen wird es von Alkalien reichlich aufgenommen.

Ammoniak löst es mit einer schönen braunvioletten Farbe auf, während die Lösung in concentrirter Natronlauge eine schöne purpurne Farbe besitzt.

An der Luft wird die Farbe dieser alkalischen Lösungen nach und nach roth und zuletzt braun, da, wie es scheint, der Farbstoff sich zersetzt.

Zu bemerken ist, dass Hämatein sich in einer verdünnten Lösung von Natronlauge mit einer hellrothen Farbe auflöst, dagegen in einer concentrirten die Farbe bläulich purpurn wird.

Die Analysen gaben folgende Zahlen, welche mit der Formel $C_{16}H_{12}O_6$ übereinstimmen.

	Gefunden			Berechnet $C_{16}H_{12}O_6$
	I.	II.	III.	
C	64.47	63.94	63.71	64.00 pCt.
H	4.18	4.28	4.12	4.00 »

Die Krystalle von Hämatein sind wasserfrei und ohne Zweifel mit den von Halberstadt und Reis (diese Berichte XIV, 611) identisch. (Halberstadt und Reis erhielten sie beim Auslaugen von altem Campecheholz mit Aether, konnten sie aber aus dem käuflichen Extrakt nicht erhalten.)

Einwirkung von Schwefelsäure auf Hämatein.

Nach Baeyer (diese Berichte IV, 457–555) sollte Hämatein ein Phtalein sein, und wahrscheinlich in naher Beziehung zu Gallein stehen.

Da, wenn man diesen letzten Körper einige Zeit mit concentrirter Schwefelsäure auf 200° erhitzt, ein neuer grüner Farbstoff, Coerulein, gebildet wird, schien es möglich, dass ein ähnlicher Körper auf diese Weise aus Hämatein entstehen würde, was aber nicht der Fall ist, da Hämatein bei der Einwirkung von heisser, concentrirter Schwefelsäure zersetzt wird und keinen neuen Farbstoff liefert.

Hämatein jedoch löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung sehr leicht zu einer dunkel röthlichbraunen Lösung auf, die beim Stehen glänzende, gelbe, prismatische Krystalle absetzt.

Giesst man die Lösung in kaltes Wasser, so entsteht ein brauner Niederschlag, der Fe_2O_3 sehr ähnlich sieht, und, wie es scheint, früher als Hämatein angesehen wurde. (Gmelin, Org.-Chem. 10, 293.)

Jedoch löst er sich nach Entfernung der Säure in Natronlauge mit einer röthlich purpurnen Farbe, während Hämatein, wie schon erwähnt, eine purpurblaue Farbe hervorbringt.

Auch färbt er gebeizten Kaliko ganz anders wie Hämatein. Z. B. mit verdünnten Thonerdesalzen wird es matt roth, mit concentrirten roth und mit verdünnter Eisenlösung schieferfarbig.

Es ist also klar, dass ein neuer Körper entstanden ist. Giebt man heissen Eisessig der Lösung von Hämatein in Schwefelsäure sehr langsam und mit häufiger Umrührung zu, bis die Lösung drei oder viermal so gross ist, so scheidet sich ein orangegelber krystallinischer Niederschlag langsam ab, welcher mit Hülfe eines Mikroskops wie kleine, durchsichtige Prismen aussieht.

Die Analysen gaben die folgenden Zahlen, welche mit der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}\right\}$ übereinstimmen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}\right\}$
C	50.47	50.12	—	50.53 pCt.
H	3.28	3.29	—	3.16 »
S	—	—	8.72	8.42 »

Die Entstehung dieses Körpers, für welchen wir den Namen »saures Iso-Hämatein-Sulfat« vorschlagen, findet jedenfalls nach der folgenden Gleichung statt.



In Alkohol, Aether und Benzol ist er beinahe unlöslich, in Eisessig löst er sich aber etwas auf, unter Bildung einer gelben Lösung.

Er ist etwas löslich in kaltem Ammoniak. Diese Lösung wird beim Erwärmen matt roth.

Die Lösung in Natronlauge besitzt eine röthlich purpurne Farbe.

Beide Lösungen der Luft ausgesetzt werden braun, viel schneller als die entsprechenden Lösungen von Hämatein. Wäscht man saures Isohämateinsulfat mit Alkohol oder Wasser, so wird die Farbe desselben röthlicher (mit Wasser wird sie etwas dunkler als mit Alkohol). Dabei findet eine Abspaltung von Schwefelsäure statt.

Um diese Einwirkung zu studiren, wurden folgende Versuche angestellt:

1. Etwas saures Isohämateinsulfat wurde zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser, wieder mit Alkohol und zuletzt mit Aether behandelt und getrocknet.

2. Eine zweite Quantität dieser Substanz wurde mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäure mehr enthielt.

3. Eine dritte Quantität wurde mit Alkohol versetzt und einige Tage an der Luft stehen gelassen.

Nach einigen Stunden bedeckte sich das gelbe Produkt mit dunkel gefärbten, krystallinischen Flocken, und in zwei oder drei Tagen verwandelte sich das Ganze in Krystalle um, welche bei auffallendem Licht einen sehr schönen Metallglanz besitzen und bei durchfallendem Licht als dunkel orangerothe Tafeln erscheinen. Beim polarisirten Licht wird diese Farbe sehr verstärkt. Die Analysen gaben folgende Zahlen, welche mit der Formel



gut übereinstimmen.

	Präparat I		Präparat II	Präparat III		Berechnet
	I.	II.		I.	II.	
C	58.55	58.85	59.22	58.63	58.57	58.77
H	3.38	3.38	3.17	3.75	3.74	3.67

Da dieser Körper so leicht einen Theil des Schwefels als Schwefelsäure abspaltet, ist es gewiss, dass er keine Sulfonsäure ist, vielmehr scheint er die Eigenschaften eines Schwefelsäureäthers zu besitzen.

Das merkwürdigste ist, dass er mit Wasser nur $\frac{2}{3}$ seines Schwefels unter Bildung des oben beschriebenen, eigenthümlichen Körpers hergiebt. Kocht man diesen Körper mit Magnesiumcarbonat, so entsteht eine ziemliche Menge von schwefelsaurem Magnesium, mit einer Magnesiumverbindung gemischt, die, frisch dargestellt, Metallglanz besitzt.

Jedoch enthält diese Verbindung auch noch etwas Schwefel. Nach Entfernung der Magnesia durch eine Säure färbt das Produkt gebeizten Kaliko gerade wie das ursprüngliche Schwefelprodukt, nur sind die Farben matter. Wir hoffen später dieses Produkt zu untersuchen.

Einwirkung von Salzsäure auf Hämatein.

Erhitzt man Hämatein einige Zeit in zugeschmolzenen Röhren mit Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.195) auf 100°, so wird die zuerst schöne, hochrothe Farbe nach und nach schmutziggelb, und es befinden sich in der Lösung ganz kleine Krystalle. Sobald die Reaktion fertig zu sein scheint (was nach mehreren Stunden geschieht), werden die Röhren aufgemacht und der Inhalt auf einem Wasserbad zur Trockne eingedampft.

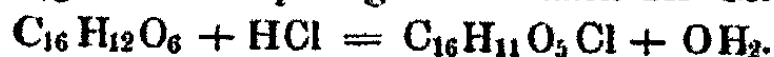
Das Produkt, welches mit Hilfe eines Mikroskops als ein fast schwarzes krystallinisches Pulver mit einem olivengrünen Metallglanz erscheint, wird beim Erhitzen mit Wasser und etwas Salzsäure, in welchem es sehr leicht löslich ist, und Filtriren gereinigt.

Giebt man zunächst dem orangegefärbten Filtrat concentrirte Salzsäure zu, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Das Filtrat und der Niederschlag werden jetzt gekocht, bis alles aufgelöst ist. Beim Erkalten scheiden sich kleine, rothe Krystalle ab, welche Chlor enthalten.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen, welche mit der Formel $C_6H_{11}O_5Cl$ übereinstimmen.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	60.07	59.96	—	—	60.28 pCt.
H	3.60	3.57	—	—	3.45 »
Cl	—	—	10.59	10.82	11.15 »

Die Bildung dieses Körpers geschieht nach der Gleichung:



Diese Einwirkung findet fast quantitativ statt, wie aus dem folgenden Versuch ersichtlich.

0.2904 g Hämatein, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, nahm 5.74 pCt. seines Gewichts zu: Berechnet 6.13 pCt.

Für diesen Körper schlagen wir den Namen »Isohämateinchlorhydrin« vor. Er löst sich in Wasser unter Bildung einer orangegefärbten Lösung sehr leicht auf. Diese Lösung reagirt ziemlich stark sauer, welche davon herrührt, dass der Körper nach und nach Chlor abspaltet, bis er fast chlorfrei wird.

In Alkohol ist er weniger löslich als in Wasser. Mit alkoholischem Kalk giebt er eine röthlich violette Lösung, welche aber bald schwefelfarbig und zuletzt schwarzbraun wird, während die Intensität schnell abnimmt. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt giebt er Salzsäure ab, indem saures Isohämateinsulfat sich bildet. Er färbt gebeizten Kaliko gerade wie die Schwefelsäureverbindung, nur sind die Farben etwas heller.

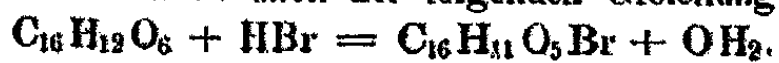
Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Hämatein.

Erhitzt man Hämatein mit concentrirter Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren, so entsteht das entsprechende Isohämateinmonobromhydrin, welches eine dunkle, mikroskopisch krystallinische Masse bildet.

Eine Brombestimmung gab $\text{Br} = 21.60 \text{ pCt.}$

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Br} = 22.03 \text{ »}$

Diese Reaktion findet nach der folgenden Gleichung statt:



Isohämateinbromhydrin löst sich in Alkalien mit einer violetten Farbe auf. Die sonstigen Eigenschaften stimmen mit denen der Chlorverbindung gänzlich überein.

Isohämatein.

Giebt man der wässerigen Lösung von Isohämateinchlorhydrin oder -bromhydrin genügend Silberoxyd zu, um alles Chlor zu entfernen, so wird die zuerst orangegelbe Lösung nach und nach dunkler.

Concentrirt man zunächst diese Lösung auf dem Wasserbad und bringt dann über Schwefelsäure zur Trockne, so erhält man Isohämatein als eine amorphe Masse mit einem grünen Metallglanz.

Bis jetzt ist dieses Produkt ganz rein und chlofrei nicht erhalten worden, allein die Analysen lieferten Zahlen, welche zeigten, dass es dieselbe Constitution wie Hämatein besitzt. Die Bildung dieses Körpers geschieht nach der Gleichung:



Jedoch ist es diesem isomer und nicht identisch, da die Eigenschaften beträchtlich verschieden sind, wie aus der folgenden Tafel ersichtlich.

	Hämatein	Isohämatein
Lösung in Alkalien	bläulich violette Farbe	röthlich violette Farbe
Lösung in Natriumcarbonat	röthlich purpurne Farbe	purpurne Farbe
Ammoniak	hell röthlich purpurne Farbe	matt röthlich purpurne Farbe
Schwefelammon	beinahe entfärbt, wird aber schnell purpurn, wenn auf Filtrirpapier der Luft ausgesetzt	ein röthlich purpurner Niederschlag
Lösung in Bleiacetat	bläulich violetter Niederschlag	röthlich purpurner Niederschlag

Isohämatein färbt gebeizten Kaliko fast genau wie Isohämateinchlorhydrin, ganz anders aber wie Hämatein, auch ist es löslicher in Wasser, wie der letztere Farbstoff.

Brasilein.

Um krystallinisches Brasilein zu bekommen, benutzt man eine ganz ähnliche Methode als die oben beschriebene, welche für die Darstellung des Hämatins aus Campecheholz diente, nur muss man längere Zeit Luft durchleiten, da die Oxydation langsamer eintritt.

Das auf diese Weise dargestellte Brasilein bildet sehr kleine, dunkle Krystalle mit einem grauen Metallglanz, die mit einem Glasstab gerieben ein bräunlich rothes Pulver bilden.

Unter dem Mikroskop zeigen sie sich als dünne, röthlich braune rhombische Tafeln.

In kaltem Wasser lösen sie sich sehr wenig auf, in heissem Wasser sind sie aber etwas löslicher. Die Lösung ist hell rosenroth gefärbt und besitzt eine orange Fluorescenz.

Von Alkalien wird Brasilein unter Bildung einer hochrothen Lösung aufgenommen, die, obschon beständiger als die entsprechende Verbindung des Hämateins, doch an der Luft langsam braun wird.

Es ist wenig Unterschied in der Farbe der Lösungen in Ammoniak und Natronlauge.

Die auf 130° getrockneten Krystalle gaben bei den Analysen folgende Zahlen, welche mit der Formel $C_{16}H_{12}O_5$ gut übereinstimmen:

	Gefunden		Berechnet $C_{16}H_{12}O_5$
	I.	II.	
C	67.30	67.46	67.60 pCt.
A	4.22	4.23	4.22 »

Bei 100° getrocknet, enthalten die Krystalle noch 1 Molekül Wasser, welches sie bei 130—140° verlieren.

Analysen der Krystalle, bei 100° getrocknet, lieferten folgende Zahlen, welche mit der Formel $C_{16}H_{12}O_5 \cdot OH_2$ gut übereinstimmen:

	Gefunden		Berechnet $C_{16}H_{12}O_5 \cdot OH_2$
	I.	II.	
C	63.78	63.57	63.57 pCt.
H	4.50	—	4.63 »

Einwirkung von Schwefelsäure auf Brasilein.

Brasilein löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure langsam auf, indem es eine orange gefärbte Lösung bildet, die mit Wasser verdünnt eine olivengrüne Fluorescenz besitzt, und beim Stehen gelbe, rhombische Nadeln absetzt.

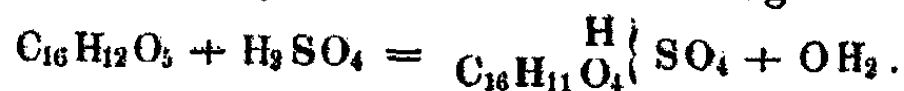
Giesst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich ein hell orange gefärbter Niederschlag aus, der eine neue Substanz ist. Giebt man

der Lösung in Schwefelsäure heissen Eisessig langsam und in kleinen Quantitäten unter häufiger Umrührung zu, so scheidet sich das neue Produkt in kleinen Krystallen aus. Diese werden auf Filtrirpapier gesammelt, mit Eisessig gut ausgewaschen und getrocknet.

Die Analysen gaben Zahlen, welche mit der Formel $C_{16}H_{11}O_4 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ SO_4 \end{smallmatrix} \right\}$ gut übereinstimmen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	$C_{16}H_{11}O_4 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ SO_4 \end{smallmatrix} \right\}$
C	52.59	52.68	52.24	52.74 pCt.
H	3.39	3.42	3.36	3.29 »

Dieser Körper entsteht jedenfalls nach der Gleichung:



Dieses saure Isobrasileinsulfat löst sich sehr wenig in kochendem Eisessig auf, dagegen ist es in Alkalien sehr löslich. Die Lösung in Ammoniak besitzt eine hochrothe Farbe, die der der entsprechenden Verbindung des Brasileins sehr ähnlich ist. Die Lösung in Natronlauge ist etwas blauer gefärbt. Beide Lösungen werden an der Luft viel schneller braun als die alkalischen Lösungen des Brasileins.

Mit Alkohol behandelt werden die Krystalle scharlachroth, indem Schwefelsäure in beträchtlicher Menge sich abspaltet.

Unter dem Mikroskop sieht man, dass dieses neue Produkt aus schönen, rothen Nadeln besteht. Es ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure etwas löslich. Die Analysen gaben Zahlen, welche mit der Formel

$C_{16}H_{12}O_3, 2 \left(C_{16}H_{11}O_4 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ SO_4 \end{smallmatrix} \right\} \right)$ übereinstimmen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	$C_{16}H_{11}O_4 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ SO_4 \end{smallmatrix} \right\}$
C	57.13	56.61	56.50	56.90 pCt.
H	3.83	3.73	3.50	3.55 »

Diese Schwefelverbindungen der Brasileins färben gebeizten Kaliko ganz anders wie Brasilein selbst und liefern Farben, die dem des Garancins ähnlich sind.

Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Brasilein.

Erhitzt man Brasilein auf 100° in zugeschmolzenen Röhren, so verhält es sich ganz ähnlich wie das Hämatein, nur findet die Reaktion etwas langsamer statt. Die Lösung, welche zuerst scharlachroth gefärbt ist, wird nach und nach schmutzig gelb, während Krystalle sich ausscheiden.

Nach Beendigung der Einwirkung (was ungefähr 8—10 Stunden dauert) wird das Ganze zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft.

Dies Produkt besteht aus einer dunkelbraunen, krystallinischen Masse, die einen violetten Glanz besitzt. Die Analysen gaben folgende Zahlen, welche mit der Formel $C_{16}H_{11}O_4Cl$ übereinstimmen:

	Gefunden		Berechnet $C_{16}H_{11}O_4Cl$
	I.	II.	
C	63.28	63.03	63.13 pCt.
H	3.65	3.64	3.66 „

Diese Substanz entsteht nach der Gleichung:



Isobrasileinchlorhydrin löst sich in Wasser leicht auf unter Bildung einer orangegefärbten Lösung, welche freie Salzsäure enthält.

Es löst sich in Alkalien leicht auf, und die Lösung besitzt eine grüne Fluorescenz.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Brasileïn.

Giebt man zu Brasileïn rauchende Bromwasserstoffsäure im Ueberschuss, so löst es sich etwas auf, während der Rückstand sehr scharlachroth gefärbt wird.

Erhitzt man zunächst das Gemisch in zugeschmolzenen Röhren auf 100° , so löst sich fast Alles unter Bildung einer rothen Lösung auf, die nach und nach gelb wird. Nach ungefähr 5—6 Stunden lässt man abkühlen, wenn das neue Produkt sich in Krystallen ausscheidet. Unter dem Mikroskop erweisen sie sich als flache, schiefe Prismen, die beim durchgehenden Licht wie Kaliumbichromat aussehen. Die Analysen gaben folgende Zahlen, welche mit der Formel $C_{16}H_{11}O_4Br$ gut übereinstimmen:

	Gefunden		Berechnet $C_{16}H_{11}O_4Br$
	I.	II.	
C	55.20	54.9	55.33 pCt.
H	3.23	3.40	3.17 „

Die Entstehung dieses Brasileïnsulfats findet jedenfalls nach der folgenden Gleichung statt:



Kocht man gepulvertes Campecheholz einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so färbt es gebeizten Kaliko ähnlich wie die Hämateïn-Verbindungen. Diese rührt jedenfalls davon her, dass zuerst eine ähnliche Verbindung des Hämatoxylics entsteht, welche sich während des Färbens oxydirt.

Brasileïnsalz verhält sich in ganz ähnlicher Weise.

Auch andere Säuren, wie z. B. Oxalsäure, Weinsäure u. s. w. geben gleichartige Verbindungen. Die Einwirkung der Salpetersäure scheint auch dieselbe zu sein, nur ist sie sehr schwer zu controliren.

Mit Phtalsäureanhydrid auf 120° erhitzt, liefert das Hämatein einen neuen Farbstoff. Weitere Versuche über diese verschiedenen Einwirkungen sind im Gange.

Diese neuen Verbindungen färben mit viel mehr Intensität, wie das ursprüngliche Hämatein und Brasilein, und es ist sehr merkwürdig, dass die Farben viel beständiger sind, indem sie Seife und auch einer verdünnten Lösung von Bleichpulver widerstehen, besonders diejenigen, die sich vom Hämatein ableiten. Während des Färbens wird das Weiss aber beträchtlich befleckt, da, sobald diese Verbindungen in Lösung kommen, sie Säure abspalten, welche die Beize auflöst und sie an die ungebeizten Theile des Tuches heftet.

Die neuen Hämateinverbindungen färben Baumwolle, die mit Alaun gebeizt ist, matt roth, mit starker Eisenlösung schwarz, mit schwacher schieferfarbig und mit einem Gemisch von Thonerde und Eisen chokoladefarbig.

Die Schwefelsäureverbindungen des Hämateins jedoch geben Farben mit Thonerde, die röther sind als die andern. Beim Seifen werden alle diese Farben etwas blauer. Die Brasileinverbindungen färben auch fast so wie die oben beschriebenen Hämateinverbindungen, nur sind die Farben etwas heller.

Diese Resultate zeigen, dass Hämatin und Brasilin in ihren Eigenschaften einander sehr ähnlich sind und bestätigen die Ansichten von Liebermann (diese Berichte IX, 1883), dass sie verwandt sind. Die Leichtigkeit, mit welcher sie ein und nur ein Hydroxyl für Chlor und Brom beim Behandeln mit den betreffenden Säuren austauschen, und die Schnelligkeit, mit welcher die so entstandenen Produkte bei der Behandlung mit Wasser diese Elemente wieder abgeben, ist merkwürdig und zeigt, dass dieses Hydroxyl mehr alkoholartig als phenolartig ist. Da diese Körper, mit Silberoxyd oder Alkalien behandelt, nicht Hämatein oder Brasilein wieder hervorbringen, sondern Körper, die mit ihnen isomer sind, scheint es, dass entweder eine Molekularumwandlung oder Polymerisation stattfindet. Die Thatsache aber, dass diese Produkte etwas löslicher in Wasser sind als Hämatein oder Brasilein, spricht vielleicht gegen diese letzte Ansicht; bei den Schwefelverbindungen aber glaubt man, dass Polymerisation eintritt. Wie oben beschrieben, werden diese Schwefelverbindungen leicht zersetzt, nur ist die Zersetzung nicht vollkommen und giebt Körper, die man sich nur, als aus drei Molekülen des ursprünglichen Farbstoffes entstanden, vorstellen kann. Man schliesst also daraus, dass saures Isohämateinsulfat nicht die Constitution $(C_{16}H_{11}O_3 \overset{H}{\} SO_4)$, sondern $(C_{16}H_{11}O_3 \overset{H}{\} SO_4)_3$ besitzt und die entsprechende Verbindung des Brasileins $(C_{16}H_{11}O_4 \overset{H}{\} SO_4)_3$.

Obschon es uns bis jetzt noch nicht gelungen ist, einen Körper ähnlich dem Coerulein aus Hämatin zu gewinnen, ist es kein Beweis, dass Hämatin nicht ein Phtalein ist. Im Gegentheil bestätigen unsere Untersuchung diese Ansicht von Baeyer, da es unter den Phtaleinen viele giebt, die eigenthümliche Verbindungen mit Schwefelsäure und Salzsäure liefern, z. B. Fluorescein und Phtaleinorein (diese Berichte VII, 1213—1214), Hydrochinonphtalein (diese Berichte XI, 715) und Homofluorescein (diese Berichte XIII, 547). Die Entstehung, Unbeständigkeit und Constitution dieser Verbindungen zeigen, dass sie diesen Säureverbindungen des Hämateins und Brasileins sehr ähnlich sind.

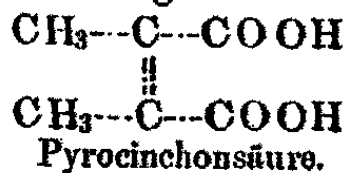
455. W. Roser: Notizen. (Pyrocinchonsäureanhydrid und Hydromuconsäureanhydrid. Ueber einige Isomeriefälle. Zur Constitution des Benzols).

(Eingegangen am 26. September.)

1. Pyrocinchonsäureanhydrid und Hydromuconsäureanhydrid.

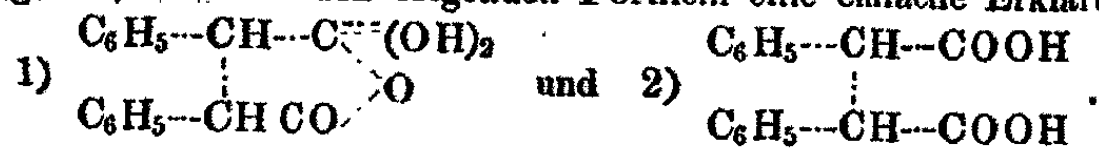
Aus den von den HHrn. Brezina¹⁾ und Fock²⁾ angeführten krystallographischen Untersuchungen ergibt sich die Identität des Pyrocinchonsäureanhydrids mit dem sog. Hydromuconsäureanhydrid, welches letztere H. Beckurts und R. Otto³⁾ aus α -Dichlorpropionsäure erhalten haben.

Diese Entstehungsweise der Pyrocinchonsäure bestätigt die schon früher⁴⁾ von mir für dieselbe aufgestellte Formel



2. Ueber einige Isomeriefälle.

Die Isomerie der beiden Dibenzylidicarbonsäuren, der der Diphenylbernsteinsäuren, welche Reimer⁵⁾ aus Stilbendicarbonsäure erhielt, und welche beim Behandeln mit Salzsäure resp. Baryt in einander übergehen, findet in den folgenden Formeln eine einfache Erklärung:



¹⁾ Mon. f. Ch. III, 608.

²⁾ Zeitschr. f. Kryst. VII, 48.

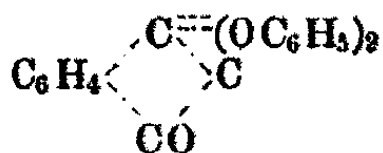
³⁾ Diese Berichte X, 1503.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 1319.

⁵⁾ Diese Berichte XIV, 1802.

Die entsprechenden Beziehungen der Maleinsäure und Fumarsäure und der Cumarsäuren kann man vielleicht am einfachsten durch analoge Formeln darstellen.

Wenn die Phtalsäureäther analog der ersten Formel constituiert sind, also z. B.



so ist deren glatte Bildungsweise aus Phtalylchlorid¹⁾ leicht verständlich, andererseits ist dann aber die mögliche Existenz einer weiteren isomeren Phtalsäure und auch Bernsteinsäure angezeigt.

3. Zur Constitution des Benzols.

Es scheint noch nicht darauf hingewiesen worden zu sein, dass die Entstehung des Pyridins aus einem Orthoderivat des Benzols, aus Carbostryl (Chinolin, Pyridindicarbonsäure), gar nicht oder nur sehr gezwungen erklärt werden kann, wenn die sog. Prismenformel für das Benzol angenommen wird, oder worauf es hier ankommt, wenn die Orthostellung nicht benachbarten Kohlenstoffatomen entspricht.

Wie die Carboxytartronsäure gegen Kekulé's Formel (da in dieser keine tertiäre Kohlenstoffbindung), so spricht das Pyridin gegen Ladenburg's Benzolformel. Die von Claus²⁾ neuerdings wieder verteidigte Benzolformel würde die genannten Mängel nicht haben. Sieht man jedoch die Ursache der chemischen Isomerie in einer durch die Valenzen bedingten verschiedenen Aneinanderreihung der Atome und nicht in den geometrischen Verhältnissen der graphischen Formeln, welche auch sonst nicht für die Auffassung der Constitution maassgebend sind, so lässt Claus' Formel nur zwei isomere Biderivate des Benzols voraussehen. Etwas anderes ist es, wenn man a priori ausspricht, es seien drei Bindungen im Benzol wesentlich verschieden von den übrigen sechs (es verhielten sich sechs Valenzen anders als die übrigen), wozu man durch die Kenntniss der sog. Additionsprodukte berechtigt ist; damit nähert man sich aber der einfachsten Auffassung »ringförmige Bindung mit sog. freien Valenzen« (Lothar Meyer, mod. Theorien d. Ch., p. 262), welche auch weitere Hypothesen über die Constitution des Naphtalins überflüssig macht.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 417.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1405.

456. O. Hesse: Wasserfreier Traubenzucker aus wässriger Lösung.

(Eingegangen am 28. August.)

Hr. Behr sprach sich unlängst¹⁾ in seiner Mittheilung über wasserfreien Traubenzucker dahin aus, dass er eine Angabe, nach welcher dieser Zucker auch aus Wasser erhältlich sei, bisher nirgends gefunden habe. Ich erlaube mir daher einen Passus aus meiner 1878 publicirten Mittheilung über Glykose²⁾ zu citiren, welcher wie folgt lautet:

»Bei der Krystallisation des auf gewöhnliche Weise concentrirten Glykosesyrups habe ich in einem Falle beobachtet, dass sich neben den kugligen Formen des Glykosehydrates andere Gruppen, aus derben Prismen bestehend, abchieden. Diese letzteren Krystalle bestanden aus Glykoseanhydrid.«

Zur Ergänzung dieser Stelle füge ich noch bei, dass es sich bei meiner bezüglichen Untersuchung nur um drei oder vier Krystallisationen von Traubenzucker aus Wasser handelte, wovon eben die eine im Wesentlichen wasserfreien Zucker lieferte. Durch Abspülen der Masse mit Weingeist liess sich leicht die geringe Menge Hydrat, welche dem Anhydrid noch beigemischt war, beseitigen, so zwar dass alsdann das lufttrockne Präparat bei 120° C. nur 0.1 pCt. Verlust gab. Hr. Behr fand, beiläufig bemerkt, bei seinem aus Wasser erhaltenen Glykoseanhydrid einen bis zu 0.2 pCt. betragenden Rückhalt von Wasser.

Da ich bei meinen Versuchen vom Glykosehydrat ausging, so muss man annehmen, dass dasselbe bei der Concentration der Lösung in seine Componenten zerlegt wurde. Demnach würde diese Lösung wasserfreien Traubenzucker und zwar, nach Früherem zu urtheilen, in seiner β -Modification d. i. amorphen einfachpolarisirenden Zucker enthalten, der erst später durch Umlagerung, welche wie Behr gezeigt hat durch Einwerfen von krystallisirtem Glykoseanhydrid in solcher Lösung rasch herbei geführt werden kann, in den zweifachpolarisirenden krystallisirten (oder α -) wasserfreien Traubenzucker überginge.

Dass wasserfreier Traubenzucker in wässriger Lösung bestehen kann, hat übrigens schon O. Schmidt³⁾ vor mehr als zwanzig Jahren gezeigt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1104.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 169.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 98.

Gelegentlich meiner Mittheilung über die Krystallisation von Glykoseanhydrid aus wässriger Lösung habe ich auch (wohl zuerst)¹⁾ darauf hingewiesen, dass der Anthon'sche halbgewässerte Traubenzucker $C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ wahrscheinlich ein Gemisch von Hydrat und Anhydrid zu etwa gleichen Theilen gewesen sei. Die Bildung eines solchen Gemisches würde nach meinen Beobachtungen einen ziemlich reinen Traubenzucker voraussetzen, also etwas bedingen, was Anthon bei der Darstellung seines Zuckers auf die Dauer anscheinend nicht einhalten konnte. Dieser Umstand würde dann die Erklärung dafür gestatten, dass der fragliche Zucker schon kurze Zeit nach den betreffenden Publikationen Anthon's, weder direkt von Anthon, noch im Handel zu erhalten war.

¹⁾ Die Lieferung von Muspratt's Chemie, in welcher sich die von Ern. Behr citirte Stelle vorfindet, erschien etwa ein halb Jahr später als meine bezügliche Publikation in Liebig's Annalen.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Das elektrische Leitungsvermögen der Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure und die Dichtigkeit der concentrirten Schwefelsäure von W. Kohlrausch (*Ann. Ch. Phys.* N. F. 17, 69). Das elektrische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten hat für den Chemiker insofern hohes Interesse, als es auf die Constitution der Lösungen Licht zu werfen verspricht, in jenes Dunkel, welches uns zweifellos wichtige Erkenntniss über den Mechanismus chemischer Vorgänge noch verhüllt. F. Kohlrausch (*Ann. Ch. Phys.* 159, 233) war zu dem Schluss gekommen, dass flüssige, chemische Verbindungen als solche bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder doch nur sehr schlecht elektrolytisch leiten, und dass bessere Leitung erst durch Mischung verschiedener Verbindungen hergestellt wird. Reines Wasser ist ein ausserordentlich schlechter Leiter der Elektrizität, es wird aber gut leitend unter Andern durch Zusatz von Schwefelsäure. Nun sind aber gewisse Mischungen von Wasser und Schwefeltrioxyd als eigentliche chemische Verbindungen, als Hydrate, zu betrachten und sehr bemerkenswerther Weise zeigen sich bei der Zusammensetzung mehrerer dieser Hydrate Minima des Leitungsvermögens, wenn man den Gehalt der Lösungen continuirlich verändert. Kohlrausch hatte bereits nachgewiesen, dass ein solches Minimum der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ entspricht, und dass das Monohydrat, H_2SO_4 , ebenfalls sehr viel schlechter leitet als Säuren von wenig grösserem Wassergehalt. Der Verfasser hat nun diese Versuche fortgesetzt mit Lösungen, die reicher an SO_3 waren. Es ergab sich, dass das Minimum der Leitungsfähigkeit für eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung H_2SO_4 äusserst scharf ausgeprägt ist. Die Leitungsfähigkeit beträgt nur 1.4 pCt. von der Leitungsfähigkeit der bestleitenden Lösung mit grösserem Wassergehalte, und nur 27.5 pCt. der Leitungsfähigkeit der bestleitenden Lösung mit grösserem Gehalte an SO_3 . Das Leitungsvermögen wird aber verdoppelt durch einen Zusatz von nur ca. 0.17 pCt.

Wasser oder von ca. 0.27 pCt. SO_3 zu der Lösung, welche das Minimum zeigt. Das fragliche Minimum der Leitungsfähigkeit fällt nicht ganz genau mit der Zusammensetzung des Hydrates H_2SO_4 zusammen. Es findet sich bei etwas grösserem Wassergehalt (bei ca. 99.75 pCt. H_2SO_4). Verfasser glaubt, dass es bei derjenigen Concentration beobachtet wird, bei welcher die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu rauchen, d. h. sich zu dissociiren beginnt. Die Dissociation dürfte die Abweichung erklären. — Versetzt man das Hydrat H_2SO_4 mit steigenden Mengen SO_3 , so steigt anfänglich, wie bemerkt, das Leitungsvermögen rasch, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab, um sich stetig, soweit des Verfassers Versuche reichen, der Null zu nähern. Die stärkste untersuchte Säure (90.8 pCt. SO_3 , 9.2 pCt. H_2O) leitete ca. 1000 mal schlechter als die bestleitende, wässrige Schwefelsäure. Ein Minimum, welches einem Hydrat $\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3$ entsprochen hätte, liess sich nicht bemerken. — Der Verfasser bespricht ferner die Aenderung der Leitungsfähigkeit mit der Temperatur und die Dichtigkeit der untersuchten Schwefelsäuremischungen. Es sei hervorgehoben, dass in der Nähe des Hydrates H_2SO_4 sich auch ein ausgeprägtes Minimum der Dichte findet, welches aber nicht genau mit dem Minimum der Leitungsfähigkeit zusammentrifft, sondern bei noch etwas grösserem Wassergehalte erreicht wird (bei ca. 99.5 pCt. H_2SO_4).

Horstmann

Ueber die specifischen Wärmen der gasförmigen, zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom und Jod unter sich und mit Wasserstoff von Karl Strecker (*Ann. Ch. Phys.* N. F. 17, 85). Verfasser hat seine früheren Versuche (vgl. *diese Berichte* XIV, 1555 b.) ergänzt durch Bestimmung der specifischen Wärme im Gaszustand von HCl , HBr , HJ , ClJ und BrJ . Die Wasserstoffverbindungen schliessen sich darnach den zweiatomigen Gasen mit normaler specifischer Wärme (H_2 , O_2 , N_2 , NO , CO) an, während an ClJ und BrJ das abnorme Verhalten der Halogene (grössere specifische Wärme) sich wiederfindet.

Horstmann.

Ueber die specifische Wärme des Essigsäuredampfes von Berthelot und Ogier (*Bull. soc. chim.* 38, 60). Die specifische Wärme des Essigsäuredampfes hat, wie diejenige der Untersalpetersäure (vgl. *diese Berichte* XV, 1075) grosses Interesse, weil dieselbe voraussichtlich mit der stark veränderlichen Dampfdichte in Beziehung steht. Die Verfasser fanden bei dem Essigsäuredampf ganz ähnliches abnormes Verhalten, wie bei der Untersalpetersäure. Es ergab sich die mittlere specifische Wärme, bezogen auf das Molekulargewicht (Molekularwärme):

bei ca. 129	160	200	240	280°
gleich 90.1	76.2	57.0	38.2	28.5

Die spezifische Wärme des Essigsäuredampfes nimmt also mit zunehmender Temperatur sehr stark ab (während dieselbe bekanntlich bei Gasen und Dämpfen mit normaler Dichte constant bleibt oder zunimmt), und kommt erst gegen 280° demjenigen Werthe nahe, den man nach Analogien erwarten darf (27.2 nach den Verfassern). Bei derselben Temperatur wird auch die Dampfdichte constant und normal. Beide Eigenschaften deuten also übereinstimmend darauf hin, dass sich in dem Essigsäuredampf mit steigender Temperatur eine Veränderung vollzieht, die gegen 280° vollendet ist. Die beobachtete spezifische Wärme, die bei ca. 128° mehr wie dreimal so gross ist als die in höherer Temperatur gefundene, vermuthlich normale Wärmecapacität, enthält die bei jener Veränderung verbrauchte Wärmemenge. Nimmt man an, dass während der Veränderung die Molekularwärme selbst constant $= 28.5$ bleibt, so lässt sich jene Wärmemenge berechnen. Die Verfasser finden, dass im Ganzen zwischen $118-300^{\circ}$ 4.8 Cal. zu der stattfindenden Veränderung verbraucht werden, eine sehr grosse Zahl, die der Verdampfungswärme der Essigsäure (5.095 Cal. nach neuerer Bestimmung der Verfasser) nahe kommt. Von dieser Wärmemenge sind um so grössere Bruchtheile in der beobachteten spezifischen Wärme enthalten, je näher man dem Siedepunkte kommt, ganz entsprechend der Thatsache, dass auch die Dampfdichte am meisten von der normalen abweicht und sich am raschesten ändert in der Nähe des Siedepunktes. Die Verfasser weisen den Parallelismus beider Erscheinungen im Einzelnen zahlenmässig nach. Die offene Frage, welcher Art die Veränderung sei, die sich in dem Essigsäuredampf vollzieht, wird von den Verfassern auch berührt, aber nicht bündig entschieden.

Horstmann.

Neue Untersuchungen über die Fortpflanzung der Explosionserscheinungen in Gasen von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 95, 152). Die Verfasser haben nach der früher (*diese Berichte* XV, 719, 720, 1075) beschriebenen Methode die Geschwindigkeit der »Explosionswelle« in verschiedenartigen, explosiven Gasgemischen untersucht: in Wasserstoff, Kohlenoxyd, Acetylen, Aethylen, Methyl, Methan, Cyan (auch Gemische zweier dieser Gase) mit Sauerstoff, atmosphärischer Luft, oder Stickoxyd. Die früheren Resultate werden im wesentlichen bestätigt. Die Geschwindigkeit der Explosionswelle findet sich überall sehr gross, gegenüber den bisherigen Vorstellungen. Sie kommt nahe überein mit derjenigen Geschwindigkeit, welche die Moleküle der Verbrennungsprodukte annehmen müssten, wenn sie sämtliche durch die Verbrennung entwickelte Wärme als lebendige Kraft geradliniger Bewegung bei sich behielten. Eine beträchtliche Abweichung (1089 m statt 1941 m) zeigt sich nur bei Kohlenoxyd-Sauerstoff und bei Mischungen, die grössere Mengen unverbrennlicher Gase (Stickstoff) enthalten. In diesen Fällen scheint die entwickelte

Wärmemenge nicht auszureichen, um eine deutliche Explosionswelle hervorzurufen. Bei noch geringerer Wärmeentwicklung pflanzt sich diese Welle gar nicht mehr fort. Herstmann.

Ueber die Periode des veränderlichen Zustandes, welcher dem »régime de détonation« vorangeht und über die Bedingungen der Entstehung einer Explosionswelle von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 95, 199; vergl. das vorangehende Referat). Die Verfasser haben den Verlauf der Explosionswelle in Wasserstoffknallgas in einer Kautschukröhre näher untersucht, vermittelt eines nicht deutlich beschriebenen Verfahrens. Sie geben an, dass die Geschwindigkeit der Welle anfangs rasch zunehme, dass sie aber unter normalen Umständen bereits 5 cm von der Erregungsstelle ein constantes Maximum erreiche. Dazu gehört aber, dass der Entzündungsfunkel nicht zu schwach ist und dass die entwickelte Wärme nicht durch unverbrennliche Gase absorbiert und zerstreut wird. Man kann sonst beobachten, dass der variable Zustand sich bis 10 m in die Röhre hinein erstreckt und in Folge dessen die mittlere Geschwindigkeit beträchtlich kleiner erscheint. Auch über den Druck in der detonirenden Gassäule werden ähnliche Angaben gemacht. Ferner werden für verschiedene Gasgemenge die Grenzen bestimmt, bis zu welchen man unverbrennliche Gase (Stickstoff) beimischen kann, ohne die Entstehung und Fortpflanzung der Explosionswelle zu verhindern. Es findet sich, dass die Detonation in dem Rohre durch eine Beimischung bereits verhindert wird, welche die Verbrennlichkeit unter gewöhnlichen Umständen noch lange nicht beeinträchtigt. Um die Entstehung einer Explosionswelle zu ermöglichen, muss eine Gas Mischung z. B. mindestens 40 pCt. Kohlenoxyd enthalten, während eine Mischung mit gegen 20 pCt. Kohlenoxyd noch verbrennlich ist. Man beobachtet auch, dass die Verbrennung innerhalb der Röhre andauert in Gemischen, welche nicht mehr explosionsfähig sind (vergl. *diese Berichte* XV, 720). Die Beobachtungen in ihrer Gesamtheit bestätigen nach der Verfasser Ansicht, dass die Detonation einer explosiven Gas Mischung eine von der gewöhnlichen Verbrennung durchaus verschiedene Erscheinung sei. Das régime de détonation, unter welchem allein die Explosionswelle sich ausbilden kann, stellt sich her, wenn anfangs durch einen starken elektrischen Funken eine nicht zu kleine Gasmasse auf einmal entzündet wird, und wenn die entwickelte Wärme durch beigemischte Gase, durch Leitung und Strahlung nicht rascher verbraucht und zerstreut wird, als sie der chemische Process neu erzeugt. In diesem Falle behalten die Moleküle der Verbrennungsprodukte die gesamte freigewordene Energie als Bewegung und dadurch kommt die enorme Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu Stande, welche die Verfasser beobachteten. Die früheren Versuche von Bunsen bezogen sich auf das »régime de combustion ordinaire«. Die entwickelte Wärme wurde

rasch zerstreut, der Druck in der eben entzündeten Schicht blieb nicht erheblich grösser, als in der nächsten zu entzündenden Schicht. Es wird in Folge dessen nur diejenige Wärmemenge von einer Schicht auf die andere übertragen, welche hinreicht, um die Entzündungstemperatur herzustellen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erscheinung bleibt klein im Verhältniss zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle.

Horstmann.

Ueber die Auflösungswärme einiger Gemische von P. Chroustchhoff (*Compt. rend.* 95, 221). Verfasser fand die Auflösungswärme (für 10 g Substanz in 500 ccm Wasser bei 12°) eines Gemisches der trockenen, pulverisirten Salze

von der Zusammensetzung $\begin{cases} 2\text{KCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = -12.76 \text{ Cal.} \\ 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{SO}_4 = -15.51 \text{ } \end{cases}$

Die Summe der Lösungswärme der Bestandtheile würde ergeben für das erste System -11.50 Cal. , für das zweite System -14.58 Cal. Der Rückstand der Lösung ergab:

	von dem ersten	zweiten System
getrocknet bei 100°	13.70	13.94 Cal.
» bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure . .	13.65	13.92 »

Verfasser schliesst daraus nach bekannten Principien, dass bei der Auflösung eine theilweise Umsetzung der Salze stattfindet. (Vergl. Rüdorff, *diese Berichte* VI, 643.) Auch auf geschmolzene Salzgemische hat Verfasser seine Versuche ausgedehnt. (Vergl. W. Ostwald, *diese Berichte* XV, 349.) Er fand z. B. die Lösungswärme

von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$ gemischt. $= + 6.80 \text{ Cal.}$
 » » » geschmolzen $= - 1.90 \text{ } \text{»}$
 » $2\text{Na}_2\text{Cl}$ » $= - 1.95 \text{ } \text{»}$

Darnach fände vollständige Umsetzung in BaSO_4 und 2NaCl statt. Gleiches ergab sich für das System $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$. Horstmann.

Numerische Beziehungen zwischen thermischen Daten von D. Tomasi (*Compt. rend.* 95, 287).

Bemerkungen über den Gegenstand der Mittheilung des Hrn. D. Tomasi über numerische Beziehungen zwischen thermischen Daten von F. Le Blanc (*Compt. rend.* 95, 388). Le Blanc bemerkt, dass die in der ersteren Mittheilung von Tomasi besprochene Gesetzmässigkeit bereits Andrews sowie Favre und Silbermann bekannt war (Constanz der Wärmeleitung, wenn zwei Metalle in beliebigen, löslichen Salzen gegeneinander ausgetauscht werden), und dass dieselbe nach neueren Beobachtungen nur angenähert und nicht ohne Ausnahme gültig ist.

Horstmann.

Bildungswärme der wichtigsten Palladiumverbindungen von Joannis (Compt. rend. 95, 285). Verfasser stellt nach seinen Versuchen folgende Daten zusammen:

(Pd, Br ₂)	+ 24.88 Cal.
(Pd Br ₂ , 2 K Br aq) . .	+ 7.84 »
(Pd Br ₂ + 2 K Br, aq) .	+ 12.48 »
(Pd, O)	+ 20.00 »
(Pd, Cy ₂)	+ 23.6 »
(Pd, J ₂)	+ 13.4 »
(Pd, Cl ₂)	+ 40.48 »
(Pd Cl ₂ , 2 K Cl aq) . .	+ 4.72 »
(Pd Cl ₂ + 2 K Cl, aq) .	+ 4.60 »

Die Cyanwasserstoffsäure entwickelt demnach unter den in Betracht kommenden Säuren mit PdO die grösste Neutralisationswärme. Dieselbe zersetzt auch die anderen Halogenverbindungen des Palladiums, selbst PdJ₂. Die Doppelsalze PdCl₂, 2KCl₂ und PdBr₂, 2KBr₂ hat Verfasser auch krystallographisch untersucht.

Horstmann.

Ueber die Verflüchtigung der Metalle im leeren Raum von Eug. Demarçay (Compt. rend. 95, 183). Verfasser hat gefunden, dass im Vacuum die Metalle sich schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verflüchtigen lassen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das betreffende Metall in einer mit Hilfe der Sprengel'schen Pumpe zu evacuierenden Röhre durch den Dampf von Wasser oder Methyloxalat oder Anilin oder Methylanilin u. s. w. erhitzt wurde. Durch die Röhre ging bis ca. 2 cm oberhalb des Metalls ein U-förmig gebogenes, dünnes Glasröhrchen, durch welches kaltes Wasser circulierte. Das sich verflüchtigende Metall setzte sich als spiegelnder Ueberzug auf dem Röhrchen ab. Cadmium beginnt bei 160°, Zink bei 184°, Antimon und Wismuth bei 292°, Blei und Zinn bei 360° zu verdampfen. Wahrscheinlich jedoch ist die untere Grenze der Verdampfungsfähigkeit dieser Metalle weit niedriger, aber sobald man zu erhitzen beginnt, bedeckt sich das Metall mit einem dünnen, dunkelfarbigem Ueberzug eines weit schwerer flüchtigen Suboxyds und erst nach längerem Erhitzen bemerkt man den metallischen Anflug auf dem kalten Röhrchen plötzlich sich bilden, jedenfalls durch Bersten des Oxydüberzugs veranlasst. Verfasser hofft die Schwierigkeit in der Bestimmung der Verflüchtigungstemperatur der Metalle überwinden zu können.

Pinner.

Ueber den Gefrierpunkt von Benzollösungen neutraler Substanzen von F. M. Raoult (Compt. rend. 95, 187). Wie früher bei der Untersuchung über den Gefrierpunkt wässriger Lösungen hat Verfasser jetzt auch bei Benzollösungen die Thatsache beobachtet, dass

gleiche Moleküle neutraler Körper (Ketone, Aldehyde, Aether, Kohlenwasserstoffe und deren Derivate) den Erstarrungspunkt des Benzols um dieselbe Anzahl von Graden herabdrückt. Er stellt daher das Gesetz auf, dass meist der Gefrierpunkt einer Lösung lediglich abhängig ist von dem Verhältniss der Molekülzahl des Lösungsmittels zum gelösten Körper, nicht aber von der Natur, der Zahl und der Anordnung der Atome im Molekül des gelösten Stoffes.

Pinner.

Anorganische Chemie.

Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle von Bohuslav Brauner (*Monatsh. für Chem.* 3, 486–503) ist eine ausführliche, im Auszuge nicht wiederzugebende Darlegung der Gründe zu seiner Vermuthung, dass in dem rohen Didym zwei neue Metalle (Di- β und Di- γ) enthalten seien. (Bekanntlich ist die Vermuthung der Existenz eines Metalles Di- β auch von Cleve früher ausgesprochen, seitdem aber widerrufen worden (vergl. diese Berichte XV, 2231.).

Pinner.

Ueber die Molekulargrösse der Phosphorjodüre von L. Troost (*Compt. rend.* 95, 293). Verfasser hat bei möglichst niedriger Temperatur und unter vermindertem Druck die Dampfdichte des Phosphordijodids und Phosphortrijodids bestimmt. Um Zersetzungen zu vermeiden muss man möglichst schnell auf die einzuhaltende Temperatur, ca. 265°, erhitzen. Das Phosphordijodid besitzt die Dampfdichte 19.7 (gefunden 18.0 und 20.2), so dass es P_2J_4 geschrieben werden muss, das Phosphortrijodid dagegen 14.29 (gefunden 14.32 und 14.61), so dass seine Formel PJ_3 bleibt.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Kupferoxyd von E. J. Maumené (*Compt. rend.* 95, 223). Verfasser giebt an, dass weder Kupferoxydhydrat, noch Kupferoxyd in reinem Ammoniak sich lösen, und dass die Gegenwart von Ammoniumsalzen zur Lösung beider nothwendig ist. Er fällt Kupfersulfat mit der äquivalenten Menge Natronlauge und setzt dann Ammoniak, bezw. Ammoniak und Ammoniumsulfat hinzu. Im ersten Fall sind selbst 3 Äquivalente NH_3 kaum im Stande eine Spur Kupferhydrat zu lösen, im zweiten Fall tritt die Lösung nach Zusatz je eines Äquivalentes NH_3 und $(NH_4)_2SO_4$ ein. Von Ammoniumcarbonat $(NH_4)_2CO_3$ braucht man 2 Äquivalente zur Lösung von 1 Äquivalent $Cu(OH)_2$. In Betreff der theoretischen Betrachtungen, die der Verfasser anstellt, sei auf das Original verwiesen.

Pinner.

Ueber einige gegen Lakmus neutrale Arseniate von E. Filhol und Senderens (*Compt. rend.* 95, 343). Wie früher (vergl. *diese Berichte* XV, 1078) aus Phosphorsäure haben die Verfasser jetzt aus Arsensäure durch vorsichtiges Neutralisiren das Sesquinatiumarseniat $\text{Na}_3\text{H}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ in klinorhombischen Krystallen gewonnen. Beim Erhitzen verliert das Salz ohne zu schmelzen sein Krystallwasser; bei weiterem Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse, die allmählich ihre Durchsichtigkeit verliert. Die entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalze konnten ebenso wenig wie bei der Phosphorsäure in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Dagegen gelang es auch bei der Arsensäure das Kaliumnatriumsalz $\text{K}_3\text{Na}_3\text{H}_3(\text{AsO}_4)_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ in kleinen klinorhombischen Octaëdern und das Ammoniumnatriumsalz $(\text{NH}_4)_3\text{Na}_3\text{H}_3(\text{AsO}_4)_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten. Letzteres Salz besitzt grössere Beständigkeit, wie das entsprechende Phosphat und wird durch Wasser nicht zersetzt.

Pinner.

Beiträge zur Industrie des Vanadiums von G. Witz und F. Osmond (*Bull. Soc. Chem.* 38, 49—56). Die in den Eisenwerken zu Creusot bei der Verarbeitung von Eisenoolith von Mazenay (Saône-et-Loire) entfallenden basischen Bessemerschlacken (vergl. *diese Berichte* XV, 1462) repräsentiren bei einem Gehalt von nicht ganz 2 pCt. etwa 60000 kg Vanadium pro Jahr. Zur Gewinnung des seltenen Metalls wird 1 kg der Schlacke mit 1 L Salzsäure (21—22°) übergossen und darnach ohne zu rühren mit 0.3 L Wasser überschichtet 2 Tage (eventuell auch länger) stehen gelassen: wenn die erhaltene Lösung 36—37° B. zeigt, decantirt man sie von der Kieselsäure und dem unangegriffenen Antheil und extrahirt letzteren von neuem u. s. w. Die erhaltene Lösung wird auf 15° B. verdünnt (d. h. 0.1 kg Schlacke in 1 L), wobei Kieselsäure ausfällt, die leicht auswaschbar ist. Die Flüssigkeit kann nach der Titration direkt zu Färbzwecken dienen; oder man bereitet daraus Vanadinpräparate, z. B. vanadinreiche Phosphate. Zu dem Ende verdünnt man 100 g der gelösten Schlacke auf etwa 2 L und versetzt mit ca. 25 ccm gesättigter Ammoniumacetatlösung: es entsteht ein bläulichgrauer Niederschlag, welcher neben Phosphaten des Eisens, der Thonerde u. s. w. etwa 20 pCt. Vanadium enthält, wenn die angewandte Schlacke mindestens 1.5 pCt. aufwies. — Es empfiehlt sich jedoch und zwar besonders bei noch vanadinärmeren Schlacken das Vanadin in der ursprünglicher Lösung zuvor anzureichern, indem man einen Ueberschuss von feingepulverter Schlacke hinzufügt: dadurch entfärbt sich die Flüssigkeit schnell und ein leichter, körniger, grauweisser Niederschlag setzt sich ab, der fast alles Vanadium enthält. Er wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst und dann mit Ammoniumacetat gefällt. — Um Ammoniummetavanadat aus den Niederschlägen zu bereiten, röstet man sie bei gelinder Rothgluth,

wodurch sie sich ockergelb bis braunroth färben, extrahirt die Masse mit Ammoniak, wobei eine dunkelorange gelbe Lösung entsteht, kocht bis zur Entfärbung und füllt das Ammoniummetavanadat aus dem Filtrat in der üblichen Weise mit Salmiak. — Trivanadyldiphosphat $(\text{VaO})_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, bildet den Hauptbestandtheil des oben erwähnten bläulichgrauen Niederschlages; man gewinnt es rein, wenn man eine salzsaure Lösung von Hypovanadinsäure partiell mit fixem oder kohlensaurem Alkali neutralisirt, dann überschüssiges, lösliches Phosphat und endlich Ammoniumacetat hinzufügt: die entstehende Fällung lässt sich nicht auswaschen, ohne dass sich die Filtrate blau dann grün und endlich gelb färben, während die Fällung auf dem Filter sich bräunt und Phosphorsäure verliert; die analysirte Substanz wurde in der Weise bereitet, dass man 0.5 g Metavanadat, in salzsaurer Lösung durch Glycerin reducirt und mit 0.344 g Ammoniumphosphat versetzt, auf 300 ccm verdünnte, mit 20 ccm gesättigter Ammoniumacetatlösung vermischte, die Fällung abfiltrirte, (0.5 g) schnell absog und bei 120° trocknete: $(\text{Va}_2\text{O}_4 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O})$ gefunden 53.43; 27.12; 18.23; berechnet 51.87; 29.46; 18.67). Beim Trocknen nimmt das Phosphat etwas Sauerstoff unter Braunfärbung auf. — Die vanadinreichen Phosphate lassen sich, wenn man nicht direkt die ursprüngliche Lösung der Schlacke verwenden will, erfolgreich in der Zeugdruckerei verwenden.

Gabriel.

Ueber Bildung von Salpetersäure und Salpetrigsäure von S. Kappel (*Arch. Pharm.* 17, 567—574.) Ueber Bildung von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd (daselbst 574—577). Die Bildung von Salpetrigsäure und Salpetersäure aus Ammoniak bei Gegenwart von Kupfer findet nur bei Luftzutritt statt. Wärme und Durchleiten von Kohlensäure wirken beschleunigend. Aehnlich wie Kupfer wirken Eisen und Zink, doch schwächer. — Leitet man Luft durch erwärmte Kalilauge, welche über Kupfer steht, so bildet sich Ozon und Wasserstoffhyperoxyd.

Mylus.

Ueber Patinabildung von R. Weber (*Dingl. Pol. Journ.* 245, 86—91, 125—131 u. ff.). Der Verfasser findet, dass die erste Bedingung für Bildung einer guten Patina die richtige Zusammensetzung der Bronze ist. Besonders zinkhaltige Bronzen sind es, welche sich in freier Luft schwärzen, zinkfreie, welche eine Patina annehmen. Die Ursache der schwarzen Färbung ist, neben hin und wieder wirkendem Schwefelwasserstoff, wesentlich auf die noch unbekannte Verbindung zurückzuführen, welche entsteht, wenn Kupferlösungen mit Zink in Berührung kommen; deren Luftbeständigkeit sogar Veranlassung gegeben hat, Schriftzüge auf Zink, welche im Freien ausdauern sollen, mit Kupferlösung herzustellen. Diese schwarze Verbindung bildet sich bei Zink und Kupfer enthaltenden Legierungen, wenn letztere der

Wirkung kohlensäurehaltigen Wassers ausgesetzt werden, indem ein Theil des Kupfers sich löst und vom Zink wieder niedergeschlagen wird. Unter denselben Umständen bildet sich auf Bronzen, welche nur Zinn und Kupfer enthalten ein glänzender Kupferbeschlag, der durch Oxydation zur Patina wird. Auch andere Beimischungen, wie Blei und Arsen, wirken nachtheilig bei der Patinabildung. Als Grundbedingung für gute Patinabildung und lange Dauer von Erzgüssen sieht daher der Verfasser die richtige Zusammensetzung des Metalles an. Diese Ansicht wird auf eine Menge Beispiele gestützt, welche nebst vielen Einzelheiten überhaupt im Original nachgelesen werden mögen.

Mylus.

Ueber die Fällung der Alaune durch kohlensaures Natron von Edmund J. Mills und R. L. Barr (*Chem. Soc.* 1882, 341). Verdünnte Lösungen von Kaliumaluminium- und Natriumchromalaun wurden durch verschiedene Mengen einer Lösung von kohlensaurem Natron zersetzt und der jedesmal entstandene Niederschlag bestimmt. Es fand sich, dass die Thonerdealaunlösung einen beginnenden Niederschlag zeigte, wenn das Thonerdesulfat und das Natriumcarbonat in dem Verhältniss $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \frac{3}{5}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ standen; die Fällung war halb vollendet, als das Verhältniss $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \frac{3}{2}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ bestand, und vollständige Fällung der Thonerde hatte stattgefunden, sobald $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \frac{12}{5}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ erreicht war. Der Chromalaun zeigte beginnende Fällung, als $1\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ mit $2\text{Na}_2\text{CO}_3$ versetzt war; die Hälfte des Chromoxyds war ausgefällt bei dem Verhältnisse $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 : \frac{12}{5}\text{Na}_2\text{CO}_3$; zur vollständigen Fällung war ein Ueberschuss des Carbonates nöthig.

Schertel.

Notiz über die Explosion einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Glasröhre von L. Pfaundler (*Pogg. Ann.* (2) XVII, 175). Eine mit flüssiger Kohlensäure theilweise gefüllte zugeschmolzene Glasröhre war zur Bildung krystallisirter Kohlensäure in einem Bade von Kohlensäure und Aether auf etwa -100°C . abgekühlt worden. Der eingetauchte Röhrentheil war mit Krystallen gefüllt. Als darauf die Röhre am oberen Ende frei in der Luft gehalten wurde, explodirte dieselbe heftig, obgleich sie früher Temperaturerhöhung bis zu 31° ertragen hat. Als mögliche Gründe für die Explosion bezeichnet der Verfasser das Sprödewerden des Glases durch die niedrige Temperatur oder wahrscheinlicher die thermische Ausdehnung der festen Kohlensäure.

Schertel.

Notiz über die Explosion eines Sauerstoffgasometers aus Zinkblech von L. Pfaundler (*Pogg. Ann.* (2) XVII, 176). Ein Glockengasometer aus Zinkblech, ausschliesslich zur Aufbewahrung von Sauerstoff verwendet, war mit einer geringen Menge dieses Gases

ein halbes Jahr ungebraucht stehen geblieben und explodirte als nachher das ausströmende Gas mit einem glimmenden Spahne geprüft wurde. Verfasser glaubt, dass das Sperrwasser aus der Laboratoriumsluft saure Dämpfe absorbiert habe und dadurch die Bildung von Wasserstoffgas verursacht worden sei. Die Zinkoberfläche war in der That corrodirt.

Schertel.

Organische Chemie.

Notiz über eine Auflösung von entwässertem Kupfervitriol in Methylalkohol von A. Klepl (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 25, 526). Absoluter Methylalkohol vermag wohl den amorphen, wasserfreien, nicht aber den durch Wasseraufnahme krystallinisch gewordenen Kupfervitriol zu lösen. Obige Lösung ist blaugrün gefärbt. Es ist also ein Zeichen, dass ein Methylalkohol fast oder vollkommen wasserfrei ist, wenn beim Schütteln desselben mit entwässertem Vitriol die blaugrüne Farbe auftritt. Aethylalkohol zeigt diese Eigenschaft nicht.

Schotten.

Umwandlung von Harnstoff in Cyanamid von Fenton (*Chem. Soc.* 1882, I, 262). Erhitzt man Harnstoff vorsichtig mit Natrium, so erfolgt heftige Reaktion unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoff. Der feste Rückstand, der sich in Wasser fast vollkommen löst, enthält Natriumcyanamid. Durch Zusatz von Ammoniak und Silbernitrat wird die entsprechende Silberverbindung gefällt, diese getrocknet und, in Aether suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die filtrirte, ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers das Cyanamid als eine Flüssigkeit, die bei der Berührung mit einem Glasstab sofort krystallisirt. — Aus kohlensaurem und carbaminsaurem Ammon bildet sich beim Schmelzen mit Natrium gleichfalls Cyanamid, aber nicht in so grosser Menge wie aus Harnstoff.

Schotten.

Ueber die Einwirkung der Haloidsäuren auf Blausäure von L. Claisen und F. E. Matthews (*Chem. Soc.* 1882, I, 264). Wird Salzsäuregas in Blausäure geleitet, die in dem gleichen Volum trocknen Essigäthers gelöst ist und in einer Kältemischung steht, so scheiden sich bald Krystalle aus, die mit Essigäther und gewöhnlichem Aether gewaschen und in einem trocknen Luftstrom getrocknet, die Zusammensetzung $2\text{HCN} + 3\text{HCl}$ besitzen. Die Substanz raucht an der Luft und verwandelt sich dabei in Chlorammonium und Ameisensäure. Beim Erwärmen mit Alkohol entweicht Salzsäure und Chloräthyl; Chlorammonium scheidet sich aus. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit besteht aus Ameisensäureäthyläther, Alkohol und dem nach

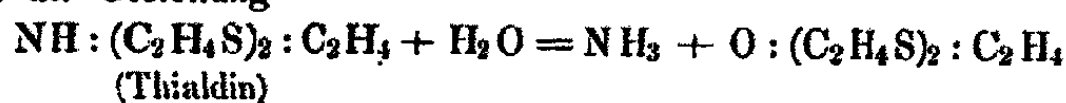
Verdunsten dieser Lösungsmittel zurückbleibenden salzsauren Salz des Formamidins, H.C.NH.NH_2 , welches schon Gautier (*Ann. Chem.* 145, 118) durch Erhitzen der Verbindung $\text{HCN} + \text{HCl}$ mit Alkohol erhielt. — Mit Bromwasserstoffsäure vereinigt sich die Blausäure unter denselben Umständen zu der sehr hygroskopischen Verbindung $2\text{HCN} + 3\text{HBr}$. — Mit der auf Wasser berechneten Menge rauchender Salzsäure unter Abkühlung zusammengebracht, bildet die Blausäure Formamid.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure von W. H. Perkin (*Chem. Soc.* 1882, I, 269). Nach erneuerten Versuchen des Verfassers (*diese Berichte* XIV, 2546) entsteht bei der Einwirkung des Acetylchlorids auf Fumarsäure in Gegenwart von Essigsäure als Hauptprodukt Maleinsäureanhydrid. Das gleichfalls bei dieser Reaktion auftretende Chlorbernsteinsäureanhydrid bildet sich in secundärer Reaktion aus jenem Anhydrid und Chlorwasserstoff; nicht aber, wie Anschütz und Bennert (*diese Berichte* XV, 640) annehmen, aus Chlorbernsteinsäure, welche ihrerseits aus Chlorwasserstoff und Fumarsäure entstanden wäre.

Schotten.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Thialdin von L. J. Eriksson (*Bull. soc. chim.* 88, 129—131). Der von Brusewitz und Cathander (*Jahresber. f.* 1866, 422) beim Eindampfen von Thialdinsulfat oder -phosphat über Schwefelsäure erhältliche, flüchtige Körper, der von Nilson (Om Thialdin, Upsala 1866) analysirt wurde, lässt sich nach dem Verfasser in beträchtlichen Mengen gewinnen, wenn man Thialdin mit verdünnter überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbad im geschlossenen Gefäss erhitzt; daneben entsteht nur Ammoniak. Die Substanz lässt sich mit Wasserdampf übertreiben, riecht aromatisch, ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und schmilzt zwischen $45-55-60^\circ$. Beim Versuch, sie aus Alkohol umzukrystallisiren, bildet sich eine weniger flüchtige und schwächer lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 102° , Siedepunkt 249° , und Dampfvolumen 5.18, welche mit Klinger's α -Acetthialdehyd, $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{S}_3$, (*diese Berichte* XI, 1023) nach Zusammensetzung und Eigenschaften identisch ist. — Der löslichere Körper wurde nicht rein erhalten; er zerfiel bei der Krystallisation, schmolz zwischen $45-60^\circ$ und $43-56^\circ$ und scheint den Analysen zufolge wesentlich aus der Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{S}_2\text{O}$ zu bestehen, welche nach der Gleichung



gebildet sein könnte; damit harmonirt auch die gefundene Menge Ammoniaks.

Gabriel.

Ueber Trimethylen von August Freund (*Monatsh. f. Chem.* 8, 625—635). Verfasser hat das durch Einwirkung von Natrium auf

Trimethylenbromid entstehende Propylen näher untersucht und es in der That als Trimethylen erkannt. Mit Brom und Jodwasserstoff vereinigt sich das dem gewöhnlichen Propylen ähnlich riechende Gas nur schwierig und es entstehen hierbei lediglich Trimethylenbromid (Sdp. 165—170°) und Normalpropyljodid (Sdp. 101.5—103°).

Plüner.

Darstellung des Acetylcyanessigäthers und einiger seiner Derivate von A. Haller und A. Held (*Compt. rend.* 95, 235). Leitet man trockenes Chloreyan in eine alkoholische Lösung von Natriumacetessigäther, so verdickt sich die Flüssigkeit unter starker Erwärmung, trübt sich und verwandelt sich schliesslich in eine gelblich weisse Masse. Setzt man, sobald der Geruch nach Chloreyan aufzutreten beginnt, ein halbes Volum Wasser hinzu, entfernt durch Ausschütteln mit Aether zurückgebildeten Acetessigäther, säuert an und schüttelt wieder mit Aether aus, so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten eine orangegelbe, sehr saure, allmählich erstarrende Flüssigkeit, den Acetylcyanessigäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, der durch Destillation im Vacuum gereinigt, eine weisse Krystallmasse darstellt, erfrischenden Geruch und brennenden Geschmack besitzt, bei 26° schmilzt, alsdann nur schwierig erstarrt und bei 19° (in flüssigem Zustande) die Dichte 1.102 zeigt. Er ist wenig in Wasser löslich, in allen Verhältnissen mischbar mit Weingeist, zerfliesslich in den Dämpfen von Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Dieselbe Verbindung erhält man, aber mit geringerer Ausbeute, wenn statt Chloreyan Cyangas in Natriumacetessigäther geleitet wird. — Durch überschüssige Kalilauge wird der Aether zersetzt in Kaliumcarbonat und Kaliumacetat. Der Aether besitzt stark saure Eigenschaften. Das Natriumsalz $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{Na}$ bildet lange, feine, seiden glänzende Nadeln, die äusserst leicht in Wasser und Alkohol löslich sind; das Calciumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, weisse klinorhombische Krystalle, die wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol sich lösen, bei 140° wasserfrei werden und in höherer Temperatur sich zersetzen.

Plüner.

Vorläufige Mittheilung über einige neue Derivate des Isobutyraldehyds von Wilh. Fosseck (*Monatsh. f. Chemie* 8, 622 bis 625). Wie Natriumacetat wirken auch andere wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink, Zinnchlorid, Schwefelsäure, in kleiner Menge auf den Isobutyraldehyd, in grösserer Menge erzeugen sie theils flüssige, theils krystallisirende Condensationsprodukte. Kalilauge erzeugt zum Theil Condensationsprodukte, hauptsächlich $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, zum Theil entstehen durch die zugleich oxydirende und reducirende Kraft des KHO Isobuttersäure, Isobutylalkohol, eine Säure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$, die bei 75—80° schmilzt, zwei neutrale Körper $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$, von denen der eine bei 51.5° schmilzt, bei 222° siedet, durch Acetylchlorid in ein Diacetat und

durch heisse, verdünnte Schwefelsäure in zwei Körper C_8H_6O übergeführt wird, während der andere bei 90° schmilzt und bei hoher Temperatur destillirt.

Pinner.

Ueber die Aether des Glycols $C_{22}H_{14}O_2$ von G. Roussseau (*Compt. rend.* 95, 232). Die vom Verfasser durch Einwirkung von Chloroform auf β -Naphthol erhaltene und früher beschriebene Verbindung $C_{22}H_{12}(OH)_2$ (vergl. diese Berichte XV, 732) löst sich beim Kochen unter tiefrother Färbung in concentrirter Bromwasserstoffsäure und beim Erkalten scheiden sich fuchsinähnliche, metallisch glänzende Nadeln ab, welche die Zusammensetzung $C_{22}H_{12}BrOH + HBr + 3H_2O$ besitzen. Dieses Bromhydrin löst sich in heissem Eisessig und beim Erkalten der Lösung erhält man broncegrüne Nadeln der Zusammensetzung $C_{22}H_{12}BrOH + C_2H_4O_2$. Die entsprechenden Chlorverbindungen gewinnt man durch mehrstündiges Erhitzen des Glycols, $C_{22}H_{12}(OH)_2$, mit Salzsäure auf 160° . Zunächst entsteht das Chlorhydrin, $C_{22}H_{12}ClOH + HCl + 3H_2O$, in chromsäureähnlichen Nadeln, das durch heissen Eisessig in $C_{22}H_{12}ClOH + C_2H_4O_2$ sich umwandelt. Mit Jodwasserstoffsäure liefert das Glycol auch beim Erhitzen auf 160° die Verbindung $C_{22}H_{12}J(OH)J_2$, die ein in den meisten Lösungsmitteln wenig lösliches, grünlich braunes Pulver darstellt. Eine entsprechende Bromverbindung, $C_{22}H_{12}Br(OH)Br_3$ entsteht durch Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Glycol, ebenso auf Zusatz von Brom zu in Eisessig gelöstem Bromhydrin. — Schwefelsäure verwandelt das Glycol in eine Verbindung $C_{22}H_{12}OH \cdot SO_3H + H_2SO_4 + H_2O$, welche aus etwas verdünnter Säure in braunrothen Blättchen krystallisirt; Salpetersäure giebt mit dem Glycol neben einer harzartigen Verbindung das in rothen, bei 190° schmelzenden Nadeln krystallisirende Nitrat $C_{22}H_{12}(ONO_2)_2$. Alle diese Aether, mit Ausnahme des Jodhydrins, gehen beim Kochen mit Alkohol in kurzer Zeit in das Pinakolin $C_{22}H_{12}O$ über; dagegen liefern sie beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge das Monäthylat $C_{22}H_{12}OH \cdot OC_2H_5$, welches bei 144° schmilzt.

Pinner.

Ueber die stickstoffhaltigen Colloïde von E. Grimaux (*Bull. soc. chim.* 38, 64—69). Verfasser definirt die Proteïnkörper »als stickstoffhaltige Colloïde, welche durch Aufnahme von Wasser in Kohlensäure, Ammoniak und Amidosäuren zerfallen«. Synthetisch erhältliche, stickstoffhaltige Colloïde, welche in ähnlicher Weise zerfallen, würden demnach den Eiweissstoffen analog sein. — Die Eiweissstoffe selber künstlich darzustellen, müsste man von Condensationsprodukten, die gleichzeitig die Reste der Amidosäuren, Leucin, Alanin, Tyrosin u. s. w. enthalten, ausgehen, da alle diese Produkte bei der Spaltung auftreten; die einfacheren, stickstoffhaltigen Colloïde wird man dagegen aus dem Condensationsprodukte einer einzigen Amido-

säure bereiten können. — Die letztere Aufgabe hat Grimaux zu lösen versucht, indem er Schaal's Asparaginsäureanhydrid, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ [= 8 Moleküle Asparaginsäure minus 7 Moleküle Wasser; es entsteht aus Asparaginsäurechlorhydrat bei 200° ; bildet ein weisses, unlösliches Pulver und enthält unter 100° 12 Moleküle Wasser; vergl. *Jahresber. f.* 1871, 738] bei $125-130^\circ$ mit dem halben Gewicht Harnstoff 2 Stunden lang erhitzte. Es entstand eine dicke, fast glänzlich wasserlösliche Masse, deren gummiartige Lösung die Eigenschaften eines Colloids zeigte; alle Säuren, z. B. Essigsäure, ferner die Salze der Alkalien, die Sulfate der Magnesia, der Thonerde u. s. w., Tannin, fällen es gelatinös; überschüssige Salz- und Salpetersäure lösen es wieder, doch giebt diese Lösung auf Wasserzusatz eine flockige Fällung. Wird zuvor fixes Alkali zur Lösung gegeben, so bleibt sie auf Zusatz von Säuren oder Salzen klar, fügt man aber Ammoniumsulfat hinzu, so giebt die klar gebliebene Lösung mit Essigsäure wieder eine Fällung. Die nach dem Auswaschen bei 100° getrocknete Substanz stellt eine durchsichtige, dem Albumin ähnliche, in Wasser nicht mehr lösliche Masse dar. Dialysirt man, statt mit Essigsäure zu fällen, die Lösung und dampft sie im Vacuum ein, so besitzt der hinterbleibende Polyasparaginharnstoff dasselbe Aussehen, ist aber wasserlöslich; wasserunlöslich dagegen, wenn die dialysirte Lösung bei 100° eingedampft wurde. Die alkalische Lösung färbt sich wie Proteinsubstanz mit Kupfersulfat violett. Mit Barytwasser auf 150° erhitzt, liefert die Substanz Ammoniak und Asparaginsäure. Die Analyse führte zur Formel $C_{34}H_{40}N_{10}O_{25}$ = 8 Moleküle Asparaginsäure + 2 Moleküle Harnstoff — $2NH_3$ — $9H_2O$. — Erhitzt man das Anhydrid $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ 2 Stunden auf 150° in einem Strom trocknen Ammoniaks, so bildet sich ein Colloid von ähnlichen Eigenschaften wie das obige.

Gabriel.

Ueber Choloïdänsäure von P. T. Clève (*Bull. soc. chim.* 88, 131 bis 136. Nach Latschinoff's Untersuchungen (*diese Berichte* XII, 1518) ist die Choloïdänsäure nicht wie Redtenbacher annahm, nach der Formel $C_{16}H_{24}O_7$ sondern $C_{10}H_{16}O_4$ zusammengesetzt, also isomer mit der Camphersäure und daher als Cholecamphersäure bezeichnet worden. Durch die Formel $C_{20}H_{28}O_6$ (d. h. 2 Moleküle Cholecamphersäure minus 2 Moleküle Wasser) wird die Zusammensetzung der Cholansäure nach Tappeiner (*diese Berichte* XI, 2288) ausgedrückt, während Clève (*diese Berichte* XIV, 1410) die Formel $C_{24}H_{36}O_7$ aufstellte. Verfasser setzt deshalb das Studium der Choloïdänsäure fort. Zu dem Ende oxydirte er 1 kg Cholalsäure mit Salpetersäure, behandelte das zähe Reaktionsprodukt mit verdünnter Essigsäure und behielt dabei ein weisses Pulver zurück, welches in Barytwasser gelöst, filtrirt, mit Salzsäure ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt wurde; die ersten Krystallfraktionen waren Cholansäure, $C_{28}H_{36}O_7$; die fol-

genden, sehr leicht in Essigsäure löslichen wurden aus siedendem Wasser in kleinen, biegsamen Nadeln erhalten und zeigten in sechs verschiedenen Fraktionen die Eigenschaften und Zusammensetzung der Redtenbacher'schen Choloïdonsäure, $C_{17}H_{25}O_7$. (C: H gefunden im Mittel 59.41: 7.31; berechnet 59.82: 7.33 pCt., Latschinoff fand im Mittel 59.96: 8.20 pCt.) Das Bleisalz, $C_{17}H_{24}Pb_3O_8$, entsteht aus Bleiacetat und der alkoholischen Lösung der Säure und bildet ein weisses Pulver. Das Silbersalz, $C_{17}H_{23}Ag_2O_7$, wurde aus Silbernitrat und einer gesättigten Lösung von Choloïdonsäure in verdünntem Ammoniak als voluminöser, bald in mikroskopische, lichtbeständige Nadeln übergehender Niederschlag erhalten; es ist unbeständig und scheint durch Waschen mit Wasser zerlegbar. (Die Silberbestimmung gab 36.91 statt 38.92 pCt.) — Hieraus folgt, dass Choloïdonsäure die Formel $C_{17}H_{25}O_7$ besitzt, nicht isomer mit Camphersäure ist und nicht als Hydrat der Cholonsäure aufgefasst werden kann (siehe oben). Die von Latschinoff aus seiner Cholecamphersäure erhaltene Cholonsäure präexistierte wahrscheinlich in ersterer, da Cholonsäure, wie oben gezeigt, aus Cholonsäure und Salpetersäure entsteht. — Die zwischen der Cholan- und Choloïdonsäure liegenden, wenig wasserlöslichen Fraktionen geben mit Salpetersäure längere Zeit erhitzt und mit Wasser behandelt, keine Choloïdonsäure, sondern nach Umkrystallisieren aus Eisessig eine ihr sehr ähnliche, selbst in heissem Wasser sehr schwer lösliche Säure, in biegsamen Nadeln, welche die Formel $C_{16}H_{24}O_7$ erhalten und als Pseudocholoïdonsäure bezeichnet werden. [Tappeiner erhielt aus Cholan- und Salpetersäure eine ähnlich zusammengesetzte Substanz, die er indess als identisch mit Choloïdonsäure ansieht.]

Das Bleisalz bildet sich aus Bleiacetat und alkoholischer Lösung der Säure als amorpher, weisser Niederschlag und zeigt bei 100° die Zusammensetzung $C_{16}H_{21}Pb_3O_7$ ¹⁾.

Das Silbersalz, $C_{16}H_{22}Ag_2O_7$, stellt mikroskopische Nadeln dar.

Auf Biliansäure (*diese Berichte* XIV, 1410) wirkt Salpetersäure beim Erwärmen heftig ein (Unterschied von der Cholonsäure); auf Zusatz von Wasser scheiden sich alsdann wenig Oeltröpfchen ab, und im wesentlichen scheint sich Cholesterinsäure gebildet zu haben.

Gabriel.

Ueber die Bestandtheile des Corallins von Carl Zulkowsky (*Monatshefte für Chem.* 8, 465—485). Brom wirkt auf Aurin nicht in so einfacher Weise ein, wie Dale und Schorlemmer (Ann. 196, 81) angaben. Auf Zusatz einer eisessigsauren Aurinlösung zu einer eben solchen Bromlösung scheiden sich allmählich zwei Substanzen aus, erst eine broncefarbene, dann eine fast farblose. Die erste, welche

¹⁾ Im Original steht fälschlich $C_{16}H_{21}Pb_3O_7$.

nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte und sowohl durch heisse Essigsäure wie durch Wasser und Weingeist zersetzt wird, scheint die Zusammensetzung $C_{19}H_{10}Br_4O_3 \cdot 2HBr$ zu besitzen. Beim Kochen mit Wasser und Weingeist giebt sie an diese HBr ab (ca. 12.5 pCt.) und geht in $C_{19}H_{10}Br_4O_3 \cdot HBr + H_2O$ über. Ein Kalisalz dieses Bromaurins konnte nicht in reiner Form gewonnen werden. Die zweite, fast farblose Substanz zeigte die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}Br_6O_6$, vielleicht $C_{19}H_{10}Br_4O_3 + C_2H_2Br_2O_2 - H_2O$. Glatter wie auf Aurin wirkt Brom auf Methyaurin, und wenn man verdünnte eisessigsäure Lösungen unter Vermeidung von Erwärmung auf einander reagiren lässt, so erhält man die Verbindung $C_{20}H_{12}Br_4O_3 \cdot HBr + H_2O$ in messinggelben Krystallen. Durch Behandeln mit heissem Wasser verliert dieselbe HBr und geht in $C_{20}H_{12}Br_4O_3$ über. — Durch Schmelzen von Methyaurin mit Aetzkali bei möglichst niedriger Temperatur konnte Verfasser kein Dioxybenzophenon, $CO(C_6H_4OH)_2$, sondern nur Paroxybenzoesäure und phenolartige Körper gewinnen. Dagegen gelang die Isolirung des Dioxybenzophenons beim Erhitzen des Methyaurins mit Wasser auf 240° .

Der früher vom Verfasser beschriebene, durch Oxydation eines im Corallin enthaltenen Körpers gewonnene und wie Phenophtalein zusammengesetzte Farbstoff, der als Corallinphtalein bezeichnet worden war, wird durch Erhitzen mit Wasser auf 250° nur in eine pechartige Masse verwandelt und liefert beim Schmelzen mit Aetzkali ausser Phenolen lediglich Paroxybenzoesäure.

Die früher vom Verfasser als oxydirtes Aurin bezeichnete Substanz, der die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_5 + H_2O$ zugeschrieben worden war, ist nichts anderes als unreines Aurinsulfat gewesen.

Pinner.

Ueber die Bedingungen der Rosanillinbildung von A. Rosenstiehl und M. Gerber (*Compt. rend.* 95, 238). Die Verfasser theilen die von ihnen untersuchten Basen in Beziehung zu ihrer Fähigkeit, Rosaniline zu erzeugen, in drei Klassen ein: 1) Paratoluidin, α -Metaxylidin und Mesidin liefern für sich allein oder je zwei zusammen mit Arsensäure erhitzt keine Spur eines rothen Farbstoffs, wohl aber wenn sie mit den Basen der zweiten Klasse vermischt werden. Zu der zweiten Klasse gehören: Anilin, Orthotoluidin und γ -Metaxylidin. Auch diese Basen liefern unter sich mit Arsensäure erhitzt kein Fuchsin. Freilich haben die Verfasser beim Orthotoluidin stets geringe Mengen eines Farbstoffes erhalten, während dasselbe nach den Arbeiten von E. und O. Fischer kein Fuchsin liefern sollte. Sie nehmen daher an, dass dieses Toluidin entweder nicht vollständig von der Paraverbindung befreit werden kann, oder dass es in hoher Temperatur eine intramoleculare Veränderung erleidet. Zur dritten Klasse endlich gehören Metatoluidin und das symmetrische Xylidin, welche weder für

sich, noch mit einer Base der beiden anderen Klassen gemischt, im Stande sind, Fuchsin zu liefern.

Pinner.

Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums von Ad. Renard (*Compt. rend.* 95, 245). Verfasser hatte früher (vergl. diese Berichte XV, 1086) angegeben, aus den Destillationsprodukten des Colophoniums einen bei ca. 150° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$, (Decen) isolirt zu haben. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass dieser Kohlenwasserstoff nichts anderes als ein Gemenge von C_9H_{18} und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist. Ausserdem wurden noch zwei Homologe C_7H_{14} und C_8H_{16} aufgefunden. Alle diese Kohlenwasserstoffe werden von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen und sind durch wiederholte Behandlung der zwischen 90° bis 160° siedenden Antheile des Rohöls mit Schwefelsäure, Fraktioniren des aufschwimmenden Oels und schliessliches Schütteln der einzelnen Fraktionen mit etwas rauchender Schwefelsäure, um dieselben von den Homologen des Benzols zu befreien, gereinigt worden. Die Verbindung C_7H_{14} siedet bei 95—98° und hat bei 20° die Dichte 0.742, C_8H_{16} siedet bei 120—123° und hat die Dichte 0.764 bei 19°, endlich siedet C_9H_{18} bei 147—150° und besitzt die Dichte 0.787 bei 20°. Durch Brom werden sie im Dunkeln nicht verändert, im Sonnenlicht liefern sie damit unter Bromwasserstoffentwicklung Substitutionsprodukte. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt kaum auf sie ein, wohl aber erzeugt rauchende Salpetersäure in ziemlich lebhafter Reaktion verschiedene Produkte aus ihnen.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Aceton auf Phenanthrenchinon, beide allein und in Gegenwart von Ammoniak von F. Japp und F. Streatfield (*Chem. Soc.* 1882, I, 270). Phenanthrenchinon, Aceton und concentrirtes, wässriges Ammoniak wirken im geschlossenen Gefäss unter Temperaturerhöhung aufeinander unter Bildung eines in Wasser und Aether unlöslichen, krystallisirten Körpers, $C_{17}H_{13}NO_3$. Wird derselbe mit concentrirter Salzsäure, Oxalsäure oder Ameisensäure übergossen, einen Tag stehen gelassen und wird dann Wasser zugesetzt, so scheiden sich farblose, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 90° schmelzende Blättchen von der Formel $C_{17}H_{14}O_3$ aus. Beim Kochen mit Alkohol, Wasser oder Alkalien scheiden beide Körper Phenanthrenchinon ab. Ammoniakgas verwandelt den stickstofffreien Körper in ätherischer Lösung wieder in den stickstoffhaltigen. Der stickstofffreie Körper zerfällt beim Erhitzen in Phenanthrenchinon und Aceton; er bildet sich auch beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit einem grossen Ueberschuss von Aceton auf 200° im geschlossenen Rohr. Mit Acetessigäther vereinigt sich Phenanthrenchinon unter Wasseraustritt zu dem noch nicht näher untersuchten Körper $C_{20}H_{16}O_4$.

Schotten.

Ueber einige Derivate der Isophtalsäure von Bruno Beyer (*Journ. pr. Chem. N. F.* 25, 465—516). Verfasser hat zunächst die γ -Nitroisophtalsäure von Fittig und Storrs (*Ann. Chem.* 153, 283) genauer untersucht und eine grosse Anzahl von Salzen derselben dargestellt. Die Säure krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser, löst sich in 685 Theilen Wasser von 15° und in 1.23 Theilen Wasser von 99° und schmilzt bei $248-249^{\circ}$. Der Aethyläther schmilzt bei 83.5° , der Methyläther bei 121.5° . Die aus der Nitrosäure mittels Zinns und Salzsäure gewonnene Amidoisophtalsäure krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser. Sie löst sich in 962 Theilen Wasser von 15° und in 108.2 Theilen von 99° . Sie bildet mit Säuren und Metalloxyden meist gut krystallisirende Salze, die sämmtlich genau untersucht worden sind. Besonders schön krystallisirt das Platindoppelsalz; aus heisser wässriger Lösung + $3\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser. Der Aethyläther (Schmelzpunkt 118°) und der Methyläther (Schmp. 176°) wurden aus den entsprechenden Aethern der Nitrosäure durch Reduktion mit Salzsäure und Zinkstaub dargestellt. Die aus der Amidosäure mittelst Salzsäure und Kaliumnitrit dargestellte Diazosäure, deren ausführliche Beschreibung später folgen soll, geht beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure in die Gemische von Oxy- und Monochlorisophtalsäure über. Die Oxysäure wird durch Neutralisiren des Gemisches mit Calciumcarbonat und Kochen mit überschüssigem Aetzkalk in das unlösliche, basische Kalksalz übergeführt. Das Kalksalz der gechlorten Säure löst sich leicht in heissem Wasser und in 28 Theilen Wasser von 15° . Es krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser. Die übrigen Salze krystallisiren ebenfalls. Die freie Säure ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in heissem; sie krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser und schmilzt bei 278° . Der Aethyläther schmilzt bei 45° . Die schon erwähnte γ -Oxyisophtalsäure ist identisch mit der von Heine und Lönnies (*diese Berichte* XIII, 491 und 703) durch Schmelzen von Sulfoisophtalsäure mit Kalihydrat gewonnenen Säure. Sie löst sich in 5.4 Theilen kochendem Wasser und in 1720 Theilen Wasser von 15° . Der Schmelzpunkt liegt bei 285° . Schotten.

Ueber die Lösungen, welche Salicylsäure mit Wasser bildet von W. Alexeew (*Journ. pr. Chem. N. F.* 25, 518). Lösungen von Salicylsäure, im offenen Gefäss bei einer Temperatur unterhalb 100° bereitet, scheiden die Säure beim Erkalten stets krystallinisch ab. Lösungen von 4.57—61.2 pCt., im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur über 100° bereitet, scheiden die Säure beim Erkalten ölig ab. So scheidet z. B. eine Lösung von 5.9 pCt., über 100° erhitzt, bei 73° flüssige Säure ab, unter 100° bereitet aber bei 91.5° starre Säure. Der Verfasser will durch diese Mittheilung die Unrichtigkeit der Meinung darthun, dass in Lösungen alle Körper sich in flüssigem Zustande

befinden und dass der Aggregatzustand auf die Löslichkeit keinen Einfluss habe.

Schotten.

Ueber zwei Anhydride der Paroxybenzoësäure, vorl. Mitth. von A. Klepl (*Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 525). Paroxybenzoësäure zersetzt sich beim Destilliren nur etwa zur Hälfte in Phenol und Kohlensäure. Im Uebrigen entstehen Anhydride und Wasser, sowie eine Substanz $C_{12}H_{10}O_3$, aus 2 Molekülen Säure durch gleichzeitigen Verlust von Kohlensäure und Wasser entstanden. Vermeidet man Ueberhitzung und unterbricht die Destillation, sobald der Rückstand fest geworden, so hinterbleibt ein Gemenge zweier Anhydride der Paroxybenzoësäure, welche durch Auskochen mit absolutem Alkohol von einander zu trennen sind. Das unlösliche, vorwiegend gebildete ($\frac{1}{3}$ der angewendeten Säure) ist ein weisses, amorphes Pulver, welches sich erst bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, zersetzt. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Seine procentische Zusammensetzung ist $C_7H_4O_2$, seine Eigenschaften deuten aber auf ein höheres Molekulargewicht. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert es dieselbe Sulfosäure, wie Paroxybenzoësäure; durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge geht es in jene über; mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr erhitzt, zersetzt es sich in Kohlensäure und Phenol. Das in kochendem Alkohol lösliche Anhydrid, $C_{21}H_{14}O_7$, ist ebenfalls weiss und amorph; es schmilzt gegen 275° . Es wird schon durch Erwärmen mit verdünnten Alkalien in Paroxybenzoësäure verwandelt. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, bildet es ein krystallinisches Monoacetylderivat (Schmp. 230°). Der Verfasser wird auch die Einwirkung von Phosphoroxchlorid und Acetylchlorid auf Paroxybenzoësäure studiren und die Produkte mit den analogen aus Salicylsäure entstandenen vergleichen.

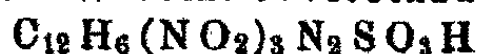
Schotten.

Ueber die Nitroderivate der Azobenzolparasulfosäure von J. v. Janovsky (*Monatsh. für Chem.* 8, 504 — 509). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Azobenzolsulfosäure entstehen je nach der Temperatur und der Concentration der Säure Mono-, Di- oder Trinitroderivate der Sulfosäure. Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.41 liefert bei 15 Minuten langem Kochen mit der Sulfosäure zwei Nitroazobenzolsulfosäuren, von denen eine, die nur in sehr untergeordneter Menge entsteht, in kaltem Wasser sehr schwer, die zweite leicht löslich ist, in kleinen Blättchen krystallisirt und bei der Reduktion neben Sulfanilsäure ein Phenylendiamin giebt, welches die Metaverbindung zu sein scheint, so dass die Nitroverbindung selbst die Constitution $C_6H_4 \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{1}{N_2} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{SO_3H}$ besitzen müsste. Ihr Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei in orangerothern, rhombischen Tafeln, ihr Natriumsalz in leicht löslichen, gelben, rhombischen Blättern, ihr

Bleisalz in schwer löslichen, glänzenden Nadeln, ihr Baryumsalz in orangegelben Prismen.

Erhitzt man Azobenzolsulfosäure mit 10 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.45 auf 100°, so entsteht eine Dinitrosäure in Nadelsternen, die bei der Reduktion neben Sulfanilsäure ein Triamidobenzol liefert, so dass sie $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ constituirt sein muss. Ihr Kaliumsalz krystallisirt in gelben, dicken, flachen, beim Erhitzen stark detonirenden Nadeln, ihr Baryumsalz in warzenförmig gruppirten Nadeln, ebenso ihr Bleisalz, während das Silbersalz ein gelbes, sehr schwer lösliches, explosives Pulver darstellt.

Bei Verwendung einer Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.48—1.51 erhält man eine Trinitroverbindung



in sternförmig gruppirten Blättchen, deren Baryumsalz in gelben, schwer löslichen Warzen, deren Kaliumsalz in schwer löslichen Nadeln krystallisirt und deren Silbersalz sehr explosiv ist.

Pinner.

Wirkung des Broms auf Chinolin und Pyridin von Ed. Grimaux (*Bull. Soc. Chim.* 88, 124—129). Sind im Cinchonin und anderen Alkaloiden Kerne von Basen der Chinolin- resp. Pyridinreihe als solche (eventuell substituirt) oder im reducirten Zustande (hydrogène) vorhanden? Zur Entscheidung dieser Frage sollen die Bromadditionsprodukte von Chinolin und Pyridin mit den aus Cinchonin erhältlichen verglichen werden. Nach vorläufigen Versuchen scheinen letztere von ersteren durchaus verschieden. Genauer untersucht wurden jedoch zunächst nur die folgenden Produkte.

Chinolinbromür. 1 Theil der Base, mit 2—3 Theilen Wasser vermischt, wird unter Vermeidung jeder Erwärmung mit 2 Theilen Brom nach und nach versetzt; die entstandene rothe, krystallinische, leicht zersetzliche Masse im 3fachen Gewicht siedenden Chloroform gelöst und die Lösung schnell abgekühlt. Dabei scheiden sich chromsäureähnliche, feine, rothe Nadeln ab, die in trockner Luft Brom und Bromwasserstoff abgeben und daher im feuchten Zustand analysirt wurden, wobei das Verhältniss $C_9:Br_4$ gefunden, und daher auf ein Tetrabromür, $C_9H_7NBr_4$, geschlossen wurde; selbiges wird durch Kali oder Schwefelwasserstoff in Chinolin zurückverwandelt. Kocht man dagegen die Chloroformlösung 5—6 Minuten und lässt sie 24 Stunden stehen, so scheiden sich voluminöse, rothbraune Nadeln des Chinolindibromürbromhydrats, $C_9H_7NBr_2 \cdot HBr$, aus; dieselbe Umwandlung vollzieht sich, aber langsamer, in der kalten Chloroformlösung, oder wenn man das Tetrabromür mit dem gleichen Gewicht (nicht mehr, sonst entstehen unkrystallisirbare Oele) Alkohols übergiesst, wobei die entstehende Lösung aufkocht und Bromalgeruch wahrnehmbar ist. Das Dibromürbromhydrat löst sich sehr leicht in Alkohol

und Aether, wenig in Bromwasserstoffsäure, nicht in Chloroform, und schmilzt bei 88° . Mit Wasser gekocht zerfällt es in Chinolin, Bromwasserstoff und etwas bromhaltiges Harz. Längere Zeit in Kali gelöst stehen gelassen oder in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, wird es in Chinolin zurückverwandelt und entwickelt mit Ammoniak in der Kälte Stickstoff. — Brom und Pyridin wirken wie Brom und Chinolin auf einander. Das Additionsprodukt ist noch zersetzlicher; in dem 6—7 fachen Gewicht Chloroform gelöst und abgekühlt scheidet es sich in feinen, nach einigen Stunden farblosen Nadeln aus. Beim Erwärmen oder längeren Stehenlassen der Chloroformlösung oder beim Benetzen des Bromürs mit Alkohol bilden sich rothe, leicht zerbrechliche Platten vom Schmelzpunkt 126° , denen die Formel $(C_5H_5NBr_2)_2 \cdot HBr$ zukommt. Sie verlieren an trockener Luft oder im Vacuum Glanz und Farbe, lösen sich in Wasser, krystallisiren gut aus Bromwasserstoffsäure, werden von Kali oder Alkalicarbonat unter Entwicklung von Pyridingeruch gelöst, fallen aber, wenn die Lösung nicht zu lange gestanden, auf Säurezusatz als hellbraunes Pulver wieder aus. Mit Wasser erhitzt giebt die Substanz Brom, mit Kali oder Schwefelwasserstoff Pyridin (Sdp. 116°), mit Ammoniak Stickstoff. Auch aus β -Lutidin (Oechsner) entsteht ein an der Luft sehr unbeständiges Bromadditionsprodukt (Schmp. 64°). Eine ähnliche Verbindung des Nicotins, das Bromhydrat des Dibromnicotindibromürs, $C_{10}H_{12}Br_2N \cdot Br_2 \cdot HBr$, hat Huber beschrieben (*Jahresber.* 1864, 435). Cahours' und Etard's Nicotintetrabromür hält der Verfasser für Dibromnicotindibromür, weil es mit Bromwasserstoffsäure die Huber'sche Verbindung giebt (*diese Berichte* XIII, 1744 f.). Das Nicotin scheint demnach einen nicht hydrogenisirten Pyridinkern zu enthalten.

Gabriel.

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe (IV. Mittheilung) von Zd. H. Skraup (*Monatsh. für Chem.* 3, 531—569). Unter Benutzung seiner Methode zur Synthese des Chinolins hat Verfasser die drei Oxychinoline, in denen das Hydroxyl im stickstofffreien Kern sich befindet, aus den drei Amidophenolen dargestellt. Das o-Chinophenol ist identisch mit dem α -Oxychinolin von Bedall und O. Fischer und mit dem α -Chinophenol von Weidel und Cobenzl; das p-Chinophenol vielleicht identisch mit dem β -Chinophenol von Weidel und das m-Chinophenol mit dem zweiten Oxychinolin von Bedall und Fischer. Bei der Darstellung der Oxychinoline aus einem Gemenge der entsprechenden Nitro- und Amidophenole mit Glycerin und Schwefelsäure ist es nothwendig, namentlich die Amidophenole, oder besser deren Chlorhydrate in völlig reinem Zustande zu verwenden. Das o-Oxychinolin, C_9H_7NO , am besten durch wiederholte Destillation völlig gereinigt, erweicht bei 72° , schmilzt bei 73 — 74° , erstarrt dann bei 53 — 55° , siedet wenn rein, unzersetzt bei 266.6° (corr. 752 mm Bar.)

und ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, schwierig in Aether, sehr leicht in Benzol löslich. Es riecht eigenthümlich phenolartig, schmeckt brennend, sublimirt sehr leicht und färbt sich am Licht allmählich röthlich. Seine Lösung in absolutem Alkohol und Benzol ist farblos, auf Zusatz von Wasser wird die erstere intensiv gelb, ebenso sind seine Lösungen in Säuren und Alkalien gelb. Durch Eisenchlorid wird seine alkoholische Lösung schwarzgrün gefärbt, durch Soda wird die Färbung erst dunkler, dann entsteht ein schmutzig braungrüner Niederschlag. Durch Salzsäure wird die Färbung verhindert. Eisenvitriol erzeugt einen dunkelbraunrothen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Die Lösung des Oxychinolins in Kalilauge giebt mit Silbernitrat einen flockigen, allmählich krystallinisch werdenden, mit Sublimat einen orangegelben, krystallinischen, mit Bleinitrat einen hellgelben, flockigen, mit Chlorbaryum einen weissen, pulverigen Niederschlag. Von Salzen sind dargestellt worden: das saure Sulfat, $C_9H_7NO \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, hellgelbe, in Wasser leicht lösliche Prismen, das Chlorhydrat, $C_9H_7NO \cdot HCl + H_2O$, gelbe, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen, das Platindoppelsalz, $(C_9H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, lange goldgelbe, schwer lösliche Nadeln und das Pikrat, $C_9H_7NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe, in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Prismen, die bei 170° zusammensintern und bei $203-204^\circ$ schmelzen. Die Acetylverbindung, $C_9H_6NO \cdot C_2H_3O$, mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, ist ein auch bei -20° nicht erstarrendes, bei ca. 280° siedendes Oel, das langsam schon beim Stehen an der Luft, schneller durch Basen sich zersetzt, leicht in Salzsäure sich löst und dann mit Platinchlorid das Platindoppelsalz, $(C_9H_6NO \cdot C_2H_3O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, in gelben Krystallbüscheln liefert. Charakteristisch für das Oxychinolin ist das Kupfersalz, $(C_9H_6NO)_2Cu$, welches auf Zusatz von Kupferacetat zur alkoholischen Oxychinolinlösung als zeisiggelbes Pulver niederfällt. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Oxychinolin bei 0° in ein nicht zu trennendes Gemenge von Mono- und Dinitrooxychinolin. Dies Gemenge löst sich in heisser, verdünnter Kalilauge mit hochgelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten als Kaliumsalz in feinen, gelben Nadeln ab. In alkoholischer Lösung wird es durch Eisenchlorid intensiv granatroth gefärbt. — Durch Brom wird das *o*-Oxychinolin in Dibromoxychinolin, $C_9H_5Br_2NO$, welches bei $195-196^\circ$ schmelzende, weisse Nadeln bildet, durch überschüssiges Brom anscheinend in ein Bromadditionsprodukt des Dibromderivats übergeführt. — *o*-Methoxychinolin oder *o*-Chinanol, $C_9H_6NO \cdot CH_3$, wurde direct aus *o*-Nitro- und *o*-Amidoanisol mit Glycerin und Schwefelsäure dargestellt und als ein bei $265-268^\circ$ siedendes, fast farbloses, an der Luft braun werdendes Oel erhalten,

das ein in röthlichgelben, kurzen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, liefert.

p-Oxychinolin, am besten durch Umkrystallisiren seines Chlorhydrats zu reinigen, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, spröden Prismen, schmilzt bei 193° , siedet oberhalb 360° , ist sehr schwer in Wasser und Aether, noch schwieriger in Benzol und Chloroform, leichter in Alkohol löslich, löst sich leicht in Säuren und Alkalien, auch in Barytwasser, worin die Orthoverbindung unlöslich ist, giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid schwach gelbliche Färbung, mit Eisenvitriol keine Reaction, giebt in alkalischer Lösung mit Silbernitrat einen gelblichen, gelatinösen, mit Sublimat einen lichtgelben, pulvrigen, mit Bleinitrat einen fast weissen, flockigen, mit Baryumnitrat keinen Niederschlag. Mit Kupferacetat liefert es nach Neutralisation mit Ammoniak einen grünen Niederschlag. Von Salzen sind dargestellt worden: das Chlorhydrat, $C_9H_7NO \cdot HCl + H_2O$, meist gefärbt, sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol und in concentrirter Salzsäure löslich. Das Sulfat konnte nicht von normaler Zusammensetzung erhalten werden; das Pikrat fällt in goldglänzenden, bei $235-236^\circ$ schmelzenden Nadeln aus; das Platindoppelsalz, $(C_9H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag. Ein Kupfersalz, $(C_9H_6NO_2)_2Cu \cdot 2C_2H_4O_2$, scheidet sich auf Zusatz von Kupferacetat zur alkoholischen Oxychinolinlösung allmählich in spitzkeilförmigen Krystallen aus, die in auffallendem Licht fast schwarz, in durchfallendem amethystblau erscheinen. — Trägt man *p*-Oxychinolin in 4—5 Theile concentrirte Salpetersäure ein und erwärmt dann vorsichtig bis zur Lösung, so fällt auf Zusatz von Wasser das Nitrat des Nitrooxychinolins, $C_9H_6(NO_2)NO \cdot HNO_3 + H_2O$, in orangeröthen Prismen nieder, die leicht in wenig Wasser, schwieriger in vielem Wasser, reichlich auch in Alkohol sich lösen. Durch Auflösen in Natriumcarbonat und Ansäuern mit Essigsäure erhält man daraus das Nitrooxychinolin, $C_9H_6(NO_2)NO$, in gelben Nadeln, die nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, leicht auch in Alkalien und Säuren sich lösen, bei $139-140^\circ$ schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid röthliche Färbung, mit Kupferacetat eine gelbbraune Fällung und mit Silbernitrat einen orange gelben Niederschlag geben. Das Kaliumsalz bildet gelblichbraune, spröde Nadeln, das Barytsalz orangeröthe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. — Auf vorsichtigen Zusatz von Brom zur weingeistigen Lösung des Oxychinolins scheidet sich das bromwasserstoffsäure Salz des Bromoxychinolins, $C_9H_6BrNO \cdot HBr$, in röthlichgelben, schweren Körnern ab. Dasselbe ist schwer in absolutem, leicht in heissem, wässrigem Alkohol löslich und wird durch viel heisses Wasser, worin es sich löst, theilweise zersetzt. Aus seiner verdünnt alkoho-

lischen Lösung wird durch Soda das Bromoxychinolin, C_9H_6BrNO , gefällt. Es bildet fast farblose Nadeln, schmilzt bei $184-185^\circ$ und ist in heissem, verdünnten Alkohol leicht löslich. Es giebt mit Silbernitrat erst nach Zusatz von Ammoniak eine gelbliche, flockige Fällung, ebenso mit Kupferacetat erst nach Neutralisation einen olivengrünen Niederschlag.

Die Acetylverbindung, $C_9H_6NO \cdot C_2H_3O$, ist ein schwierig erstarrendes und dann bei $36-38^\circ$ schmelzendes, hellgelbes Oel, siedet bei 298° und ist leicht in Alkohol und Aether, auch in heissem Wasser löslich. Ihr Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Die Benzoylverbindung, mittelst Benzoylchlorid dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt, bildet weisse, feine Nadeln, die fast unlöslich sind in Wasser, Alkohol, Aether, Salzsäure, schwer löslich in Alkalien und bei $230-231^\circ$ schmelzen. — *p*-Chinanisol, mittelst Jodmethyl und Kaliumhydrat aus dem Oxychinolin dargestellt, ist ein nicht erstarrendes Oel; sein Platindoppelsalz, $(C_9H_6NO \cdot CH_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, bildet orangerothe Nadelchen. — Kocht man das Oxychinolin mit Zinn und Salzsäure, so erhält man das Chlorhydrat eines Oxyhydrochinolins, das jedoch noch etwas Chlor gebunden enthält und in freiem Zustande an der Luft sich bald braun, dann humusartig färbt. Mit Eisenchlorid färbt sich die freie Base rothviolett, beim Kochen bräunlich, unter Verbreitung eines starken Chinongeruches.

m-Oxychinolin, durch Umkrystallisiren des sauren Oxalats gereinigt, bildet schwach bräunliche, geruchlose und fast geschmacklose Prismen, schmilzt unter totaler Schwärzung bei $235-238^\circ$, sublimirt bei raschem Erhitzen unzersetzt und siedet unter starker Zersetzung bei höherer Temperatur als die Paraverbindung. In Alkohol ist es etwas, in Wasser viel schwerer löslich als *p*-Oxychinolin, seine Lösungen in Alkalien und unzureichenden Säuremengen sind intensiv gelb. In alkoholischer Lösung wird es durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt, mit Silbernitrat giebt es einen weissen, gallertigen, mit Sublimat und Bleinitrat einen kanariengelben, flockigen Niederschlag. Gegen Kaliumbichromat verhält es sich beständiger wie seine beiden Isomeren, die dabei durch Oxydation leiden. Das Chlorhydrat, $C_9H_7NO \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet gewöhnlich hellgelbe Prismen, die sehr leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol sich lösen, das Platindoppelsalz, $(C_9H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, orangegelbe Nadeln, das Pikrat hellgelbe, unter Zersetzung bei $244-245^\circ$ schmelzende Nadelchen. Beim Verdunsten einer mit etwas Essigsäure und der äquivalenten Menge Kupferacetat versetzten alkoholischen Oxychinolinlösung erhält man violette Krystalle des Kupfersalzes $(C_9H_6NO)_2Cu \cdot 2C_2H_4O_2$. — Durch Eintragen von Oxychinolin in rauchende Salpetersäure, Füllen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heissem

Wasser erhält man das Nitrooxychinolin, $C_9H_8(NO_2)NO$, in gelben, glänzenden Blättern, die bei ca. 200° sich zu färben beginnen, bei 255° unter Gasentwicklung schmelzen und mit Säuren durch Wasser zerlegbare Salze liefern. — Auf Zusatz von Bromwasser zum Chlorhydrat der Base erhält man zunächst ein Bromadditionsprodukt eines Bromoxychinolins, welches beim Kochen mit Alkohol in das Bromhydrat des Bromoxychinolins übergeht. — Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure geht das *m*-Oxychinolin in Hydrooxychinolin über, dessen Chlorhydrat farblose, gut ausgebildete Prismen bildet und beim Erhitzen mit Eisenchlorid, wodurch es erst hellgelb, dann braunroth gefärbt wird, einen entfernt an Chinon erinnernden Geruch verbreitet. — Die Benzoylverbindung wird als langsam erstarrendes Oel erhalten, schmilzt bei $88-90^\circ$ und liefert ein gelbes Platindoppelsalz, $(C_9H_8NO \cdot C_7H_5O \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Was die Ausbeute an diesen drei Oxychinolinen betrifft, so erhält man von der Ortho- und Paraverbindung 35 pCt., von der Meta-verbindung 25 pCt. an Rohbase. Erwähnt sei noch, dass der Verfasser zur Reinigung der Basen von färbenden Substanzen die Lösungen mit Zinnsulfür und Schwefelwasserstoff erwärmt.

Pinner.

Untersuchungen über die Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf die Pyridinbasen und auf Chinolin von A. Wurtz (*Compt. rend.* 95, 263). Verfasser hat Aethylenchlorhydrin auf zwei isomere Collidine, von denen das eine durch Destillation von Aldol-ammoniak dargestellt und mit dem Aldehydin von Baeyer und Ador identisch (Sdp. $179-182^\circ$), das andere (α -Collidin, Sdp. 179 bis 183°) aus den Destillationsprodukten des Cinchonins mit Kaliumhydrat herausfraktioniert worden war. Aethylenchlorhydrin wurde mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und mit der äquivalenten Menge der Base so lange im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, bis das aufschwimmende Oel verschwunden war, wozu beim Aldehydin mehrere Tage, beim α -Collidin nur wenige Stunden erforderlich waren. Darauf wurde die wässrige Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, um die etwa noch unverändert gebliebenen Stoffe zu entfernen, im Vacuum concentrirt und durch Zusatz von Platinchlorid und Alkohol das Platindoppelsalz gefällt. Das Platinsalz des Oxäthylaldehydins, $(C_8H_{11}N \cdot C_2H_5OCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus heissem Wasser in prachtvollen, voluminösen, orangeröthen Krystallen, verliert schon bei 100° Salzsäure und ist ziemlich löslich in heissem Wasser, woraus es sich zunächst in Oeltropfen abscheidet. Das mittelst Schwefelwasserstoff daraus dargestellte Chlorid krystallisirt nicht, das Hydrat ist kaustisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an. — Das Platinsalz des Oxäthyl- α -collidins ist weit schwerer in heissem Wasser löslich, zersetzt sich weit rascher als das vorhergehende Salz und schon beim

Kochen mit Wasser liefert es das in braunen, glänzenden Schuppen krystallisierende $(C_{10}H_{15}NOCl)_2PtCl_2 = (C_{10}H_{15}NOCl)_2PtCl_4 \cdot 2HCl$. Das Golddoppelsalz, $C_{10}H_{15}NOCl \cdot AuCl_3$, bildet goldgelbe, glänzende Nadeln.

Das Chinolin, welches aus den Destillationsprodukten des Cinchonins isolirt worden war, lieferte mit Aethylenchlorhydrin ein durch Auflösen des wässerigen Verdunstungsrückstandes in Alkohol und Ueberschichten der Lösung mit Aether in farblosen Prismen krystallisirendes Oxäthylechinolinchlorid, $C_9H_7N \cdot C_2H_5OCl$, welches bitteren Geschmack besitzt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether sich löst, beim Erhitzen mit Silberoxyd ausser Chlorsilber metallisches Silber erzeugt und mit Sublimat eine in farblosen Blättchen krystallisierende Verbindung bildet, die $5C_{11}H_{12}NOCl \cdot 6HgCl_2$ zusammengesetzt zu sein scheint. Die wässerige Lösung des Chlorids giebt mit Ammoniak keinen, mit Kalilauge einen dicken, gefärbten Niederschlag. Mit Goldchlorid giebt sie einen rein gelben Niederschlag $C_{11}H_{12}NOCl \cdot AuCl_3$, mit Platinchlorid eine chamoisfarbige Fällung $(C_{11}H_{12}NOCl)_2 \cdot PtCl_4$, die beide in viel heissem Wasser sich lösen.

Pinner.

Untersuchungen über das Chinolin und Lutidin von Aimé Pictet (*Compt. rend.* 95, 300). Beim Erhitzen von Chinolin mit Monochlorhydrin, Epichlorhydrin und Monochloressigäther auf 100° erhält man nur stark gefärbte Syrupe. Dagegen liefert Dichlorhydrin mit Chinolin und etwas Wasser erhitzt einen fast ungefärbten Syrup, aus welchem man mittelst Platinchlorid einen Niederschlag erhält, der ein Gemenge von wasserlöslichem Chinolindoppelsalz und der in Wasser unlöslichen Verbindung $(C_9H_7N \cdot C_3H_3Cl)_2PtCl_4$ ist, so dass demnach die Reaktion nach der Gleichung $2C_9H_7N + C_3H_5OCl_2 = C_9H_7N \cdot C_3H_3Cl + C_9H_7N \cdot HCl + H_2O$ verläuft. Setzt man zu der Mischung von Chinolin und Dichlorhydrin noch Bleioxyd, so kann man leicht sämmtliches Chinolin in die Verbindung $C_9H_7N \cdot C_3H_3Cl$ überführen. Das Golddoppelsalz dieser Verbindung, $C_9H_7N \cdot C_3H_3Cl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, goldgelben Plättchen. Das Chlorid selbst, $C_9H_7N \cdot C_3H_3Cl$, aus dem Platinsalz mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt, trocknet über Schwefelsäure zu einer farblosen, kaum krystallinischen, sehr zerfliesslichen Masse ein, die ohne zu schmelzen bei 150° sich schwärzt und dann verkohlt. Die wässerige Lösung dieses Chlorids giebt mit Kalilauge einen weissen, käsigen Niederschlag, der an der Luft sich grün färbt, in Alkohol sich löst und beim Verdunsten seiner Lösung als blaues Oel zurückbleibt. — Tribromhydrin liefert mit Chinolin eine schwärzliche Flüssigkeit, aus der man, aber in zu geringer Menge, einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper isoliren kann. — Allyljodid verbindet sich

leicht mit Chinolin zu $C_9H_7N \cdot C_3H_5J$, ebenso mit β -Lutidin zu krystallisirenden Verbindungen. — Monochloressigsäure giebt mit β -Lutidin bei 100° eine leicht krystallisirende, sehr hygroskopische, äusserst leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösliche Verbindung, das

Chlorhydrat des Betaïns des β -Lutidins $C_7H_9N \cdot \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ O \end{array} \cdot CO \cdot HCl$,

welches bei 162.5° schmilzt und bei höherer Temperatur sich zersetzt. Mit Platinchlorid giebt das Chlorhydrat ein ziemlich lösliches Doppelsalz $(C_7H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, mit Goldchlorid einen öligen Niederschlag, mit Pikrinsäure einen aus gelben Nadeln bestehenden Niederschlag. Durch Silberoxyd wird das Chlorhydrat sofort in die freie Base umgewandelt, welche beim Verdunsten ihrer Lösung in farblosen, zerfliessenden Krusten zurückbleibt. — Weit schwieriger als das β -Lutidin geht das Chinolin mit Chloressigsäure in Reaktion. Erst nach langem Erhitzen auf 100° erhält man einen rothen Syrup, der langsam krystallisirt. Diese Krystalle konnten durch Auflösen in Alkohol und Füllen mit Aether nicht entfärbt werden.

Pinner.

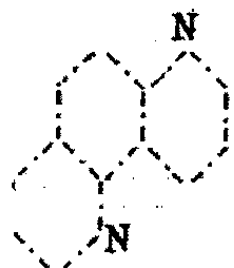
Ueber die aus Brucin stammenden Pyridinbasen von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 95, 298). Das bei der Destillation von Brucin mit Kaliumhydrat entstehende ölige Produkt besitzt die grösste Aehnlichkeit mit dem in gleicher Weise aus Cinchonin gewonnenen Oel. Bei der Fraktionirung geht nur äusserst wenig bis 160° über, ein verhältnissmässig grosser Antheil (10 pCt.) destillirt zwischen 164 — 170° und besteht aus dem bei 166° siedenden β -Lutidin. Ferner erhält man ca. 2 pCt. einer Fraktion 175 — 185° , die vornehmlich aus α -Collidin (Siedepunkt 180 — 182°) besteht und ca. 8 pCt. zwischen 190 — 200° destillirend, worin das bei 196° siedende β -Collidin Hauptbestandtheil ist.

Pinner.

Ueber Derivate des Dipyridyls, I. Mitth., von Zd. H. Skraup und G. Vortmann (*Monatsh. für Chem.* 3, 570—602). Die Verfasser haben begonnen, die Reaktion der Chinolinsynthese auch auf Diamidobenzole auszudehnen und beschreiben die Resultate, welche sie durch Erhitzen von *m*-Diamidobenzol, *m*-Dinitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhalten haben. Das Diamidobenzol haben sie aus Nitranilin durch Zinnchlorür dargestellt und als Zinnchloriddoppelsalz verwendet. Das Reaktionsprodukt wurde nach Abfiltrirung von abgeschiedenem Harz und nachdem die Flüssigkeit alkalisch gemacht worden war, mit alkoholhaltigem Aether ausgeschüttelt, der ätherischen Lösung durch verdünnte Salzsäure wieder entzogen, die salzsaure Lösung eingedampft und das nach Zusatz von Alkohol auskrystallisirte Chlorhydrat durch Kaliumbichromat in das schwer lösliche Chromat übergeführt und erst aus diesem die Base in freiem Zustande dargestellt. Zunächst

scheidet sich ein Hydrat der Base aus, das aber schon über Schwefelsäure, besser bei 100° das Wasser abgibt. Schliesslich wurde die entwässerte Base durch Destillation völlig gereinigt. — Das Diamidobenzol reagiert in der Weise auf Glycerin, dass zwei Pyridinringe an den Benzolkern sich anlagern und man erhält eine Base $C_{12}H_8N_2$,

der die Verfasser die Constitution



zuschreiben und die

sie als Phenanthrolin bezeichnen.

Das Phenanthrolin stellt in reinem Zustande eine aus vierseitigen, ineinander geschobenen Tafeln bestehende, weisse Krystallmasse dar von schwachem, beim Erwärmen stärkerem eigenthümlichem, an Naphtochinolin erinnernden Geruch, welche bei 78° schmilzt, dann meist schwer erstarrt, ziemlich hygroskopisch ist und sich leicht in das Hydrat verwandelt, kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser, kaum in Aether, Benzol, Petroleumäther, in allen Verhältnissen aber in Alkohol sich löst, weit oberhalb 360° destillirt und nur in sehr geringer Menge mit Wasserdampf sich verflüchtigt. Das Hydrat $C_{12}H_8N_2 \cdot 2H_2O$ bildet lange weiche, an der Luft nicht verwitternde, bei 65.5° schmelzende Nadeln. Das Phenanthrolin bildet meist einsäurige Salze, nur bei grossem Säureüberschuss und starker Concentration lassen sich Salze mit 2 Aequivalenten Säure gewinnen. Das Monochlorhydrat $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl + H_2O$ bildet lange weisse, leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Prismen. Das unbeständige, schon durch Wasser zersetzbare Dichlorhydrat $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HCl + H_2O$ scheidet sich beim Erkalten einer warmen Lösung der Base in wenig concentrirter Salzsäure in kleinen Prismen ab. Das Platindoppelsalz $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ bildet kleine, röthlich gelbe Nadeln; das Nitrat $C_{12}H_8N_2 \cdot HNO_3$ ist wasserfrei; das Chromat $(C_{12}H_8N_2)_3 \cdot Cr_2O_7$ bildet goldgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln; das Pikrat $C_{12}H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ hellgelbe, in Alkohol sehr schwer lösliche, bei 238—240° schmelzende Prismen, das Sulfat ist in Alkohol, das Tartrat auch in Wasser schwer löslich. Mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° erhitzt liefert die Base das Jodmethylat $C_{12}H_8N_2 \cdot CH_3J + H_2O$, welches in breiten Prismen krystallisirt, leicht in Wasser, schwer in Alkohol sich löst und das Krystallwasser sehr leicht verliert. Seine wässrige Lösung lässt auf Zusatz von Kalilauge unter Rothfärbung ein nicht erstarrendes Oel sich abscheiden. — Auf Zusatz von Brom zu einer heissen concentrirten alkoholischen Phenanthrolinlösung scheidet sich in rothen, bei 176—178° schmelzenden Krystallen das Bromadditionsprodukt

$C_{12}H_8N_2 \cdot Br_3$ aus; dagegen fällt auf Zusatz von Bromwasser zu einer wässrigen Lösung von Phenanthrolinechlorhydrat sofort das Dibromid $C_{12}H_8N_2 \cdot Br_2$ als hellgelber krystallinischer, bei 149° schmelzender Niederschlag nieder. Mit wenig Alkohol kurze Zeit vorsichtig erhitzt wird das Dibromid in dunkelrothe Krystalle verwandelt, die $(C_{12}H_8N_2)_2Br_2$ oder $C_{12}H_8N_2 \cdot Br_2 + C_{12}H_8N_2 \cdot HBr$ zusammengesetzt sind, bei 176° bis 178° schmelzen und beim Erwärmen mit Wasser Brom entwickeln. Bei fortgesetztem Kochen mit Alkohol geht das Dibromid zunächst in orangerothe, feine Nadeln, dann in dicke, gelbe Prismen, schliesslich in fast farblose Nadeln über, welche letztere Phenanthrolinebromhydrat $C_{12}H_8N_2 \cdot HBr + \frac{1}{2}H_2O$ sind und bei $278-280^\circ$ schmelzen. Erhitzt man dagegen Phenanthroline mit überschüssigem Brom und Wasser auf $120-130^\circ$, so erhält man ein Bromadditionsprodukt einer bräunlichgelben, in Eisessig löslichen, daraus aber in unkrystallinischen Krusten sich abscheidenden Verbindung, welche ein Gemenge von $C_{12}H_8Br_2N_2$ und $C_{12}H_8Br_3N_2$ zu sein scheint. — Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird das Phenanthroline in eine durch Destillation zu reinigende amorphe Verbindung übergeführt, welche wahrscheinlich ein Gemenge eines Tetra- und eines Octahydrophenanthrolins $C_{12}H_8N_2 \cdot H_4$ und $C_{12}H_8N_2 \cdot H_8$ ist. Bei grosser Verdünnung 5:1000 lässt sich das Phenanthroline durch Kaliumpermanganat leicht oxydiren und es entsteht neben wenig Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure) als Hauptprodukt eine Säure $C_{12}H_8N_2O_4$, Phenanthrolinsäure oder Dipyridyldicarbonsäure, die in der Weise isolirt wurde, dass das eingedampfte Filtrat annähernd mit Salpetersäure neutralisirt, mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt und durch vorsichtiges weiteres Hinzufügen von Salpetersäure das Silbersalz der neuen Säure gefällt wurde. Durch Zerlegen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die Säure in grossen, asymmetrischen Tafeln ($a:b:c = 0.5909:1:0.9773$, beobachtete Flächen 010, 001, 110, $\bar{1}\bar{1}0$, 111, $\bar{1}\bar{1}1$, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), welche $2H_2O$ Krystallwasser enthalten, schwach sauer schmecken, schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol sich lösen, bei 100° wasserfrei werden, bei 217° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen, mit Eisenvitriol blutrothe bis gelbrothe Färbung, mit Eisenchlorid und Soda gelbliche, allmählich krystallinische Fällung, mit Bromwasser keine Fällung geben und sowohl mit Basen wie mit Säuren Salze liefern. Das neutrale Kaliumsalz hinterbleibt aus wässriger Lösung als glasige Masse, wird aber durch Alkohol krystallinisch. Es ist äusserst zerfliesslich. Das saure Kaliumsalz $C_{12}H_7N_2O_4K + \frac{1}{2}H_2O$ ist in analoger Weise krystallisirt zu erhalten. Das Calciumsalz $C_{12}H_6N_2O_4Ca + 3H_2O$ bildet durchsichtige, schimmernde Blättchen, das Bariumsalz $C_{12}H_6N_2O_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ sehr schwer lösliche Körner, das Kupfersalz $C_{12}H_6N_2O_4Cu$

+ 3 H₂O fast unlösliche, grünlich blaue Körner, das neutrale Silbersalz ist ein aus mikroskopischen Blättern, das saure Silbersalz C₁₂H₇N₂O₄Ag + 4 H₂O ein aus Nadelsternen bestehender Niederschlag. Das Chlorhydrat C₁₂H₈N₂O₄ · 2 HCl, mittelst concentrirter Salzsäure dargestellt, bildet durchsichtige Prismen; das Platindoppelsalz (C₁₂H₈N₂O₄ · HCl)₂PtCl₄ + 6 H₂O scheidet sich allmählich in grossen, dicken, gelben Prismen aus, während aus der Mutterlauge beim Verdunsten das Salz C₁₂H₈N₂O₄ · 2 HCl · PtCl₄ in orangerothern Täfelchen auskrystallisirt. — Durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkt geht die Phenantrolinsäure über in Dipyridylmonocarbonsäure C₁₁H₈N₂O₂, welche mit 2 H₂O in zarten weissen Nadeln krystallisirt, bei 100° wasserfrei wird, bei 179° zusammensintert, bei 182.5—184° schmilzt und zunächst glasig erstarrt, unter geringer Zersetzung destillirt, in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, leicht in der Hitze sich löst, mit Eisenvitriol keine, mit Eisenchlorid Gelbbraunfärbung giebt und mit Kupferacetat einen hellblauen krystallinischen, mit Silbernitrat einen weissen, im Ueberschuss der Säure wie des Fällungsmittels löslichen, mit Bromwasser einen zinnoberrothen Niederschlag erzeugt. Das Calciumsalz (C₁₁H₇N₂O₂)₂Ca + 2 H₂O bildet leicht lösliche, lange, glänzende Nadeln, die erst bei 220° wasserfrei werden, das Silbersalz C₁₁H₇N₂O₂Ag + ½ H₂O ist ein dichter, beim Stehen krystallinisch werdender Niederschlag. — Wird das Kalksalz mit Aetzkalk gemischt der Destillation unterworfen, so erhält man ein Dipyridyl als farbloses, bei 287—289° siedendes Oel, dessen Pikrinsäureverbindung C₁₀H₈N₂ · C₆H₂(NO₂)₃OH mattgelbe, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, bei 149.5° schmelzende Nadelchen bildet und dessen Platindoppelsalz C₁₀H₈N₂ · 2 HCl · PtCl₄ + ½ H₂O ein hellgelber, in Wasser und Salzsäure sehr schwer löslicher Niederschlag ist. Dieses Dipyridyl, welches bestimmt verschieden ist vom Dipyridin von Anderson und vom Isodipyridin von Cahours und Etard, würde demnach zum Pyridin in derselben Beziehung stehen, wie das Diphenyl zum Benzol. Die Bildung der Dipyridyldicarbonsäure hat die Verfasser veranlasst, dem Phenanthrolin die oben angegebene, dem Phenanthren analoge Constitution zuzuschreiben.

Pinner.

Zur Kenntniss der Cinchon- und Pyrocinchonsäure von H. Weidel und R. Brix (*Monatsh. für Chem.* 3, 603—621). Die durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchomeronsäure (Pyridindicarbonsäure) entstehende Cinchonsäure C₇H₈O₆ liefert ein gut krystallisirendes Bariumsalz C₇H₆O₆Ba + 4 H₂O, welches in grossen asymmetrischen Tafeln anschiesst und einmal abgeschieden kaum in kaltem, ziemlich in heissem Wasser löslich ist und erst bei 200° wasserfrei wird. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Silbernitrat einen weissen, pulverigen Niederschlag, mit Bleizucker und Blei-

essig weisse, im Ueberschuss des Reagens lösliche Fällungen. Bei der trockenen Destillation der Cinchonsäure entsteht die schon früher beschriebene Pyrocinchonsäure, besser Pyrocinchonsäureanhydrid $C_6H_6O_3$, wie Roser, der diese Verbindung auf anderem Wege erhalten (vergl. *diese Berichte* XV, 1318), angegeben hat. Der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt bei 94.2° , der sublimierten Substanz bei 95.1° . Namentlich schön aus Aceton scheidet sich das Anhydrid in grossen, farblosen, rhombischen Tafeln aus ($a:b:c = 0.6265:1:1.5208$, Formen 100, 010, 001, 110, 021, Spaltbarkeit nach 001). Mit Calciumcarbonat erhält man daraus das Salz $C_6H_6CaO_4$ in mikroskopischen Krystallen, die in der Hitze weniger löslich sind als in der Kälte. Mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, liefert es das Pyrocinchonimid $C_6H_6O_2.NH$ in durchsichtigen, asymmetrischen Blättern ($a:b:c = 1.751:1:1.383$; Formen 100, 001, 110, $\bar{1}11$, $\bar{1}\bar{1}1$), die bei 118° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren, in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslich sind und brennend süssen, hinterher bitteren Geschmack und schwachen Geruch besitzen. Das Imid verbindet sich mit Salzsäure und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Durch Natriumamalgam wird das Pyrocinchonsäureanhydrid in Hydropyrocinchonsäure $C_6H_{10}O_4$ übergeführt, welche aus Alkohol in glasglänzenden, asymmetrischen Nadeln krystallisirt ($a:b:c = 2.023:1:0.881$, Formen 100, 001, 110, $\bar{1}\bar{1}0$, $\bar{2}01$, $\bar{1}\bar{1}0$), bei 189° schmilzt, in federförmigen Krystallen sublimirt und dann bei 186.5° schmilzt, beim Schmelzen anscheinend zum Theil in ihr Anhydrid übergeht und in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Ihr Calciumsalz $C_6H_8O_4Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$ bildet seidenglänzende, auch in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln, ihr saures Ammoniumsalz $C_6H_9O_4NH_4$ glasglänzende, monosymmetrische Prismen. Der gefundene Schmelzpunkt dieser Säure stimmt mit keinem der bekannten Adipinsäuren überein. — Bei der trockenen Destillation der Cinchonsäure entsteht neben der Pyrocinchonsäure eine kleine Menge einer öligen Substanz, und dieser Verbindung schreiben die Verfasser die Entstehung einer zweiten Adipinsäure bei der Reduktion des rohen Pyrocinchonsäureanhydrids mit Natriumamalgam zu, die kleine, bei 121° schmelzende Prismen bildet. — Durch Erhitzen des Anhydrids $C_6H_6O_3$ mit Brom und Wasser haben die Verfasser fast lediglich Dibromessigsäure erhalten.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Beitrag zur Kenntniss des Stoffverbrauchs beim hungernden Huhn von F. Kuckein (*Zeitschr. f. Biologie* XVIII, 17). In Uebereinstimmung mit den von anderen Autoren an Säugethieren und Vögeln gewonnenen Resultaten fand der Verfasser, dass im Organismus im Beginn der Hungerperiode abgelagertes Fett einen geringeren Zerfall des Organeiwisses bewirkt. Ein mittelfettes Huhn starb am 12., ein fettarmer Hahn am 9. Hungertage. Bei dem ersteren mittelfetten Thiere wurden von dem im Organismus vorhandenen Eiweiss und Fett täglich ein immer steigender Bruchtheil zerstört, von dem Eiweiss schliesslich die 7fache, von dem Fett die $3\frac{1}{2}$ fache Menge. Der fettarme Hahn zersetzte am 2. Hungertage 5 bis 8 Mal mehr Eiweiss als fette Thiere. Im Verlauf des Hungerns konnte indess die Eiweisszeretzung nicht zunehmen, da eine solche Zunahme von einer Abnahme des Fettvorrathes am Körper abhängig ist und in dem beobachteten Fall von Anfang an fast kein Fett vorhanden war. Der Eiweissverbrauch blieb sich, auf das jeweilige Körpergewicht berechnet, vom zweiten Tage an ziemlich gleich.

Schotten.

Ueber das Vorkommen von Hypoxanthin im Kartoffelsaft von E. Schulze (*Landw. Versuchstation* XXVIII, 111). Aus 100 ccm Kartoffelsaft liessen sich 3 bis 4 Milligramm Hypoxanthin als krystallisiertes Hypoxanthinsilbernitrat gewinnen. Das Hypoxanthin geht, wie der Verfasser (*Landw. Versuchstation* XXVII, 257) vermuthete, mit den Peptonen in den Niederschlag, welchen Phosphorwolframsäure im Kartoffelsaft erzeugt. In den vorliegenden Fällen wurde es sowohl aus dem vom Eiweiss und den Amidosäuren befreiten Saft nach Diffusion desselben erhalten, als auch direkt durch Extrahiren des von Albumin befreiten und eingedampften Saftes mit Alkohol.

Schotten.

Ueber die Einwirkung des Sauerstoffs auf Gährungen von Felix Hoppe-Seyler (*Festschrift*, Strassburg 1881, p. 32). Verfasser führt aus, dass der Sauerstoff der Luft in eine gährende und dabei sauerstoffverbrauchende Flüssigkeit um so tiefer eindringt, je grösser der Partiardruck des Sauerstoffs in der Atmosphäre über ihr ist und je langsamer die Gährung verläuft; bei ruhenden Flüssigkeiten ist die Wirkung meist nur eine ganz oberflächliche. Um die Versuchsfüssigkeiten vollständiger dem Sauerstoff zugänglich zu machen, wurden dieselben in geräumigen Flaschen in fortdauernder Bewegung erhalten, während entweder mittelst eines Aspirators feuchte Luft durch den Luftraum der Flaschen gesogen wurde oder entsprechend der Druckabnahme im Apparat der absorbirte Sauerstoff aus einem damit in Verbindung stehenden Gasometer stetig ersetzt wurde, während zugleich für die Absorption der gebildeten Kohlen-

säure durch Kalilauge gesorgt war (Beschreibung der Apparate im Original). In einigen Versuchen wurde die Luft der Apparate grösstentheils durch Kohlensäure ersetzt; stets wurden zur Vergleichung ruhende Controlportionen aufgestellt, welche entweder, mit Papier bedeckt, an der Luft standen oder durch Quecksilber von derselben abgeschlossen waren. Die ruhig fliessende Bewegung in den Apparaten hinderte die Entwicklung der Fermentorganismen nicht; doch schien sie modificirend auf die morphologische Ausbildung derselben zu wirken. (Nach Horvath, *Pflüger's Arch.* 17, 125, werden Bakterien durch heftigere Erschütterungen getödtet.) — I. Die Gährung von Rohrzucker mit Hefe geschah am vollständigsten in einer ruhenden Controlportion unter Abschluss der Luft; bei überschüssigem Sauerstoff fand die geringste Zuckerzersetzung statt; es fand sich wenig Alkohol bei reichlicherer Bildung von flüchtiger Säure; die Wirkung der Hefe war hier begleitet und vielleicht gestört durch die Wirkung von Mikrokokken. — II. Frisches defibrirtes Blut enthielt nach viertägiger Bewegung bei Sauerstoffzutritt Methämoglobin, Leucin, Tyrosin, aromatische Oxysäure, Ammoniak, kein Indol; es fanden sich darin keine beweglichen Bakterien, sondern nur kleine unbewegliche kuglige Gebilde. III. Wasserextract von Kaninchenfleisch, vier Tage bei Sauerstoffzutritt bewegt, enthielt reichlich Tripelphosphat; neben kurzen beweglichen Bakterienformen fanden sich lange Bakterienfäden mit zwei kugligen Anschwellungen, welche in der geruhten Controlportion fehlten. IV. Wasserextract von Rindspankreas. Hier wurden in den einzelnen Portionen die übrig gebliebenen Albuminstoffe, das Alkohol- und Wasserextract sowie das gebildete Ammoniak bestimmt. — Bei reichlichem Sauerstoffzutritt bilden sich stets Mikrococcen, sowohl bei entschieden saurer Reaktion (durch saures Ammoniumtartrat und Kaliumphosphat), welche Bakterien ausschliesst, als bei sehr reichlicher Bildung von Ammoniumcarbonat; durch die Wirkung des Sauerstoffs wird die Entwicklung der Bakterien nicht gehindert; die Eiweisszersetzung durch dieselben, welche bekanntlich auch ohne Sauerstoffzutritt erfolgen kann, war bei überschüssigem Sauerstoff bedeutender als bei Sauerstoffmangel. Stoffe, wie SH_2 , CH_4 , Indol, Hydroparacumarsäure, welche sich bei Abwesenheit von Sauerstoff bilden, werden bei Zutritt desselben zerstört (Abnahme des Alkoholextractes), die fermentative Zersetzung wird beschleunigt und die zerfallende organische Substanz durch energische Oxydation in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak verwandelt. — Die Fäulniss und Verwesung (d. h. Fäulniss bei Anwesenheit von Sauerstoff) an der Erdoberfläche wird vom Verfasser übersichtlich besprochen. Der atmosphärische Sauerstoff wirkt nur an der Oberfläche, nicht im Innern der Erde. Oberhalb der Grenze, bis zu welcher derselbe eindringt, findet sich Eisenoxydhydrat, unterhalb der-

selben Sumpfgas, Schwefelwasserstoff, Eisencarbonat, Eisensulfür, an der Luft sich bläuendes Eisenphosphat. Verfasser bespricht die Bedeutung dieser Verhältnisse für die Bildung und die Umwandlungen der Mineralien und die verschiedene Wirkung des Sauerstoffmangels auf niedere und höhere, chlorophyllhaltige und chlorophyllfreie Organismen. Diese Erörterungen gestatten keinen Auszug. Hertter.

Ueber den Gaswechsel und die chemischen Veränderungen des Hühnereies während der Bebrütung von R. Pott und W. Preyer (*Pflüger's Archiv* XXVII, 320). Bei Brutwärme verlieren befruchtete und unbefruchtete Eier in 21 Tagen mehr als 16 und weniger als 22 pCt. ihres Gewichtes, die entwickelten im Mittel 1.1 pCt. mehr als die ohne Embryo. Bei Zimmertemperatur erleiden die Eier in derselben Zeit noch nicht den sechsten Theil dieses Verlustes. Die Gewichtsabnahme verläuft während dieser Zeit fast ganz allmählich; nur um die Mitte der dritten Woche treten bei embryonirten Eiern durch den Beginn der Lungenathmung oft grössere Abweichungen von der Proportionalität ein. Das Gewicht des Embryos steigt bis zum 6. Tage sehr allmählich, stärker bis zum 11., viel stärker von da bis zum 21. Tage. Das Gewicht des eben ausgeschlüpften Hühnchens wurde zwischen 29.8 und 38.5 g schwankend gefunden; das Anfangsgewicht der untersuchten Eier schwankte zwischen 48 und 60 g. Die Gewichtsabnahme des bebrüteten befruchteten Eies ist vollständig durch den Wasserverlust des Eies gedeckt. Das Gewicht, welches das Ei an Kohlensäure exhalirt, wird von ihm an Sauerstoff und Stickstoff aufgenommen. Beim entwickelten Ei wachsen vom 12. Tage an die täglich ausgeschiedenen Kohlensäuremengen viel schneller als beim unentwickelten und die absoluten Kohlensäuremengen sind erheblich grösser. Damit ist bewiesen, dass der Embryo vor Beginn der Lungenathmung Kohlensäure producirt und ausscheidet. Die Verfasser haben zum Unterschied von früheren Beobachtungen die Eier nicht getrocknete Luft athmen lassen, sondern sie haben in den Brütraum ein Gefäss mit Wasser eingefügt, dessen Gewicht sie vor und nach dem Versuche feststellten. Die Gewichts Differenz wurde von dem gesammten dem Brütraum entströmten Gewicht an Wasser abgezogen. — Die Behauptung Grube's (*Inaug.-Dissert.* Greifswald 1878), der Embryo gebe Phosphor in irgend einer Verbindung an die Schale ab, wurde nicht richtig befunden. Vielmehr wird der Phosphorgehalt des Eiinnern und derjenige der Eischale durch die Bebrütung und Embryobildung ebensowenig verändert wie der Kalkgehalt beider. (Siehe auch Voit, *Zeitschr. f. Biologie* XIII, 523 und Vaughan, *Foster's Journal of Physiology* I, 1879). Schotten.

Die Zerlegung der Chloride durch Kohlensäure von H. Schulz (*Pflüger's Archiv* XXVII, 454). Die Chloride der Alkalien

und alkalischen Erden werden in wässriger Lösung durch Kohlensäure schon bei niedriger Temperatur und Atmosphärendruck zerlegt, unter Bildung von Salzsäure und Carbonat. Die freie Salzsäure lässt sich durch Methylviolett nachweisen (Maly, *Zeitschr. phys. Chem.* I, 174). Am wenigsten wird Chlorbaryum zerlegt, am meisten Chlornatrium. In dem Verhalten der Chloride zu Kohlensäure lässt sich eine einfache Erklärung für die Bildung freier Salzsäure im Organismus finden. Die Salzsäure wird dann nach der Ansicht des Verfassers unter Vermittlung des lebenden Protoplasmas zu Chlor oxydirt, sowie es Binz (*Virchow's Archiv* XLVI und LXII) für das Jod nachgewiesen hat; das Chlor wiederum wirkt entweder substituierend auf organische Verbindungen oder es bildet mit den alkalischen Flüssigkeiten unterchlorigsaures Salz oder endlich es zerfällt direkt mit Wasser in Salzsäure und aktiven Sauerstoff, worauf die Salzsäure denselben Prozess von neuem durchmacht, so dass derselbe ein kontinuierlicher wird. Es soll indess nicht behauptet werden, dass diese, den Stoffumsatz fördernde Wirkung der Chloride die einzige Wirkungsweise derselben sei.

Schotten.

Beitrag zur Kenntniss der Blutgerinnung von K. Hasebroek (*Zeitschr. f. Biologie* XVIII, 41). Anfang und Ende der Gerinnung wurden nach der Methode von H. Vierordt (*Archiv f. Heilkunde* XIX, 193) bestimmt, wonach ein, durch einen Schnitt in den Finger gewonnener Tropfen Bluts in eine Capillare gebracht und ein entfettetes, weisses Pferdehaar vom leeren Ende der Röhre aus durch die Flüssigkeitssäule gesteckt wird. Ein Coagulum haftet an dem Haar und wird mit demselben herausgezogen. Man führt also mit dieser Operation so lange fort, bis jegliches Coagulum aus dem Blute entfernt ist. Nach dieser Methode fand der Verfasser zunächst, dass reines Blut um so rascher gerinnt, je höher die Temperatur ist. Bei Wasserzusatz gerinnt das Blut am schnellsten, wenn das Wasser 30 pCt. der Mischung ausmacht. Schwache Kochsalzlösungen wirken wie Wasser, indem das Ende der Gerinnung früher eintritt; der Anfang der Gerinnung tritt dagegen bei Salzzusatz später ein. Kleinere Mengen Kohlensäure im Blute scheinen Beschleunigung, grössere Verlangsamung der Gerinnung zu bewirken; die Veränderung des Blutes wurde in diesem Falle durch Athemanhalten bis zu 45 Secunden bewirkt. Grössere Athemfrequenz verzögert die Gerinnung. Sauerstoffmangel, durch Unterbindung bewirkt, beschleunigt die Gerinnung. Wegen abweichender Resultate anderer Autoren vergleiche Natta in Wagner's Handwörterbuch der Physiologie.

Schotten.

Einige Versuche über Gerinnung und über gelungene Transfusion nicht geschlagenen Blutes von Landerer (*Archiv f. exp. Path. u. Pharmak.* XV, 427). Blut, welches im Verhältniss von 3:8 mit 0.6 procentiger Kochsalzlösung versetzt war, gerann nach 40 Mi-

nuten; solches, welches im Verhältniss von 1:5 mit bei 5° mit Kohlensäure gesättigter, 0.6procentiger Kochsalzlösung versetzt war, erst nach 2½ Stunden. Zwei mit einer solchen, zuvor auf 15° erwärmten, Blutlösung ausgeführte Transfusionen an Hunden verliefen glücklich. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Kohlensäure das Blut vor der Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff schützt und so die Entstehung des Fibrinfermentes verhindert.

Schotten.

Zur quantitativen chemischen Zusammensetzung einiger menschlicher Organe bei verschiedenen pathologischen Zuständen von J. Graanboom (*Archiv für exp. Path. und Pharmakologie* XV, 299). In einem Fall von Leukämie (perniciöser Anämie) fand sich in Leber, Milz und Niere (nicht im Blut) und bei einem *Carcinoma uteri* in der Leber u. A. ein in Wasser löslicher, durch überschüssiges Kochsalz und Magnesiumsulfat nicht fällbarer, bei 51—52° coagulirender Eiweisskörper; verschieden von dem von Plosz (*Pflüger's Archiv* 72, 371) beschriebenen und von Kühne's Hemialbumose; dagegen vielleicht identisch mit dem von Sotnischewsky in einer pneumonischen Lunge und von Miescher (*Hoppe-Seyler, med.-chem. Unters.* S. 441) in einem Eiter gefundenen. Die Menge desselben war nicht unbedeutend und betrug z. B. in der leukämischen Leber 40 pCt. der ganzen im wässrigen Extract enthaltenen Eiweissmenge. — Unter den Aschebestimmungen fällt besonders der hohe Gehalt der Asche der Leber von Leukämie an Eisen (8.88 pCt.) auf. Bezüglich der übrigen Bestimmungen siehe das Original.

Schotten.

Zur Kenntniss der Gallenfarbstoffbildung von G. Stadellmann (*Archiv f. exp. Path. u. Pharm.* XV, 337). Nach Injection von Hämoglobinslösung in die Blutbahn eines Gallenstielhundes fand der Verfasser bedeutende Vermehrung der absoluten und noch viel grössere der relativen Menge des ausgeschiedenen Gallenfarbstoffs. Dasselbe fand Tarchanoff (*Pflüger's Archiv* IX, 53 und 329) und schloss daraus und aus der Thatsache, dass die Leber in hohem Grade die Fähigkeit besitzt, in der Blutbahn circulirendes Bilirubin aufzunehmen und durch die Galle anzuschcheiden, dass die Umwandlung des Hämoglobins in Bilirubin in der Blutbahn erfolgt. Verfasser dagegen schreibt die vermehrte Bilirubinausscheidung einer erhöhten Thätigkeit der Leber zu, da sie nach Injection von Bilirubinslösung sofort beginnt und bereits nach 5 bis 6 Stunden ihr Ende erreicht, während sie nach Injection von Hämoglobinslösung erst 3 bis 4 Stunden nach der Injection beginnt und erst nach ca. 24 Stunden wieder aufhört. Da ferner die Galle nach Injection von Hämoglobinslösung stets eine zähe, dickflüssige Beschaffenheit zeigt bei verminderter Quantität, indess bald zur Norm zurückkehrt, so sieht der Verfasser den Grund zu dem sogenannten hämatogenen Icterus nur in

einem behinderten Abfluss der Galle. Dieselbe Veränderung in der Beschaffenheit bei relativ vermehrter und auch absolut wenig vermehrter Bilirubinausscheidung zeigt auch die Galle nach Injection von Kochsalzlösung. — Nach Hämoglobininjection fand während der Vermehrung des ausgeschiedenen Bilirubins Verminderung der Gallensäurenmenge statt. Erst in der folgenden Periode, als die Bilirubinausscheidung wieder normal war, liess sich Vermehrung der Gallensäuren nachweisen. Nach Injection der Kochsalzlösung sank die Menge der in 12 Stunden ausgeschiedenen Gallensäuren von $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ g auf 0.2 bis 0.3, also auf den 10. Theil herab. Dieses Factum stimmt sehr gut damit überein, dass der Verfasser früher (*D. Archiv* Bd. XIV) nach Injection von Toluyldiamin die Gallensäuren im Urin erheblich später auftreten fand, als den Gallenfarbstoff. Schotten.

Ueber die Bildungsstätte des Harnstoffs von W. v. Schröder (*Archiv f. exp. Path. u. Pharmak.* XV. 364). Harnstoff bildet sich beim Durchbluten einer Leber aus kohlensaurem oder ameisensaurem Ammoniak, welches dem Blute zugesetzt war. Das zu dem Versuch verwendete Blut und die Leber waren Thieren entnommen, die vorher mehrere Tage gehungert hatten, so dass das Blut keine aus der Verdauung hervorgegangene, harnstoffbildende Substanzen enthielt. Controlversuche mit Blut ohne Zusatz von Ammoniaksalz ergaben keine Vermehrung des Harnstoffs im Blute nach der Durchblutung der Leber. Eine solche Vermehrung findet aber bei diesem Process statt, wenn das Blut einem Thiere während der Verdauung entnommen wurde. Beim Durchbluten der Nieren und Muskeln fand keine Bildung von Harnstoff aus kohlensaurem Ammon statt. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Leber in erster Linie an der Harnstoffbildung theilnimmt. Die Versuche machen es ferner wahrscheinlich, dass nicht die Cyansäure, wie Salkowsky (*Centralblatt f. d. med. Wiss.* 1875, 913 und *Zeitschr. phys. Chem.* I, 1) annimmt, im normalen Organismus das Material ist, aus dem der Harnstoff entsteht. Vielmehr ist nach Schmiedeberg (*D. Archiv* VIII, 1) der Harnstoff als durch Anhydridbildung aus kohlensaurem Ammon entstehend zu denken. Bei den Harnstoffanalysen wurde die folgende, durch Controlversuche mit Zusatz von abgewogenen Mengen Harnstoffs brauchbar erfundene Methode eingehalten. 100 ccm Blut wurden mit dem fünffachen Volum Alkohol versetzt, nach 12stündigem Stehen filtrirt und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde mit warmem Wasser aufgenommen, und da die Flüssigkeit schwer filtrirte, eine Klärung vorgenommen, indem etwas Alaunlösung, dann Barytwasser in Ueberschuss zugefügt und Kohlensäure bis zur sauren Reaction eingeleitet wurde. Aus dem Filtrat wurde der Harnstoff durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt und ein Ueberschuss des letzteren

durch einen Luftstrom verjagt. Dann wurde wieder mit Barytwasser übersättigt, Kohlensäure eingeleitet, filtrirt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, filtrirt, auf 25 cm gebracht und hiervon ein aliquoter Theil mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und die im kohlensauren Baryt enthaltene Kohlensäure gasometrisch bestimmt (vergl. Munk, *Pflüger's Archiv* XI, 100). Beim Eindampfen wurde eine Temperatur von 75° niemals überschritten. — Bei der Darstellung des Harnstoffs empfiehlt sich zur Trennung desselben vom salpetersauren Baryt wiederholtes Aufnehmen mit Alkohol, dem das 2—3 fache Volum Essigäther zugesetzt ist.

Schotten.

Ueber die physiologische Wirkung von Methylcyanäthin von G. L. Walton (*Archiv f. exp. Path. u. Pharm.* XV, 419). Cyanäthin, in den Mastdarm injicirt, bewirkt Steigerung des Blutdrucks, der Puls- und Respirationfrequenz mit periodischen Convulsionen; es wirkt bei Warmblütern stimulirend auf die motorischen Centren im Gehirn und der *Medulla oblongata*, bei Fröschen auch auf diejenigen des Rückenmarks. Die tödtliche Dosis für ein Kaninchen ist 0.06 bis 0.1 g. Kleine Dosen von Chloroform, Chloral und von Morphinum verhindern die Symptome der Vergiftung durch Methylcyanäthin; das letztere vermag aber nicht umgekehrt die tödtliche Wirkung grösserer Dosen jener Substanzen zu vereiteln.

Schotten.

Würde und Würdigung. Antwort auf den Angriff des Hrn. E. Drechsel von J. L. W. Thudichum (*Journ. pr. Chem.* N. F. 26, 521).

Schotten.

Chemische Zusammensetzung der Banane in den verschiedenen Zuständen der Reife von L. Ricciardi (*Compt. rend.* 96, 393). Nach den Untersuchungen des Verfassers enthält die grüne Banane ca. $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts Stärkemehl, das beim Reifen der Frucht schwindet. Ferner ist der Zucker in den an der Pflanze gereiften Früchten lediglich Rohrzucker, dagegen in den unreif gepflückten und an der Luft gereiften Früchten zu $\frac{4}{5}$ Invertzucker, endlich verschwinden beim Reifen der Früchte die Gerbsäuren und die organischen Säuren. Verfasser hat auch untersucht, ob die beim Reifen der Früchte auftretende Kohlensäure ihre Entstehung einer weingeistigen Gährung verdanke, hat jedoch keine Spur von Alkohol auffinden können und nimmt daher an, dass dieselbe von der Zerstörung der Gerbstoffe herühre. Die Zusammensetzung der Banane wurde gefunden:

1. Schale: a) grüne Frucht: $H_2O = 83.83$, Asche = 1.92, org. Subst. 14.25 pCt.; b) reife Frucht: $H_2O = 69.10$, Asche = 1.67, org. Subst. 29.23 pCt.

2. Fruchtfleisch:

	grüne	reife Frucht
Wasser	70.92	66.78
Cellulose	0.36	0.17
Stärkemehl	12.06	Spur
Gerbstoffe	6.53	0.34
Fett	0.21	0.58
Invertzucker	0.08	20.07
Rohrzucker	1.34	4.50
Eiweiss	3.04	4.92
Asche	1.04	0.95

Die Asche enthielt ausser Kohlensäure: $\text{SiO}_2 = 5.77$, $\text{SO}_3 = 3.06$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 23.18$, $\text{CaO} = 6.13$, $\text{MgO} = 9.79$, $\text{Na}_2\text{O} = 6.79$, $\text{K}_2\text{O} = 45.23$, ausserdem Spuren von Cl und Fe.

Pinner.

Analytische Chemie.

Ueber die Trennung des Galliums von anderen Metallen theilt Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 95, 157) als Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen mit, dass das Gallium vom Kobalt, Nickel und Thallium am besten durch Kupferhydrat getrennt werden kann. Zugleich werden die anderen früher beschriebenen Methoden zur Abscheidung des Galliums bei jedem einzelnen der drei Metalle discutirt.

Pinner.

Ueber die Bestimmung von Salpetersäure als Stickoxyd mittelst der Reaktion mit Eisenoxydulsalzen von Robert Warrington (*Chem. Soc.* 1882, 345—350). Verfasser beschreibt die Modificationen, mit welchen Schlösing's Verfahren bei Bestimmung geringer Nitratsmengen in Boden- oder Pflanzenextrakten in dem Laboratorium zu Rothamsted ausgeführt wird (*diese Berichte* XIII, 1886). Um eine Beimischung von Sauerstoff zur Kohlensäure möglichst auszuschliessen, werden die Marmorstückchen unmittelbar vor dem Einfallen in den Kohlensäureapparat mit Wasser ausgekocht; ebenso die zur Entwicklung dienende Salzsäure wie auch die übrigen Reagentien. Die Salzsäure im Kohlensäureapparate wird durch eine Oelschicht vor Absorption von Luft bewahrt und mit etwas Kupferchlorür versetzt. Das entwickelte Stickoxydgas wird über Quecksilber aufgefangen und entweder nach Wegnahme der Kohlensäure durch Eisenchlorür absorbiert oder genauer durch geringen Sauerstoffüberschuss in Salpetersäure übergeführt und der überschüssige Sauerstoff mit Pyrogallussäure entfernt. In einer Reihe von 12 Versuchen, bei welchen die angewandten

Substanzen 0.5—5 mg Stickstoff als Nitrat enthalten haben, wurden durchschnittlich 98.4 pCt. der Stickstoffmenge (97.1—100.8) wieder erhalten, so dass die Methode zur Bestimmung auch sehr kleiner Nitratmengen neben organischen Substanzen sehr geeignet erscheint.

Schertel.

Ueber die Bestimmung von Salpetersäure in Boden von Robert Warington (*Chem. Soc.* 1882, 351—360). Verfasser bemerkt, dass zur Bestimmung der Nitate im Boden die Proben bis zu beträchtlicher Tiefe ausgehoben werden müssen, oder wenn dieses nicht ausführbar ist, nach trockenem Wetter, wenn die Nitate sich nahe an der Oberfläche befinden. Die Probe muss so rasch als möglich getrocknet werden und hat das Verfahren beim Trocknen grossen Einfluss auf das Resultat, indem eine Temperatur von nahe 100° einen Verlust an Salpetersäure, ein langsames Trocknen an der Luft eine Zunahme des Salpetersäuregehaltes verursachen, wofür der Verfasser Zahlenbelege bringt. Verfasser empfiehlt die Bodenprobe in 1 Zoll dicke Lagen auszubreiten und bei 55° zu trocknen. Zur Gewinnung eines Auszuges werden in Rothamsted 200—500 g auf einem Filter in Verbindung mit einer Saugpumpe mit Wasser behandelt. Sind etwa 100 ccm durchgelaufen, so wird die Probe als erschöpft betrachtet. Bei höherer Temperatur getrocknete Proben ergeben Auszüge, welche an organischer Substanz reicher sind. Soll die Bestimmung der Nitate nach der Methode Crum-Frankland geschehen, so sind aus dem Extrakte die organischen Stoffe durch wiederholtes Füllen mit starkem Alkohol zu entfernen, während diese Stoffe keinen Einfluss auf die Ergebnisse nach Schlösing's Methode äussern.

Schertel.

Verhalten des Kaliumpermanganats zur Benzoëssäure von C. Leuken (*Arch. Pharm.* 17, 518—524). Der Verfasser findet, dass die reducirende Wirkung der aus Siamharz durch Sublimation dargestellten Benzoëssäure auf Kaliumpermanganat allein keinen sicheren Anhalt für deren Identität gewährt, weil dieselbe auch durch Zusätze erreicht werden kann. Man soll daher auch die Braunfärbung der Lösung in Natronlauge beachten.

Mylius.

Neue Farbenreaktionen der Alkaloide von C. Arnold (*Arch. Pharm.* 17, 561—567). Coniïn liefert grüne Färbung, wenn es mit syrupdicker Phosphorsäure über einer kleinen Flamme eingedampft wird; Nicotin unter denselben Umständen tiefgelb oder orangegelb. — Wenn eine geringe Menge eines Alkaloïds mit einem Tropfen Schwefelsäure verrieben und darauf Natronlauge von 30—40 pCt. allgemach mittelst einer Glascapillare zugesetzt wird, bis die Lauge im Ueberschuss ist, so entstehen bei folgenden Alkaloïden Färbungen: 1) Mit alkoholischem Kali. Morphin, aus dem gelblichen ins röthliche, dann stahlblau, endlich kirschroth. Narcotin mit Schwefelsäure bis gelb oder violett erhitzt, giebt mit alkoholischem Kali orangeroth, auf Zu-

satz von Wasser gelb werdend. Solanin aus gelb ins violett, endlich weissgrau. Wässrige Kalilauge: Morphin durch roth in mossgrün, endlich gelbbraun; Narcotin wie oben behandelt gelb; Solanin aus gelb violett, grün, endlich gelbbraun. Codein verhält sich nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure dem Morphin gleich. Andere Alkaloide auf ähnliche Weise behandelt geben minder charakteristische Reaktionen. Wird ein Alkaloïd (auch Digitalin) in geringer Menge mit Schwefelsäure verrieben, dann mit salpetrigsaurem Kali versetzt, so treten gewisse Färbungen ein, welche durch Zusatz von alkoholischem Kali verändert werden können. Hierbei ist aber zu bemerken, dass Schwefelsäure, salpetrigsaures Natron und alkoholisches Kali eine schnell verschwindende blaue Färbung liefern. Atropin wird gelb bis orange, auf Zusatz von alkoholischem Kali violett, in rosa übergehend. Digitalin braun in kirschroth übergehend; mit alkoholischem Kali gelbgrau. Narcein braungrün mit blauem Rand, dann violett, endlich blutroth; mit alkoholischem Kali gelb. Narcotin durch Zusatz von Natriumnitrit zur erwärmten Schwefelsäurelösung kirschroth. Strychnin schmutzig gelb, durch Zusatz von alkoholischem Kali orangeroth werdend. Auch Färbungen anderer Alkaloïde sind im Original angeführt, aber weniger charakteristisch. Mylius.

Die Bestimmung des Alkoholgehalts gegohrener Flüssigkeiten von G. Holzner (*Dingl. Journ.* 245, 470—473). Mittheilung und Entwicklung der bekannten Formeln von Korschelt, Reischauer, Otto und Zenneck zur Berechnung des Weingeistgehalts nach den Resultaten der indirekten Destillationsmethode. (Bestimmung des Volumgewichts vor und nach der Entgeistung.) Mylius.

Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes im Weine von J. Löwe (*Dingl. Journ.* 245, 219—225). Der Verfasser empfiehlt die Methode der Bestimmung des Alkohols aus den Differenzen der Volumgewichte vor und nach der Entgeistung, welche etwas zu niedrige Resultate giebt, und die Destillationsmethode miteinander zu verbinden und aus den erhaltenen Zahlen das Mittel zu nehmen. Um die Destillation ohne Gefahr des Uebersteigens ausführen zu können, bedient er sich eines Dampf-Ableitungsrohrs, welches fast bis auf den Boden des Destillationskolbens und dann wieder aufwärts bis fast an den Stöpsel geht, so dass also die Oeffnung nach oben sieht. Am tiefsten Theil ist eine Kugel angeblasen, in welcher etwa übergetretene Feuchtigkeit sich sammeln kann. Mylius.

Beitrag zur Untersuchung des Perubalsams auf seine Verfälschungen, nebst deren quantitativer Bestimmung von O. Schlickum (*Arch. Pharm.* 17, 498). Die sich auf die Entdeckung von Storax, Benzoë, Colophonium, Copaivabalsam, Ricinusöl im Perubalsam beziehenden Angaben sind im Auszuge nicht wohl wiederzugeben. Mylius.

Ueber die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch von R. Emmerich (*Zeitschr. f. Biologie* XVIII, 1. Die nach der Soxhlet'schen aräometrischen Methode gefundenen Zahlen wichen von den nach der Trommer'schen Gewichtsbestimmung gefundenen im Maximum um 0.04, von den nach den Hoppe-Seyler'schen gefundenen um höchstens 0.045 pCt. ab. Im Mittel betrug die Abweichung gegen das Trommer'sche Verfahren + 0.009 pCt., gegen das Hoppe-Seyler'sche — 0.018 pCt. Die optische Methode nach Feser liess den Verfasser als Mittel von 14 Untersuchungen resp. 28 Bestimmungen um 0.25 pCt. zu hohe Werthe finden im Vergleich zur Soxhlet'schen Methode. Das Maximum der Abweichung betrug + 0.65 pCt.; eine so grosse Differenz ist indess sehr selten. Schotten.

Ueber die Bestimmung der adstringirenden Bestandtheile der Weine von Aimé Girard (*Compt. rend.* 95, 185). Verfasser bestimmt die gerbstoffartigen Bestandtheile des Weins, das Oenotannin und den Farbstoff, gemeinschaftlich, indem er sie durch thierische Haut niederschlägt und wägt. Als thierische Haut werden Darmsaiten (Violinsaiten d) benutzt, ehe dieselben mit Oel geglättet worden sind. Mehrere Saiten werden zusammengewickelt, ca. 1 g davon zur Wasserbestimmung abgenommen und dann 4—5 g (genau abgewogen) zunächst durch mehrstündiges Liegenlassen in Wasser aufgeweicht und dann 24—28 Stunden mit dem zu untersuchenden Wein (100 g), den man bei starkem Gerbstoffgehalt mit Wasser verdünnt, in Berührung gelassen. Die Saiten werden darauf erst bei 35—40°, dann im Stöpselgefäss bei 100—102° getrocknet und gewogen. Pinner.

Ueber die Zusammensetzung der Tresterweine von Aimé Girard (*Compt. rend.* 97, 227). Da der grosse Bedarf an Wein in Frankreich zum Theil dadurch gedeckt wird, dass man die von der Weingährung herrührenden Trester mit Zuckerlösung bedeckt und letztere der Gährung unterwirft, also sogenannten Tresterwein herstellt, hat Verfasser Unterscheidungsmerkmale aufzufinden gesucht zwischen echtem Wein und solchem Kunstwein. Den Tresterwein sellte er sich selbst dar, und zwar wurde entweder die vergohrene Flüssigkeit sofort nach der Gährung von den Trester getrennt oder auch mit denselben fast ein halbes Jahr in Berührung gelassen. Ausser dem Alkoholgehalt wurde die Menge des in der Kälte im Vacuum erhaltenen Extrakts, dann der Gehalt an Weinstein und an adstringirenden Substanzen, endlich die Intensität der Färbung bestimmt und mit den in echtem Wein derselben Abstammung enthaltenen Mengen der bezüglichen Stoffe verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass bei etwa gleichem Alkoholgehalt die Extraktmenge im Tresterwein nur circa 50—75 pCt., der Weinsteingehalt etwas geringer, auch der Gerbstoffgehalt geringer (50—80 pCt.), namentlich aber die Färbung viel schwächer ist als bei dem echten Wein (nur 25 bis 50 pCt.). Merk-

würdiger Weise wird durch das lange Verweilen der vergohrenen Flüssigkeit über den Trestern die Menge des Extrakts, des Weinstein und der Gerbstoffe, sowie die Intensität der Färbung noch etwas vermindert. Bei solchen Weinen, bei denen man die Trauben nach dem Abbeeren gähren lässt, kann namentlich der Gerbstoffgehalt des alsdann bereiteten Tresterweins vermehrt werden, wenn man die Traubenkämme zu den Trestern hinzufügt.

Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

- I. ist der Wein,
- II. der entsprechende Tresterwein, bei welchem die Trestern gleich nach der Hauptgährung entfernt worden sind,
- III. der Tresterwein, bei welchem die Trestern mit der vergohrenen Flüssigkeit in Berührung gelassen worden sind:

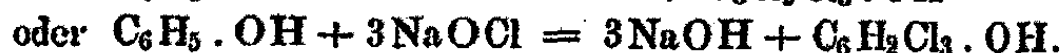
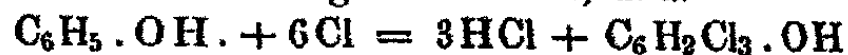
	Alkohol Vol.-pCt.	Extrakt	Weinstein	Gerbstoff	Färbung
Bordeaux (La Barde)					
I.	12.4	29.80	2.400	3.620	100.0
II.	11.0	18.13	1.980	1.480	23.8
III.	10.5	18.60	1.050	1.090	16.1
Bordeaux (Cautanac)					
I.	11.5	30.40	2.420	—	100.0
II.	10.1	17.80	2.045	0.900	17.2
III.	10.5	16.20	1.055	0.510	6.0
Burgunder (Épincuil)					
I.	10.6	24.10	2.680	2.730	100.0
II.	10.4	17.40	1.770	0.413	17.5
III.	10.4	17.00	1.020	0.520	14.3
Cher (Montrichard)					
I.	9.0	27.60	3.215	2.860	100.0
II.	10.5	13.70	1.850	0.320	36.3
III.	10.9	14.40	1.200	0.310	45.0
Hérault (Capestang)					
I.	8.5	24.70	2.560	1.060	100.0
II.	11.0	14.30	1.600	0.390	55.5
III.	10.4	13.40	1.110	0.450	27.7
Isère (Tullein)					
I.	9.5	25.30	2.415	2.660	100.0
II.	9.1	15.70	1.890	1.200	51.5
III.	10.1	16.80	1.640	1.070	37.7

Pinner.

Die volumetrische Bestimmung des Phenols von Th. Chandelon (*Bull. Soc. Chim.* 38, 69—77) beruht darauf, dass Phenol durch Kaliumhypobromit in Tribromphenol verwandelt wird: durch Tüpfelprobe auf Jodkaliumstärkepapier erkennt man den beginnenden Ueberschuss von Hypobromit. Das Tribromphenol bleibt in Lösung, fällt auf Zusatz von Salzsäure aus und seine Menge entspricht, wie Versuche zeigten, im Mittel 98.8 pCt. des angewandten Phenols. — Die Hypobromitlösung bereitet man sich, indem man 14—15 g Kalihydrat, in 1 L Wasser gelöst, nach und nach mit 10 g Brom versetzt und die gelbe Flüssigkeit so weit verdünnt, dass 50 ccm derselben 0.05 g Phenol entsprechen: sie hält sich alsdann, an einem kühlen und dunklen Ort aufbewahrt, mehrere Monate unverändert. Um Phenol zu titriren, lässt man zu 50 ccm der Hypobromitlösung die Phenollösung aus einer Burette in einem Zuge so lange unter Umschütteln fließen, bis die Färbung verschwunden. Darnach genügen noch wenige Tropfen, um das Vermögen der Flüssigkeit, Jodkaliumstärke zu bläuen, aufzuheben. — Concentrirte Lösungen von Phenol (3—5 pCt.) werden vorthellhaft vor der Titration auf $\frac{1}{10}$ verdünnt. — Das Phenol im Urin zu bestimmen, muss man ihn mit Schwefelsäure versetzen, destilliren und die Destillate titriren; aus Verbandstoffen treibt man es mit (salzsäurehaltigem) Wasserdampf aus. In Rücksicht auf die Beständigkeit der Titrelösung und die Schnelligkeit der Ausführung verdient nach dem Verfasser die vorgeschlagene Methode gegenüber der von Koppeschaar (*Jahresber. f.* 1876, 1015) und von Giacosa (*diese Berichte* XIV, 2849) angegebene Phenolbestimmung den Vorzug.

Gabriel.

Einwirkung der Alkalihypochlorite auf Phenol von Th. Chandelon (*Bull. Soc. Chim.* 38, 116—124). Im Anschluss an die vorangehende Untersuchung über die Einwirkung eines Hypobromits wurde die Wirkungsweise des Natriumhypochlorits auf Phenol studirt und zwar derart, dass eine bestimmte Menge des letzteren in wässriger Lösung mit überschüssigem, titrirtem Natriumhypochlorit vermischt und dann der Rest des letzteren mit Penot'scher Flüssigkeit (arsenigsaures Alkali) zurückgemessen wurde. Es zeigte sich, dass die Menge des verbrauchten Hypochlorits mit der Dauer der Einwirkung (bis etwa 48 Stunden) wächst und die Reaktion beendet ist, wenn 6 Atome Chlor auf 1 Molekül Phenol gewirkt haben; d. h.



Auf Zusatz von Salzsäure fällt in der That Trichlorphenol nieder. Es bildet sich viel schneller, wenn die betreffenden Lösungen heiss sind, schmilzt bei 54° und ist, wie eine genaue Vergleichung der Eigenschaften und Salze ergab, mit dem aus Chlor und Phenol (Faust) resp. Steinkohlentheeröl (Laurent) resp. Saligenin (Piria) erhält-

liehen Körper identisch, wenngleich der Schmelzpunkt $67-68^{\circ}$, resp. 44° resp. 58° angegeben wird. Mit geringem Gehalt an Wasser, welches beim Schmelzen an die Oberfläche tritt, nach dem Erstarren jedoch wieder völlig verschwindet, schmilzt Trichlorphenol nämlich schon bei 42° . — Zur Bereitung von Trichlorphenol empfiehlt es sich, auf je 160 cem Natriumhypochloritlösung, welche pro 1 cem = 4—4,5 cem Penot'scher Flüssigkeit ist, 1 g Phenol in 30 g Wasser gelöst zu geben, die Mischung $\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf $60-70^{\circ}$ zu erwärmen, nach dem Erkalten den Ueberschuss von Hypochlorit mit Natriumarsenit zu zerstören und mit Salzsäure das Trichlorphenol auszufällen.

Gabriel.

Argentinisches (Kemmerich's) Fleischextrakt von Sta. Elena von Niederstadt (*Arch. Pharm.* 17, 580—582).

		Asche:	
Organische Substanz	66.07	Fe_2O_3	0.32
Anorganische Substanz . . .	—	Ca O	1.76
Wasser	13.85	Mg O	2.03
Stickstoff	9.02	Na_2O	11.32
Fett, Leim	unwesentlich	K_2O	44.04
In Alkohol löslich	69.50	Cl	8.36
» » unlöslich	16.55	S O_3	1.62
Asche	20.08	P_2O_5	32.12
		Si O_2	0.31

Gabriel.

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

Sitzung vom 23. October 1882.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Ernst Noack, Assistent am Laboratorium f. angew. Chemie, Tübingen (durch Lothar Meyer und K. Seubert);

Prof. Max Gröger, Staatsgewerbeschule, Brunn (durch M. Hönig und Fr. Berger);

Adrien Fauconnier, 41 rue Jacob, Paris (durch A. Henninger und M. Hanriot);

Walther Link, stud. chem., Berlin (durch C. Liebermann und H. Roemer);

Bernhard Kühn, cand. chem., Berlin (durch Ferd. Tie-
mann und W. H. Max Müller).

Der Vorsitzende:

Der Schriftführer:

A. W. Hofmann.

A. Pinner.

Mittheilungen.

457. O. Knublauch: Methode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase.

[Laboratorium der städtischen Gas- u. Wasserwerke Cöln.]

(Eingegangen am 1. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der bei der trockenen Destillation der Steinkohle entstehende Schwefelwasserstoff wird aus dem Rohgase bekanntlich bei richtigem Betriebe vollständig entfernt. Es treten nun aber im Gase auch geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff und geschwefelten Kohlenwasserstoffen an, welche Verbindungen zum Theil im Gase verbleiben. Diese

Quantitäten von Schwefel im reinen Gase werden nun auf den Gasanstalten, welche eine chemische Controle haben, häufig bestimmt, und zwar in Deutschland meist nach der Methode von Valentin, welche von Tieffrunk verbessert ist.

Auch hier im Laboratorium wurde dieselbe lange Zeit befolgt. Da die Methode jedoch viele Schattenseiten hat, so war ich bemüht, eine andere ausfindig zu machen, welche in Folgendem, nachdem dieselbe gründlich erprobt, im Auszuge mitgeteilt werden mag.

Die Verbrennung des Gases geschieht unter Anwendung von Luft im Kontakte mit erhitztem Platinasbest in einem schwer schmelzbaren Glasrohr. Die gebildete Schwefelsäure und geringe Mengen von schwefliger Säure werden durch eine sehr verdünnte Lösung von kohlensaurem Kalium absorbiert.

Aus nebenstehender Figur ist der Apparat leicht verständlich. Er besteht der Hauptsache nach aus:

- 1) dem Behälter zum Abmessen des Gases *A*;
- 2) Verbrennungsrohr *C* von schwer schmelzbarem Glase;
- 3) dem Absorptionsgefäß *D—E*.

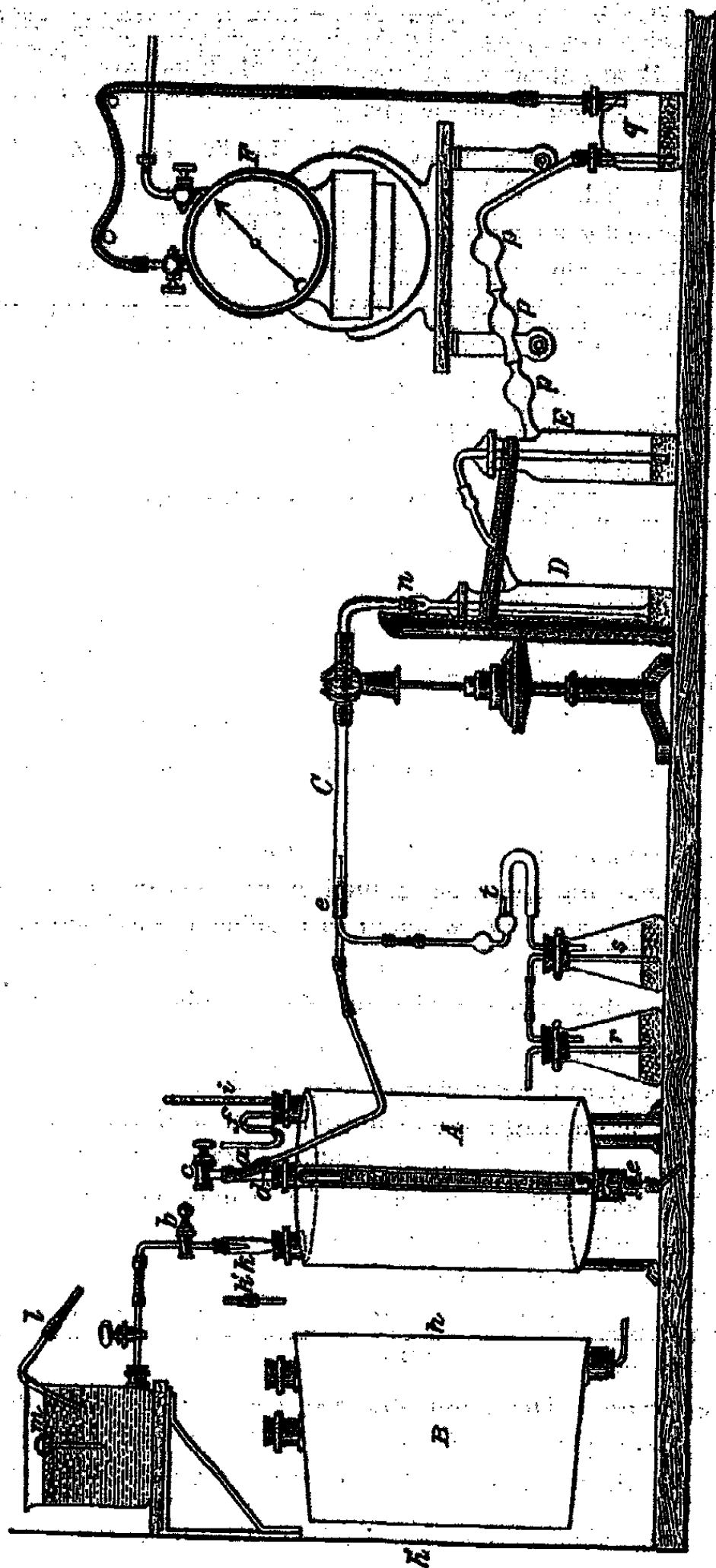
Dem Behälter ist die aus *B* ersichtliche Gestalt gegeben, damit Wasser und Gas beim Füllen und Entleeren bis auf den letzten Rest abfließen können.

Das Verbrennungsrohr *C* hat 9—10 mm lichte Weite. Die Länge beträgt ca. 30 cm, die Länge des Schnabels ca. 8 cm bei einem äusseren Durchmesser von 6 mm. Ziemlich in der Nähe des Schnabels ist ein lockerer Kopf Platinasbest von ca. 1 g eingeführt. Mit demselben Rohre und demselben Asbest sind von mir schon über 50 Bestimmungen ausgeführt.

Die beiden Absorptionsgefässe sind durch Glasschliff verbunden, so dass die Verbrennungsprodukte nur mit Glas in Berührung kommen. In den Kugeln *p*, ebenfalls durch Schliffe verbunden, wird noch ein Theil des Wasserdampfes condensirt. In *q* darf nach dem Versuche weder H_2SO_4 noch SO_2 nachzuweisen sein.

Mittelst des Zählers *F* wird die Luft (richtiger Verbrennungsgase, welche fast gleiches Volum einnehmen) gemessen, welche durch eine Wasserstrahlpumpe abgesaugt wird.

Ausführung. Die Absorptionsgefässe werden mit einer sehr verdünnten Lösung von K_2CO_3 beschickt. Enthält ein Gas pro 100 000 L 40 g S, so ist bei 20 L Gas zum Versuche zur Bindung der entstandenen H_2SO_4 völlig $\frac{20 \cdot 40 \cdot 4.3}{100\,000} = 0.0344$ g. Ich verwende daher von einer Lösung von 10 g K_2CO_3 pro Liter 10 cem entsprechend 0.1 g K_2CO_3 . Diese Menge reicht bei *n* L zur Verbrennung



kommanden Gases aus bei einem Schwefelgehalt von $\frac{n \cdot 4.8 \cdot x}{100 \cdot 000} = 0.1$,
bei 20 L somit für 116.3 g S pro 100 000 L Gas.

Vor jedem Versuche muss der Behälter auf vollkommene Dichte untersucht werden, was aus der Originalabhandlung, Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie Jahrg. 1882, genau zu ersehen ist, auf welche Abhandlung überhaupt in Betreff der Details verwiesen werden muss.

Bei den meisten Gasproben reicht die 5—6fache Menge Luft von der des Gases aus. Ein Gas von der Zusammensetzung:

Wasserstoff . .	55.00	bedarf an	$\frac{55}{2}$	=	27.50 O
Methylwasserstoff	36.00	Sauerstoff	36 . 2	=	72.00 »
Kohlenoxyd . .	5.40		$\frac{5.4}{2}$	=	2.70 »
Kohlensäure . .	0.87		0	=	0.00 »
Aethylen . . .	1.19		1.19 . 3	=	3.57 »
Benzindampf . .	1.54		1.54 . 7.5	=	11.55 »
	100.00				117.32 O $\times$ 5
					= 5.8660 = rot. 5.9 Luft.

Ungenügende Luftmenge erhöht die Bildung von SO_3 . Es ist dies jedoch für den Versuch so lange ohne Belang, als in *D* und *E* noch aller S zur Absorption kommt. Bei gesonderter Fällung (vorheriger Oxydation) der Flüssigkeit in *D* und *E* wird man finden, dass fast ohne Ausnahme in *D* schon alle SO_3 und SO_2 absorbirt ist. Sollte sich in *q*, dessen Inhalt stets gleich behandelt werden muss und mit BaCl_2 gleiche Zeit stehen muss, ein Niederschlag von BaSO_4 bilden, so ist der Versuch zu verwerfen (das Genauere siehe Original-Abhandlung).

Ich oxydire mit ganz verdünnter Chamäleonlösung in der Kälte, koche dann auf, gebe einige Tropfen Oxalsäurelösung hinzu, bis farblos und klar, filtrire und fälle. Man kann sich natürlich auch anderer Oxydationsmittel bedienen, nur vermeide man unnöthigen Ueberschuss, da sehr wenig SO_2 vorhanden.

Die Gesamtflüssigkeit aus *D* und *C* beträgt nach dem Ausspülen, Filtriren u. s. w. 200 ccm und ist zum Füllen mit Baryumchlorid sehr geeignet (dieselbe enthält pro 100 000 = 80—100 Theile fester Salze). Um nicht unnöthig viel BaCl_2 anzuwenden, setze ich von einer Lösung von 7 g $\text{BaCl}_2 + 2$ aq. pro Liter ca. 10 ccm zu. 10 ccm dieser Lösung genügen bei einem Schwefelgehalte von $\frac{0.07 \cdot 100 \cdot 000}{8 \cdot 20} = 43.75$ g S pro 100 000 L bei Anwendung von 20 L zur Verbrennung.

Viel mehr wie 20 L Gas zum Versuche in der Zeit von 50 Minuten bis 1 Stunde verwende ich nicht. Wie die folgenden Beleganalysen zeigen, weichen die Bestimmungen pro 10 000 l Gas 0.2 bis 0.3 g nur ab, und ist dies eine sehr grosse Genauigkeit.

Volum des Behalters in Litern	Gas in Litern pro Stunde	Dauer der Verbrennung in Stunden und Minuten	Luft in Litern pro Stunde	Volum des Gases: Volum der Luft	Temperatur in ° Celsius	Barometerstand in Millimetern	Ba SO ₄ in Gramm	Gramme Schwefel auf 10 000 L	Schwefelkohlenstoffdampf Volumprocente	Schwefelkohlenstoffdampf pro 100 000 Volumina	Datum	
											der Probe	der Untersuchung
19.544	15.4	1.16	86	1:5.6	21.3	758.1	0.0454	3.534	0.01287	12.37	13/9. 80	14/9. 80
"	15.5	1.15,5	87	1:5.6	20.1	758.1	0.0480	3.714	0.01300	13.00	"	"
"	15.6	1.15	76	1:4.9	21.0	755.0	0.0489	3.816	0.01336	13.36	"	"
							Mittel	3.688	0.01291	12.91		
"	14.7	1.20	77	1:5.3	20.3	747.8	0.0423	3.322	0.01163	11.63	14/9. 80	15/9. 80
"	15.2	1.17	76	1:5.0	20.2	747.1	0.0399	3.135	0.01097	10.97	"	"
							Mittel	3.229	0.01180	11.30		
"	14.5	1.21	85	1:5.9	19.5	750.2	0.0433	3.377	0.01182	11.82	15/9. 80	16/9. 80
"	15.0	1.18	86	1:5.7	19.5	750.2	0.0442	3.447	0.01206	12.06	"	"
							Mittel	3.412	0.01194	11.94		
"	15.6	1.15	82	1:5.2	18.5	752.1	0.0450	3.483	0.01219	12.19	16/9. 80	17/9. 80
"	20.6	0.57	94	1:4.6	19.4	752.1	0.0417	3.242	0.01135	11.35	"	"
"	21.3	0.55	100	1:4.7	19.2	753.5	0.0482	3.349	0.01172	11.72	"	"
"	20.9	0.56	109	1:5.2	19.2	754.4	0.0429	3.322	0.01162	11.62	"	"
							Mittel	3.349	0.01172	11.72		
"	21.3	0.55	112	1:5.3	18.8	758.5	0.0486	3.752	0.01313	13.13	17/9. 80	18/9. 80
"	23.0	0.51	119	1:5.2	19.7	758.5	0.0502	3.875	0.01356	13.56	"	"
"	22.6	0.52	97	1:4.3	20.0	758.5	0.0490	3.787	0.01326	13.26	"	"
"	22.8	0.51,5	137	1:6.0	19.8	758.2	0.0512	3.955	0.01384	13.84	"	"
"	23.0	0.51	135	1:3.9	19.8	758.2	0.0514	3.971	0.01390	13.90	"	"
							Mittel	3.868	0.01354	13.54		
"	21.9	0.53,5	110	1:5.0	13.9	760.1	0.0466	3.493	0.01223	12.23	21/9. 80	22/9. 80
"	22.6	0.52	105	1:4.7	15.3	760.1	0.0446	3.372	0.01180	11.80	"	"
"	22.3	0.52,5	109	1:4.9	16.3	760.1	0.0446	3.380	0.01183	11.83	"	"
"	22.8	0.51,5	104	1:4.6	16.6	759.6	0.0454	3.448	0.01207	12.07	"	"
"	21.7	0.54	109	1:5.0	17.0	759.2	0.0456	3.471	0.01215	12.15	"	"
							Mittel	3.433	0.01202	12.02		

Die an einem Tage ausgeführten Beleganalysen wurden aus einem kleinen Behälter von ca. 120 L entnommen, um sicher dieselben stets unter der Hand zu haben.

Um ungefähr ein Bild von der geringen Menge S im Gase zu der Menge in der destillierten Kohle und zu der Menge S im Rohgase zu geben, sei erwähnt, dass die destillierten Kohlen im Mittel 1.35 pCt. S hatten.

Die Kohlen ergaben ferner (nach später noch mitzuteilenden Versuchen) im Kleinen bei der Vergasung 0.39 pCt. S als H_2S .

Da nun aus 1000 kg Kohlen 300 cbm Gas gewonnen werden, so enthalten die für 100 000 L Gas nötigen Kohlen $\frac{13.5}{3} = 4.5 \text{ kg} = 4500 \text{ g S}$.

Bei der Vergasung in's Rohgas übergehend pro 100 000 L $\frac{3.9}{3} = 1.3 \text{ kg } H_2S = 1300 \text{ g } H_2S = 1224 \text{ g S}$.

Bei einem S-Gehalt von 36 g pro 100 000 L Gas würde dies betragen

$$\frac{36}{4500} \cdot 100 = 0.80 \text{ pCt. vom S-Gehalt der Kohlen}$$

und

$$\frac{36}{1224} \cdot 100 = 2.94 \text{ pCt. vom S-Gehalt des Rohgases,}$$

während vom Schwefel der Kohle 27.8 pCt. in das Rohgas übergehen.

Die Berechnung des S aus dem schwefelsauren Baryum gestaltet sich mit Hilfe von Logarithmen sehr einfach, da verschiedene Zahlen stets dieselben bleiben und die Formel somit sehr zusammengezogen werden kann.

Es ist

$$\lg 1373 + \lg 760 - \lg V = \begin{matrix} C \\ + \lg BaSO_4 \\ + \lg (1 + 0.003665 \cdot t) \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C \\ + \lg BaSO_4 \\ + \lg (1 + 0.003665 \cdot t) \end{matrix}} \right\} - \lg (B - f).$$

V ist das angewandte Volumen Gas, welches bei Anwendung desselben Behälters stets gleich, mithin $\lg C$ constant.

Wenn somit auch nur solch geringe Mengen von Schwefel in einem gut gereinigten Gase vorkommen, so wird es doch stets das Bestreben des Gasfachmannes bleiben, Mittel und Wege zu finden, um diesen Schwefel — in diesem Falle nur 3 pCt. vom Gesamtschwefelgehalt des Rohgases, 0.8 pCt. vom Schwefelgehalt der vergasten Kohle — noch vollständig zu entfernen, um auch nach dieser Richtung hin wie bei der Entfernung des Ammoniaks das Vollkommene

zu schaffen, so dass bei der Verbrennung des Gases durchaus keine anderen Verbrennungsprodukte als CO_2 und Wasserdampf auftreten würden.

Der Apparat wird von Hrn. Fr. Müller, Dr. Geissler's Nachfolger, in Bonn nach meinen Angaben angefertigt.

Cöln, Laboratorium der städtischen Gas- und Wasserwerke.

458. J. Geppert: Eine Verbesserung der gasanalytischen Methoden.

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

Die Gasanalyse in der von Bunsen gegebenen klassischen Form hat einige Nachtheile. Zunächst dauert sie ungemein lange. Dann, um sicher zu sein, dass das im Eudiometer eingeschlossene Gas die Temperatur der umgebenden Luft erlangt hat, muss man vor jeder Ablesung 1—2 Stunden warten. Damit aber die Temperatur der umgebenden Luft nicht oder nur wenig schwankt, ist ein eigenes Gaszimmer erforderlich. Endlich ist für jede einzelne Volumbestimmung eines Gases eine ganze Reihe von Ablesungen am Eudiometer und Barometer nöthig. Ludwig versenkte die Quecksilberwanne mit dem Eudiometer in ein hohes Wasserbecken mit Glasscheiben. Da das Gas im Eudiometer ungemein schnell die Temperatur des Wassers annimmt, das Wasser selbst seine Temperatur nur langsam ändert, so waren damit einige der angegebenen Nachtheile beseitigt. Dafür kamen andere hinzu. Zunächst musste jetzt die Höhe der Wassersäule, die auf dem Quecksilberspiegel der Wanne lastet, für sich bestimmt und in Quecksilberdruck umgerechnet werden. Namentlich aber war es für jede am Eudiometer vorzunehmende Manipulation (Kali- und Wasserstoffeinlassung, Verpuffung) nöthig, die Quecksilberwanne mit dem Eudiometer aus dem hohen Wasserbecken heraus und dann wieder hineinzuheben.

Nach längeren Vorversuchen ist es mir gelungen, eine Methode zu ermitteln, die alle jene Nachtheile vermeidet und namentlich eine derartige Schnelligkeit des Arbeitens gestattet, dass unbeschadet ihrer Genauigkeit eine Sauerstoffbestimmung durch Verpuffung mit Wasserstoff in 15—20 Minuten und z. B. eine Analyse der Blutgase in $\frac{3}{4}$ Stunden vollendet werden kann. Zunächst wurde, um das bis jetzt übliche, zeitraubende Senkrechtrichten des Eudiometers zu vermeiden, das Eudiometer in einer Cardani'schen Aufhängung, in der es sich stets von selbst senkrecht einstellt, befestigt, eine einfache Aenderung, die sich ausserordentlich bewährte und z. B. auch beim Kalibrieren von grossem Nutzen ist.

Fig. 3 zeigt diese Cardani'sche Aufhängung (L) am Eudiometer befestigt.

Ein Uebelstand trat bei dieser Anordnung hervor: Hing nämlich das Eudiometer so, dass seine Scala sich nicht genau dem Fernrohr gegenüber befand, so wurde die Ablesung ungemein schwierig. Um daher die Scala des Eudiometers beliebig stellen zu können, wurde folgende Construction über die Aufhängung eingeschaltet. Die Cardani'sche Aufhängung läuft an ihrem oberen Ende in eine senkrecht stehende Schraube M aus. Diese wiederum durchbohrt einen Metallring N in dem sie durch eine Schraubenmutter s gehalten wird. Man kann an dieser Schraube die Aufhängung und mit ihr das Eudiometer um seine Längsaxe drehen und daher jetzt bequem die Scala stellen. An der oberen Seite von Ring N ist ein dünnes Seil befestigt, das an der Decke über eine Rolle läuft, um dann im Zimmer beliebig befestigt zu werden. Dieses wird so angezogen, dass das Eudiometer in der Quecksilberwanne frei hängt.

Ferner wurde die Bestimmung des auf dem Gas im Eudiometer liegenden Druckes vereinfacht.

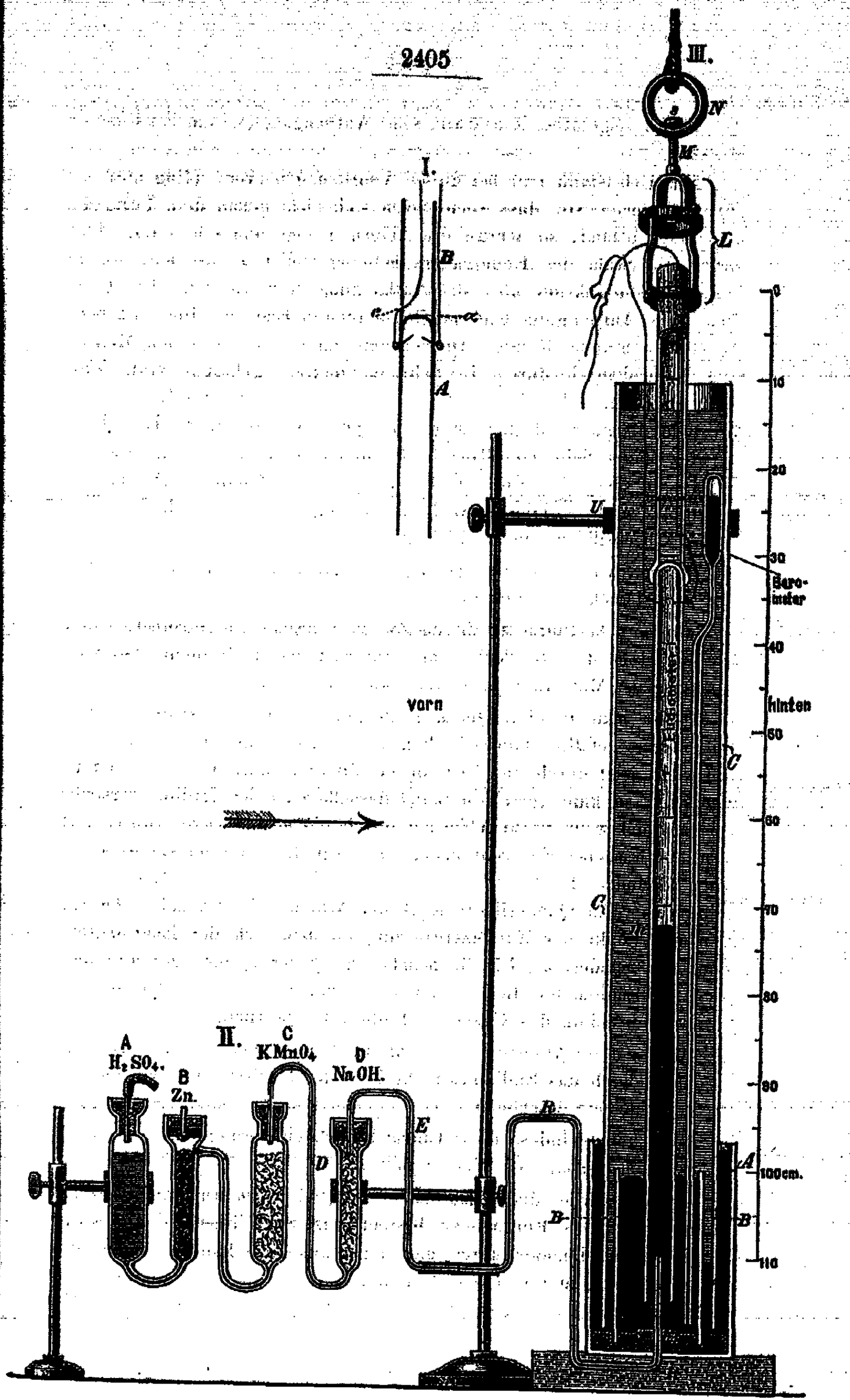
Bunsen bestimmt zu diesem Zweck jedesmal den Barometerstand und die Höhe der Quecksilbersäule im Eudiometer, braucht also vier Ablesungen. Man kann diese Zahl auf zwei reduciren.

Stellt man in eine Quecksilberwanne ein Gefässbarometer und ein mit Gas gefülltes langes Eudiometer senkrecht hinter einander auf, und visirt jetzt durch das Eudiometer hindurch nach dem Barometermeniscus, so kann man den Stand desselben an der Eudiometerscala ablesen, und wenn diese Ablesung durch ein genau wagerechtes, mit Libelle versehenes Fernrohr erfolgt, so liegt dieser an der Eudiometerscala bestimmte Punkt (ich nenne ihn v , Fig. 3) genau in Barometerhöhe über dem Quecksilberspiegel der Wanne. Es ist daher (wenn man den Punkt der Eudiometerscala, an dem sich der Eudiometermeniscus befindet, m , Fig. 3, nennt), $m-v$ der Druck, der auf dem Gas im Eudiometer liegt. Demnach sind durch zwei Ablesungen Druck und Volum des Gases im Eudiometer bestimmt.

Indess diese Ablesung stiess auf eine Schwierigkeit: Die Strahlenbrechung durch das Eudiometerrohr liess den Meniscus des Barometers stark verkleinert erscheinen.

Man konnte indess diese Unannehmlichkeit vermeiden, wenn man das Eudiometerrohr mit Wasser füllte.

Daher wurde dem Eudiometer folgende Construction gegeben (Schema 2): Das Eudiometer besteht aus zwei Theilen, die vollkommen von einander durch die eingeschmolzene Kuppe a getrennt sind. In den unteren Theil A kommt das zu analysirende Gas; A stellt demnach das frühere Eudiometer dar; in den oberen Theil B ,



der sich in der Höhe des Barometermeniscus befindet, kommt Wasser. Da nun, wie weiter unten gezeigt wird, das ganze Eudiometer unter Wasser kann, so war es nur nöthig, bei *e* eine kleine Oeffnung in den Theil *B* zu machen, um ihn ohne weiteres mit Wasser zu füllen. Die zur Verpuffung dienenden Leitungsdrähte werden vor der Analyse befestigt: einer derselben geht zweckmässig durch *e* in die Höhe.

Die Vorzüge dieser Methode sind folgende:

1) Das Barometer braucht keine Scala zu haben.

Es genügt eine einfache, oben geschlossene, unten offene Glasröhre mit Quecksilber gefüllt, die sich zweckmässig in der Höhe des Meniscus zu einer Breite von 2 cm erweitert. Damit sie die Ablesung am Eudiometer nicht störe, ist sie unterhalb der Verbreiterung etwas seitlich abgebogen, wie es ein jedes Heberbarometer ist, (siehe Fig. 3). Man überzeugt sich von Zeit zu Zeit, ob eine Luftblase sich in dem Eudiometer sammelt. Alsdann neigt man das Barometer, bis es sich ganz mit Quecksilber gefüllt hat, verschliesst seine unter Quecksilber befindliche Oeffnung mit dem Daumen und entfernt die Luftblase in derselben Weise, wie man sie aus einem Eudiometer nach der Füllung entfernt. Es gewährt dieses Barometer noch einen besonderen Vortheil, wenn man sein Vacuum durch einen Tropfen destillirten Wassers feucht macht. Denn sehr häufig analysirt man die Gase im Eudiometer mit Wasserdampf gesättigt, und da nun bei den Bestimmungen Bunsen's das Barometer trocken war, so musste man in den Tabellen jedes Mal die Temperatur des Wasserdampfes für die betreffende Temperatur ablesen und vom Barometerdruck abziehen, um den wahren Druck zu bekommen, unter dem die Gase im Eudiometer stehen. Ist jetzt das Barometer auch feucht, so fällt diese Rechnung fort.

Dasselbe Princip würde selbstverständlich für jede andere Flüssigkeit als Wasser gelten. Brächte man z. B. absoluten Alkohol oder Salzlösungen in das (vorher trockne) Eudiometer, so brauchte man jetzt nur mit diesen Substanzen die Wände des Barometers zu befeuchten, um ihre Spannung im Eudiometer fernerhin vernachlässigen zu können.

2) Das Barometer braucht nicht absolut senkrecht zu stehen, denn auch bei schiefer Stellung befindet sich sein Meniscus in stets genau derselben Höhe (bei demselben Druck) über dem Spiegel der Wanne.

3) Die Druckbestimmung ist nach dieser Methode sogar noch etwas genauer als nach der Bunsen's. Denn da eine Ablesung bis zu 0.1 mm falsch sein kann, so beträgt die Fehlergrenze bei jener 0.4, bei dieser 0.2 mm.

4) Ändert sich z. B. bei Schwankungen des Luftdruckes der Druck, der auf dem Quecksilberspiegel der Wanne liegt, so ändert sich selbstverständlich auch der Druck, der auf dem Gas in dem Eudiometer lastet, d. h. die Grösse vm . Wie aber auch der Druck schwankt, immer zeigt vm den Druck, der auf dem Gas im Eudiometer liegt. Versenkt man nun die Quecksilberwanne mit Eudiometer und Barometer unter Wasser, so wird der Druck, der auf dem Quecksilberspiegel der Wanne liegt, vermehrt um den Druck der Wassersäule, vom Quecksilberspiegel der Wanne bis zum Wasserspiegel. Es wirkt aber diese Druckvermehrung, wie oben dargethan, auch sofort auf die Grösse vm .

Man braucht daher jetzt nicht mehr, wie in der Ludwig'schen Methode, die Höhe der Wassersäule über dem Quecksilberspiegel der Wanne für sich zu messen:

In der Grösse vm ist bereits der Druck der Wassersäule enthalten. Es sind daher auch in der Analyse unter Wasser nur zwei Ablesungen nöthig, um Druck und Volum des zu messenden Gases zu bestimmen.

Da, wie oben erwähnt, es ziemlich umständlich ist, eine Quecksilberwanne mit Eudiometer in ein Wasserbassin zu versenken, so erschien es einfacher, das Eudiometer mit einem weiten, hohen Glaszylinder zu umgeben, diesen mit Wasser zu füllen und auf eine gleich zu erörternde Weise dafür zu sorgen, dass dieses Wasser im hohen Glaszylinder unten abgesperrt wurde. Diese Intention wurde mit folgender Anordnung ausgeführt (Fig. 3):

In ein einfaches grosses Batterieglas *A* ist mit Colophoniumwachs (schwarz schraffierte Schicht) ein unten abgesprengter Glaszylinder *B* eingekittet, so dass der Raum in *B* mit dem zwischen *A* und *B* gelegenen nicht communicirt. *B* dient als Quecksilberwanne, in der Eudiometer und Barometer stehen.

Sind Eudiometer und Barometer in die Quecksilberwanne eingesetzt, so wird in dem theilweis mit Quecksilber gefüllten Raume zwischen *A* und *B* über Barometer und Eudiometer der hohe, unten abgesprengte Glaszylinder *C* gestülpt. Giesst man nun in *C* Wasser, so fällt das Quecksilber zwischen *C* und *B* und steigt zwischen *C* und *A* und es balancirt die Quecksilbersäule zwischen *A* und *C* nunmehr die Wassersäule im Cylinder *C*.

Dieses Balanciren ist der einzige Zweck des Quecksilbers zwischen *B* und *A*. Der Glaszylinder *C* wird beim Ueberstülpen durch einen einfachen eisernen, an einem Stativ befestigten Ring *U* gesteckt, der ihn hält. Steht der Glaszylinder *C*, ist Wasser in denselben eingegossen, so befestigt man das Eudiometer an die Cardani'sche Aufhängung.

Nunmehr war wesentlich noch eine Schwierigkeit zu lösen: die bequeme Einleitung von Gasen und Flüssigkeiten in das Eudiometer. Es wurde diese Aufgabe durch folgende Construction gelöst:

Das Eudiometer hängt genau über der Mitte von *B*, über der Röhre *R*, oder vielmehr es ragt die Röhre *R* noch in das Eudiometer hinein. Diese Röhre hat eine Lichtung von 1 mm, beginnt im Quecksilberbecken *B*, durchbohrt den Boden von *A*, um dann am Boden und an der Seite von *A* entlang zu gehen. Will man nun Flüssigkeiten, z. B. Kalilauge, in das Eudiometer gelangen lassen, so saugt man zuerst eine Hartgummispritze mit derselben theilweise voll, setzt sie dann durch Schlauch mit *R* in Verbindung, hält die Spritze etwas mit der Spitze abwärts, zieht dann den Stempel noch weiter aus, saugt so die Luft aus *R* heraus und füllt es mit Quecksilber. Die Luft sammelt sich im obern Theil der Spritze, so dass jetzt in der Spritze Quecksilber und Flüssigkeit zusammenstossen. Drückt man nun den Stempel abwärts, so füllt sich *R* mit Flüssigkeit, die zum Schluss in das Eudiometer dringt.

Unter den Gasen, die eingeführt werden, ist eins der hauptsächlichsten der Wasserstoff. Um ihn luftfrei einzuführen, hebt man, ehe man den Wasserstoff entwickelt, durch Zug am Seil das Eudiometer empor und setzt es neben die Mündung der Röhre *R* nieder.

Verbindet man jetzt den Wasserstoffentwicklungsapparat mit *R*, so drängt der Wasserstoff die Luft und das Quecksilber *R* vor sich her und steigt dann in Blasen im Wasser von *C* auf.

Ist alle Luft verdrängt, so zieht man am Seil, das Eudiometer hebt sich und stellt sich von selbst auf die Mündung der Röhre *R* ein, so dass der Wasserstoff in's Eudiometer tritt.

Statt des elektrolytischen wandte ich mit Vortheil den ebenso reinen, aus Zink und Schwefelsäure bereiteten, mit angesäuertem Kali hypermanganicum und Kalilauge gewaschenen an. Um vor Lufteintritt sicher zu sein, gab ich ihm folgende Gestalt (Fig. 2):

In *A* befindet sich verdünnte Schwefelsäure, in *B* granulirtes Zink in Stückchen. Eine kleine Versicherung schützt es vor dem Durchfallen nach *A*; in *C* befindet sich Kali hypermanganicum. *A*, *B*, *C* bestehen aus einem Stück in Glas und sind oben mit einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Alle drei Stopfen sind so tief in die Röhre eingedrückt, dass über ihnen noch ein kleiner Raum bleibt, der mit Wasser gefüllt wird. Im Stopfen von *B* steckt ein einfacher, unten knopfförmig aufgetriebener Glasstab, an dem man den Stopfen herauszieht. Der Stopfen von *A* trägt eine Glasröhre, oben mit Kautschukschlauchglasstöpselverschluss versehen. Will man die Schwefelsäure von *A* nach *B* treiben, so bläst man in den Schlauch auf *A* und ist genügend Schwefelsäure übergeflossen, so schliesst man ab. *D* ist eine doppelt gebogene Glasröhre, die mit ihrem Anfangs-

theile den Stopfen von *C* durchbohrt. In ihr befinden sich Glasperlen und Kalilauge. Auch *D* ist oben mit einem Kautschukstopfen, wie *A*, *B* und *C*, versehen. Derselbe ist von einer Röhre *E* durchbohrt, deren Form aus dem Schema ersichtlich. *E* wird mit *R* (Fig. 3) durch Schlauch in Verbindung gesetzt¹⁾. Die gegen einander gerichteten Krümmungen von *E* (Fig. 2) und *R* (Fig. 3) haben den Zweck, die ganze Verbindung *RE* durch eine untergesetzte Schale unter Wasser setzen zu können. Da sich der Wasserstoff überall im Apparat unter starkem Druck befindet, so würde jede Undichtigkeit sich dadurch manifestiren, dass Wasserstoff in dem Wasser über den Verschlüssen aufsteigt. Ist hinreichend Wasserstoff entwickelt, so löst man die Verbindung *RE*, öffnet den Verschluss von Stopfen *A* und die Schwefelsäure steigt von selbst nach *A* zurück.

Am Boden des Quecksilberbeckens *B* befindet sich dann noch, durchbohrt von der Röhre *R* ein Gummistopfen *P* (Fig. 3), auf den das Endiometer zur Verpuffung aufgesetzt wird. Vor der Verpuffung wird die äussere Mündung der Röhre *R* geschlossen. Bei der Verpuffung genügt es, das Endiometer, nachdem es auf den Gummistopfen herabgelassen, mit der Hand gegen denselben zu drücken. Um eine hinreichende Isolirung der Kupferdrähte, die zu den Platindrähten führen, zu bewirken, lässt man das Wasser bis zu diesen durch einen möglichst weiten Heberrschlauch ab und giesst es nach der Verpuffung wieder zu.

Für die Anstellung der Analyse ist es am zweckmässigsten, folgendermassen zu verfahren:

Das Endiometer wird neben das Barometer in die Quecksilberwanne gesetzt und zunächst einfach in den Ring gelehnt, der nachher den grossen Glaszylinder hält.

Dann wird der grosse Glaszylinder über Endiometer und Barometer durch den Ring gezogen und mit Wasser gefüllt, dem man durch längeres Stehenlassen in dem betreffenden Raum ungefähr Zimmertemperatur gegeben. Jetzt erst befestigt man das Endiometer an der Cardani'schen Aufhängung und stellt das Barometer richtig. Die Aufhängung ist so befestigt, dass, wenn das Endiometer in sie eingeklemmt ist, es über der Röhre *R* hängt. Das Barometer fixirt man zweckmässig in seiner Stellung durch einen umgeschlungenen und aussen irgendwo befestigten Faden. Die Thermometerablesungen werden mit blossen Auge gemacht; das Thermometer muss recht

¹⁾ Es ist zweckmässig für diese Verbindung einen so weiten Kautschukschlauch zu nehmen, dass er ganz bequem über die Röhren gestreift werden kann. Man dichtet diesen dann, indem man einen Gummifaden ein paar Mal um ihn herumschlingt, eine Befestigungsart, die dasselbe leistet, wie ein ganz eng schliessender Schlauch.

empfindlich sein, damit man schnell controliren kann, ob die Schichten über dem Eudiometermeniscus gleiche Temperatur haben. Ist dies nicht der Fall, so bläst man vermittelst eines Schlauches Luft in das Wasser.

Die Absorption der Gase durch eingeführte Flüssigkeiten befördert man, indem man durch rhythmisches, langsames Ziehen und Fallenlassen des Strickes, an dem das Eudiometer hängt, das Eudiometer auf- und niedersteigen lässt.

Die angegebene Konstruktion ist, wie ersichtlich, nur für eine Analyse und ein Eudiometer. Ich bin jetzt damit beschäftigt, dieselbe für eine Anzahl gleichzeitiger Analysen umzuändern, einfach, indem ich statt des Glaszylinders *C* einen breiten, oben und unten offenen Glaskasten anwende und die untere Konstruktion demgemäss umändere.

Fernerhin bin ich damit beschäftigt, die Methode nach der Seite hin zu vervollkommen, dass eine bequeme Gasabsorption auch durch feste Substanzen ermöglicht wird.

Zum Schluss gebe ich die absoluten Grössen der von mir angewandten Apparate:

Batterieglas *A* ist 14 cm hoch, sein Durchmesser beträgt 12 cm.

Die Colophoniumschicht ist $1\frac{1}{2}$ cm hoch.

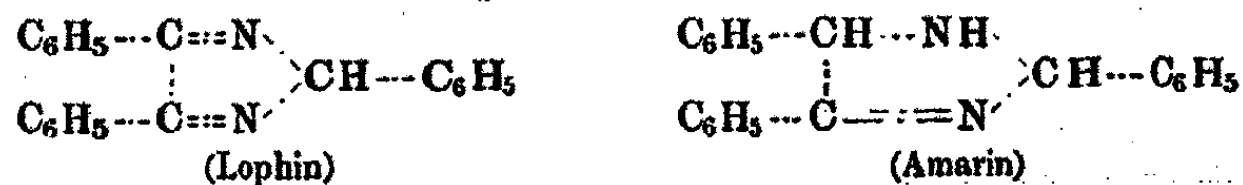
Der innere Cylinder *B* ragt aus dieser 8 cm hervor und ist 8 cm breit. Der grosse Glaszylinder *C* ist 1.10 m hoch, der Durchmesser seines Lumens ist 9.0 cm, seine Wandstärke $\frac{1}{2}$ cm. Das Eudiometer ist 1.20 m lang. Von der Glaskappe *a* bis zum obern Ende beträgt die Länge 40 cm.

Erklärung der Figuren: Die schwarze Schicht bedeutet Quecksilber, die mattgraue Wasser, die stark und schräg schraffierte Schicht Colophoniumwachs, die leicht schraffierte einen Holzblock, auf dem die ganze Konstruktion steht.

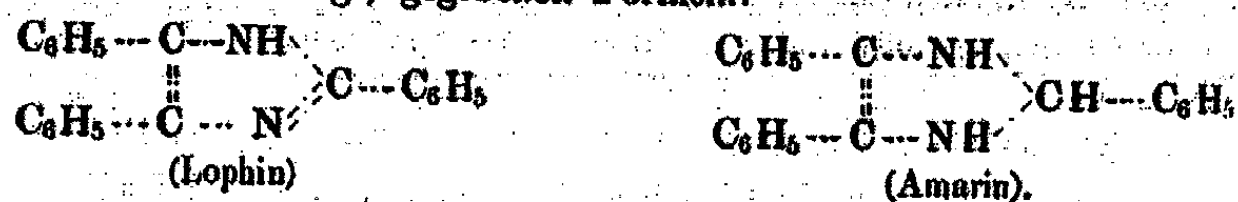
459. Francis R. Japp: Constitution des Lophins, des Amarins und des Glyoxalins.

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

Im 11. Hefte der diesjährigen Berichte, S. 1493 veröffentlicht Herr Radziszewski eine Notiz, worin der Verfasser für das Lophin und das Amarin beziehungsweise die beiden Formeln:



vorschlägt, statt der von mir in einer mit Hrn. Robinson veröffentlichten Abhandlung¹⁾ gegebenen Formeln:

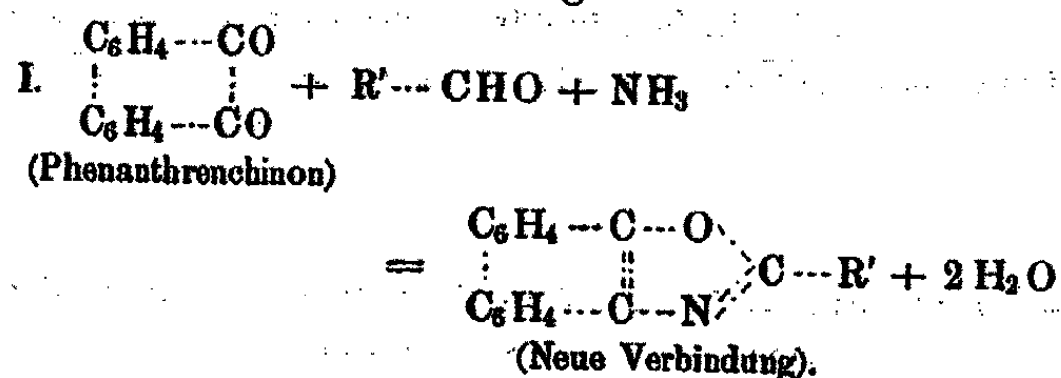


Ich möchte deshalb etwas ausführlicher, als dieses in einer vorläufigen Mittheilung möglich war, die Gründe angeben, welche bei der Aufstellung der beiden letzten Formeln maassgebend waren.

Die Reaktionen, welche von Hrn. Robinson und mir bei unserer Synthese des Lophins angewandt wurden — erstens Darstellung eines Paraoxylophins durch Einwirkung von Paraoxybenzaldehyd und Ammoniak auf Benzil, und zweitens, Ueberführung des Oxylophins in Lophin mittelst Destillation mit Zinkstaub — wurden den entsprechenden Reaktionen des Phenanthrenchinons mit Aldehyden bei Gegenwart von Ammoniak nachgebildet. Letztere Reihe von Reaktionen wurde von mir entdeckt und während der letzten zwei Jahre mit HHrn. Wilcock und Streatfield ausgearbeitet²⁾. Ich betone dieses besonders deshalb, weil sich eine Reaktion derselben Klasse — nur mit Anwendung von Benzil statt Phenanthrenchinon in Hrn. Radziszewski's Mittheilung befindet, und dem Verfasser scheint es entgangen zu sein, dass Reaktionen ähnlichen Charakters bereits früher studirt worden sind.

Da die Endresultate der Untersuchung der Phenanthrenchinonreaktionen nicht in den kurzen Referaten, welche über diese Arbeit in den Berichten erschienen, gegeben worden sind, so will ich sie jetzt hier kurz anführen.

1. Mit nichthydroxylierten, aromatischen Aldehyden verläuft die Reaktion nach der folgenden Gleichung:

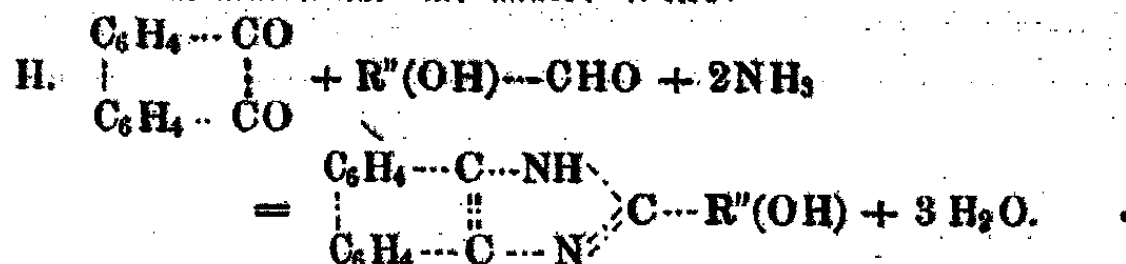


Die auf diese Art erhaltenen Verbindungen gehören zu derselben Klasse, wie die Condensationsprodukte, welche Ladenburg durch Einwirkung von Anhydriden oder Chloriden von einbasischen Säuren auf Orthoamidophenol erhalten hat und von welchen Benzenylamido-phenol als Beispiel dienen kann.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1268.

²⁾ Chem. Soc. Journ. Trans. 1880, 661; 1881, 225; 1882, 146.

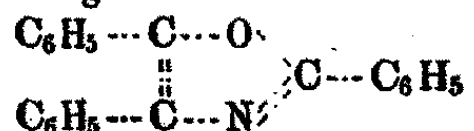
2. Werden aber hydroxylierte, aromatische Aldehyde angewandt, so verläuft die Reaktion auf eine andere Weise:



Statt eines Moleküls betheiligen sich an der Condensation zwei Moleküle Ammoniak und die gebildeten Verbindungen gehören in diesem Falle zu der Klasse der Hübner'schen Anhydrobasen. Es wurde in dieser Hinsicht das Verhalten von Salicylaldehyd und von Paraoxybenzaldehyd untersucht.

3. Wendet man aber einen methoxylierten Aldehyd an (nur das Verhalten des Salicylaldehydmethyläthers ist studirt worden), so finden die beiden obigen Reaktionen zugleich statt und eine Mischung von zwei Verbindungen, welche den zwei Klassen angehören, wird erhalten. Die eine Verbindung unterscheidet sich von der andern nur durch die Substitution der Imidgruppe für Sauerstoff (siehe Chem. Soc. Journ. Trans. 1882, 155).

Das obige erklärt genügend, weshalb wir den Umweg genommen haben, zuerst ein Oxylophin darzustellen, anstatt, wie Hr. Radziszewski, mit Benzaldehyd auf Benzil bei Gegenwart von Ammoniak einzuwirken und Lophin direkt zu erhalten; denn nach der Analogie der Phenanthrenchinonreaktionen müssten wir im letzten Falle die Bildung folgender Verbindung erwarten:



indem die Reaktion nach Gleichung I verlief¹⁾.

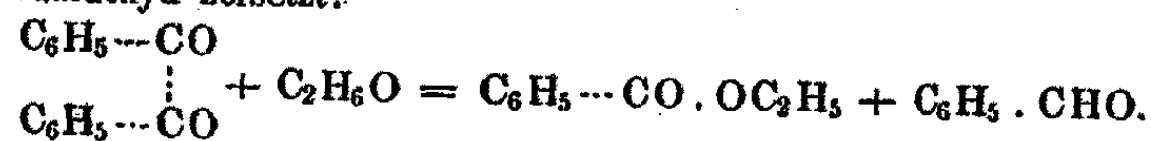
Wir hatten aber die Reaktion, welche Hr. Radziszewski beschreibt, schon versucht, ehe wir das Heft der Berichte erhielten, welches seine Mittheilung enthält, und zwar in der Absicht, die obige sauerstoffhaltige Verbindung darzustellen. Wir waren deshalb erstaunt, als wir fanden, dass Lophin gebildet wurde. Wir operirten auf etwas andere Weise als Hr. Radziszewski: anstatt eine alkoholische Lösung von Benzil und Benzaldehyd mit Ammoniak bei einer Temperatur von 40—50° zu sättigen, erhitzen wir unter Druck gleiche Moleküle Benzil und Benzaldehyd mit starkem, wässrigem Ammoniak — in einem Fall auf 100°, wobei wir eine Ausbeute an Lophin von 46 pCt.

¹⁾ Wir waren zu dieser Erwartung um so mehr berechtigt, da Chrysochinon — auch ein Doppelketon — mit Benzaldehyd und Ammoniak Benzenyl-amidochrysol liefert (Japp und Streatfield, diese Berichte XV, 1451).

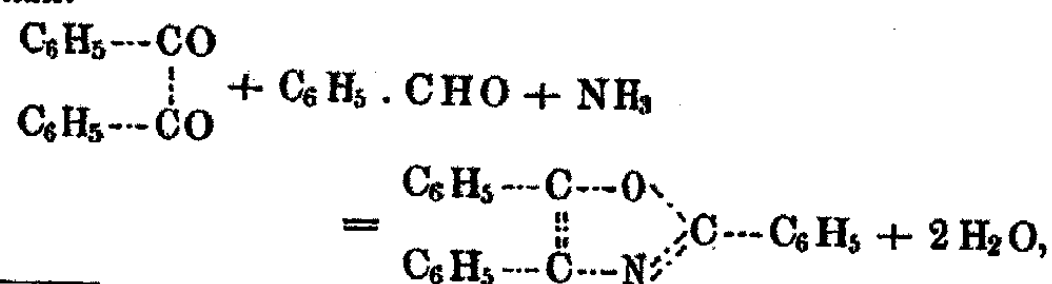
von der Theorie erhalten, im zweiten Fall auf 150°, wobei die Ausbeute auf 93 pCt. stieg. Ich habe auch Hrn. Radziszewski's Versuch wiederholt und ohne Schwierigkeit Lophin erhalten; seine Angaben aber über die beinahe theoretische Ausbeute kann ich kaum bestätigen. Im Gegentheil, die Ausbeute an dem nach Hrn. Radziszewski's Methode erhaltenen Lophin war ziemlich gering. Dieser mangelhafte Erfolg meinerseits mag aber davon herrühren, dass ich den richtigen Konzentrationsgrad nicht getroffen habe.

Was aber den sauerstoffhaltigen Körper betrifft, welchen ich aus Benzil, Benzaldehyd und Ammoniak zu erhalten hoffte, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass diese Verbindung bereits seit langer Zeit dargestellt worden ist, ohne dass man jedoch ihre wahre Natur erkannt hat. Die Existenz dieser Verbindung hat, wie ich später zeigen werde, eine grosse Bedeutung für die Frage über die Constitution des Lophins. Zinin¹⁾ erhielt, indem er zu einer warmen, alkoholischen Benzillösung wässriges Ammoniak zusetzte, eine Verbindung, welcher er die Formel $C_{12}H_{20}N_2O_2$ zuschrieb und welcher später der Name Azobenzil gegeben wurde. Halbiren wir diese Formel, so erhalten wir $C_{21}H_{15}NO$; es ist dieses die Formel des gesuchten Körpers. Zinin macht auf die gleichzeitige Bildung des Aethylbenzoats bei der Reaktion aufmerksam; er bemerkt, dass diese Thatsache die Bildung von Azobenzil erkläre, ohne jedoch näher anzugeben, inwiefern dieses der Fall sei. Die Bildung einer Verbindung von der Zinin'schen Formel aus Benzil und Ammoniak entspräche einer Reduktion und wahrscheinlich wollte Zinin nur sagen, dass diese Reduktion durch die gleichzeitige Oxydation von einem Theil des Benzils zu Benzoëssäure erklärt werde.

Zinin's Reaktion kann man, meiner Meinung nach, auf folgende Weise erklären. Zuerst wird ein Theil des Benzils bei Gegenwart von Alkohol und Ammoniak unter Bildung von Aethylbenzoat und Benzaldehyd zersetzt:



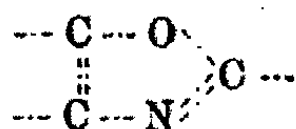
Der Benzaldehyd reagirt dann mit einem zweiten Molekül Benzil und einem Molekül Ammoniak unter Wasseraustritt und Bildung von Azobenzil:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 34, 191.

indem die Reaktion nach Gleichung I der Phenanthrenchinonreaktionen verläuft. Nehmen jedoch zwei Moleküle Ammoniak an der Condensation Theil, so verläuft dieselbe nach Gleichung II und Lophin wird gebildet. In der That hat Hr. Radziszewski gezeigt, dass auch Lophin in der Reaktion von Ammoniak auf Benzil erzeugt wird. Was ich hier zu betonen wünsche, ist, dass in diesem Falle (gerade wie in dem analogen Falle, wo Salicylaldehydmethyläther, Phenanthrenchinon und Ammoniak auf einander einwirken) die Reaktionen der Gleichungen I und II gleichzeitig stattfinden und dass zwei Verbindungen erzeugt werden, wovon die eine ein Atom, die andere dagegen zwei Atome Stickstoff enthält.

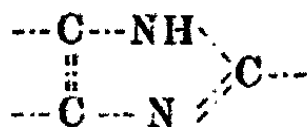
Nun giebt es nur eine Art, diese Verbindungen mit einem Atom Stickstoff zu formuliren, welche ihrer Bildungsweise entspricht. Wir müssen in ihnen die Existenz des Atomcomplexes



annehmen. Dieses ist auch im Einklang mit ihren Zersetzungen. Wenn z. B. Benzenylamidophenanthrol mit concentrirter Salzsäure auf 250° unter Druck erhitzt wird, so zerfällt dasselbe in Benzoësäure und Ammoniak, während unter den Versuchsbedingungen der Phenanthrentheil des Moleküls verharzt wird.

Wir müssen deshalb annehmen, dass während der Bildung der zu dieser Klasse gehörenden Verbindungen eine Molekularumlagerung stattfindet: die zwei einfachgebundenen Kohlenstoffatome der Doppelketongruppe werden doppeltgebunden. Dieselbe Umlagerung findet statt, wenn ein Doppelketon — oder Chinon der Orthoreihe — durch reducirend wirkende Substanzen (nascirenden Wasserstoff, Zinkäthyl) in ein Hydrochinon oder Hydrochinonderivat umgewandelt wird. Im gegenwärtigen Falle ist ein Aldehyd das Reduktionsmittel, und nachdem der Aldehyd seine Arbeit verrichtet hat, haben wir nicht mehr einen Aldehydrest, sondern einen Säurerest im Molekül der neuen Verbindung. Das Stattfinden dieser Umlagerung ist an drei Doppelketonen — Phenanthrenchinon, Chrysochinon und Benzil — constatirt worden.

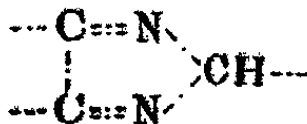
Was die Verbindungen betrifft, welche zwei Stickstoffatome enthalten, so scheint es mir, dass die einfachste Art ihre Constitution zu erklären darin besteht, in ihnen die Existenz des Atomcomplexes



anzunehmen, wie ich es in der Arbeit über Phenanthrenchinon und in der Mittheilung über Lophin gethan habe. Hier wird das Stattfinden derselben Umlagerung angenommen, wie bei der Bildung der Körper mit dem sauerstoffhaltigen Ring. Darnach werden diese Verbindungen

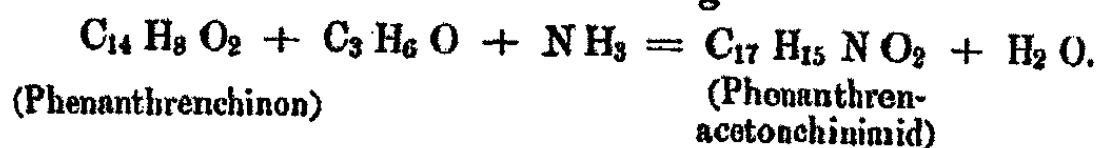
als Anhydrobasen betrachtet und werde ich von hier an in dieser Mittheilung meine Formel des Lophins als die Anhydrobaseformel bezeichnen, um sie von der Formel des Hrn. Radziszewski zu unterscheiden.

Hr. Radziszewski dagegen nimmt in den Verbindungen mit zwei Stickstoffatomen die Existenz folgenden Complexes an:



Hier wird keine Molekularumlagerung angenommen und dieses ist jedenfalls ein Vortheil der Formel des Hrn. Radziszewski. Diese Art, solche Verbindungen zu formuliren, war mir jedoch nicht entgangen: während ich mich mit der Phenanthrenreaktion beschäftigte, habe ich auch diese Anschauungsweise in Betracht gezogen; aus den oben gegebenen Gründen habe ich sie aber verworfen. Bei zwei Reaktionen desselben Charakters — beide Condensationen von Doppelketonen mit Aldehyden und Ammoniak — welche beide zur gleichen Zeit in derselben Operation verlaufen, schien es mir nämlich eine weit einfachere Annahme, dass eine durch die reducirende Wirkung des Aldehyds bedingte Molekularumlagerung, welche in der einen Reaktion stattfinden muss, auch in der anderen Reaktion, wo ja dieselbe wirksame Ursache wieder vorhanden ist, stattfinden wird.

Ein anderer, doch weniger triftiger Einwand gegen die Formel des Hrn. Radziszewski ist folgender. Nach der von mir gegebenen Art die Reaktion zu betrachten, werden sowohl das Wasserstoffatom wie das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe CHO während der Condensation ausgeschieden; nach Hrn. Radziszewski dagegen wird nur das Sauerstoffatom ausgeschieden und man kann deshalb keinen Grund sehen, weshalb ein Keton nicht genau dieselben Dienste leisten sollte. Nun habe ich mit Hrn. Streetfield¹⁾ die Einwirkung des Acetons auf Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Ammoniak studirt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



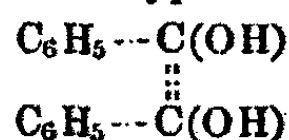
Diese Reaktion ist also eine ganz andere. Kein Aldehydwasserstoff ist vorhanden und es wird nur ein Molekül Wasser ausgeschieden. Wie ich aber bereits bemerkt habe, lege ich dieser Thatsache, als Mittel zwischen den beiden Erklärungsweisen zu entscheiden, keine grosse Bedeutung bei.

Bis jetzt habe ich mich hauptsächlich darauf beschränkt, die Analogiegründe zu beschreiben, welche mich bewogen haben, die An-

⁴) Chem. Soc. Journ. Trans. 1882, 270.

hydrobaseformel des Lophins derjenigen des Hrn. Radziszewski vorzuziehen; es bleibt mir jetzt übrig, die beiden Formeln vom Gesichtspunkt der Reaktionen des Lophins zu betrachten.

Hr. Radziszewski glaubt eine Bestätigung für seine Formel darin zu erblicken, dass Lophin, mit Kalihydrat geschmolzen, Benzylalkohol und Benzoëssäure liefert; und er schreibt die Bildung dieser beiden Verbindungen der Einwirkung des Alkalis auf zuerst gebildeten Benzaldehyd zu. Ich kann nicht finden, dass diese Reaktion in einer oder der anderen Richtung entscheidend ist. Eine Verbindung von der Anhydrobaseformel würde unter dem Einfluss des Alkalis in Benzoëssäure, Ammoniak und die hypothetische Verbindung

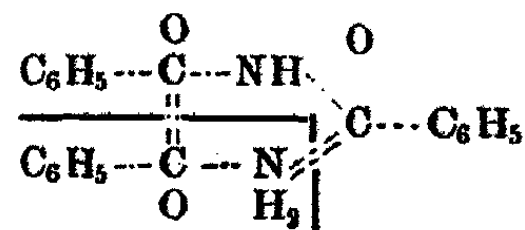


zerfallen. Letztere Verbindung entspricht zwei Molekülen Benzaldehyd und würde vom Alkali unter Bildung von Benzoëssäure und Benzylalkohol, genau wie von Hrn. Radziszewski beobachtet, zersetzt werden.

Bei sorgfältiger Oxydation zerfällt Lophin glatt in Benzamid und Dibenzamid nach der Gleichung:



(Fischer und Troschke). Auf Grund der Anhydrobaseformel erklärt sich diese Reaktion leicht. Es ist nur nöthig anzunehmen, dass, wie gewöhnlich der Fall bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen, der Zerfall des Moleküls an den Punkten stattfindet, wo die Atome doppelt gebunden sind:



Es ist nicht leicht, einzusehen, wie diese Reaktion nach der Formel des Hrn. Radziszewski zu erklären wäre.

Ein Punkt, in welchem meine Formeln für Lophin und Amarin allen Ansprüchen zu genügen schienen, war die Art, wie sie die Bildung von den Verbindungen mit Alkoholradikalen, so z. B. Kühn's Ammoniumverbindung, Diäthyllophiniumjodid, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{J}$, und Borodin's Diäthylamarin, erklärten. Diäthyllophiniumjodid entspricht Hübner's Diäthylanhydrobenzdiamidobenzoljodid. In Hrn. Radziszewski's Formel ist kein ersetzbares, an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom vorhanden; in seiner Amarinformel ist nur ein solches Wasserstoffatom; also kann die Entstehung weder der einen noch der

anderen obigen Verbindung erklärt werden. Hrn. Radziszewski ist diese Schwierigkeit nicht entgangen, ich glaube aber, dass er sie unterschätzt. Er sagt: »Der Umstand aber, dass Lophin, Glyoxalin und Amarin mit Alkoholradikalen in Verbindung treten, obwohl die beiden ersten kein direkt mit Stickstoff verbundenes Wasserstoffatom besitzen, kann Niemanden, der die schönen Arbeiten Hofmann's über die erschöpfende Wirkung von Jodmethyl auf Coniin und Piperidin studirt hat, verwundern.« — Die beiden Fälle sind aber kaum vergleichbar. Dimethyleonin und Dimethylpiperidin wurden durch trockene Destillation der entsprechenden Ammoniumhydrate erhalten, ein Verfahren, sehr verschieden von demjenigen, nach welchem die obigen Verbindungen von Lophin und Amarin dargestellt wurden, nämlich das Erhitzen von Lophin resp. Amarin mit Aethyljodid auf 100°.

Die folgende, einfache Reaktion schien geeignet, zwischen den beiden Formeln zu entscheiden. Hrn. Radziszewski's Formel enthält, wie bereits bemerkt worden ist, einen Benzaldehydrest (Benzyliden); die Anhydrobaseformel enthält einen Benzoësäurerest (Benzenyl). Fischer und Troschke haben gezeigt, dass Lophin mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bis auf 230° ohne Aenderung erhitzt werden kann. Es schien mir, dass, wenn es möglich wäre, bei noch höherer Temperatur das Lophin durch die Säure zu spalten, eine Verbindung von Hrn. Radziszewski's Formel Benzaldehyd geben sollte, welcher dann weiter zu Toluol reducirt werden würde; dagegen würde eine Verbindung von der Anhydrobaseformel Benzoësäure liefern, welche keine weitere Umwandlung erleiden könnte. Da Benzoësäure bei Gegenwart eines kräftigen Reduktionsmittels, wie Jodwasserstoffsäure, weder aus dem Dibenzylrest in Hrn. Radziszewski's Formel, noch aus dem Stilbenrest der Anhydrobaseformel gebildet werden konnte, so könnte eine unter den obigen Versuchsbedingungen erfolgte Bildung von Benzoësäure als eine endgültige Entscheidung zu Gunsten der letzteren Formel betrachtet werden.

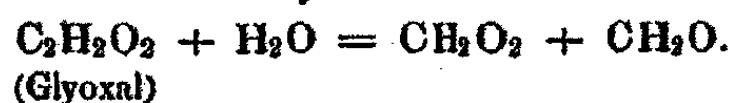
Der Versuch hat nun gezeigt, dass Lophin mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bis auf etwas über 300° erhitzt, sich spaltet, und zwar unter Bildung von Benzoësäure. Da beim Gebrauch von starker Jodwasserstoffsäure allein die Röhren durch den Druck zersprangen, so benutzte ich an deren Stelle ein Gemisch von einem Theil der concentrirtesten Jodwasserstoffsäure mit vier Theilen rauchender Salzsäure. Dass eine genügende Qualität des Reduktionsmittels benutzt worden war, erhellte daraus, dass sich nach dem Abkühlen Krystalle von Phosphoniumjodid im oberen Theile der Röhren befanden, während der Druck beim Oeffnen der Röhren sehr bedeutend war. Der grösste Theil des Lophins wurde unzersetzt wieder gewonnen. Dieses hatte darin seinen Grund, dass das schwerlösliche

Lophinsalz zusammenschmolz und so der weiteren Einwirkung entging. Harzartige Substanzen wurden nicht gebildet.

Es scheint mir, dass diese Reaktion gegen die Formel des Hrn. Radziszewski entscheidet.

Wenn die Richtigkeit meiner Lophinformel zugegeben wird, so muss, glaube ich, die Amarinformel auch angenommen werden. Es scheint auf keine andere Art möglich zu sein, Amarin so zu formulieren, dass man die Existenz eines Nitrosoamarins und eines Diäthylamarins, sowie die Bildung aus dem Amarin eines Lophins von der Anhydrobaseformel durch Entfernung zweier Wasserstoffatome während der Oxydation erklären kann. Dass das Amarin, obwohl es zwei Imidgruppen enthält, nur ein Mono- und nicht ein Dinitrosoamarin giebt, ist nicht erstaunlich. Die Leichtigkeit, mit der ein Nitrosamin aus einem sekundären Amin gebildet wird, hängt, wie Baeyer gezeigt hat, von dem basischen Verhalten des letzteren ab. Nun wird durch den Eintritt einer einzigen Nitrosogruppe die basische Natur des Amarins vollkommen aufgehoben; die Verbindung kann folglich keine zweite Nitrosogruppe aufnehmen.

Was die Constitution des Glyoxalins betrifft, so muss ich vor allem bemerken, dass das Verdienst die Beziehung von Glyoxalin zu Lophin zuerst erkannt und auf die Analogie in der Bildungsweise der beiden Substanzen aufmerksam gemacht zu haben, allein Hr. Radziszewski gehört. Hr. Radziszewski betrachtet Glyoxalin als Lophin, in welchem »die C_6H_5 -Gruppen durch einzelne Wasserstoffatome ersetzt sind.« Diese Anschauungsweise ist nicht allein sehr sinnreich, sondern auch, wie ich glaube, richtig. Hr. Radziszewski sagt weiter: »..... die Bildung von Glyoxalin ist ja abhängig von der Bildung des Ameisensäurealdehyds:«



»Wirkt Ammoniak auf Ameisensäurealdehyd und auf Glyoxal, das gleich dem Benzil constituit ist, so resultirt Glyoxalin.«

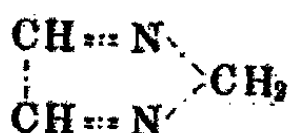
Diese Analogie ist von grossem Werthe, sie giebt uns ein Mittel die Reaktion, bei der Glyoxalin gebildet wird, zu erklären. In Benzil und in Benzaldehyd haben wir mit Phenylgruppen zu thun, welche während der Condensation weder ausgeschieden noch verändert werden können. Diese Thatsache erleichtert ungemein die Erklärung der Lophinbildung und die so gewonnene Einsicht kann man zur Erklärung der Constitution des Glyoxalins wieder verwerthen.

Ist diese Ansicht richtig, so kann z. B. die Erklärungsweise, die Wallach¹⁾ von dem Mechanismus der Reaktion, in welcher Glyoxalin

¹⁾ Diese Berichte XV, 649.

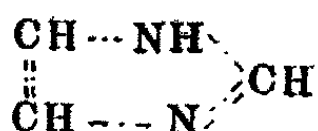
aus Glyoxal und Ammoniak gebildet wird, kaum als zulässig betrachtet werden, denn es erfordert diese Erklärungsweise die Ausscheidung eines Wasserstoffatoms aus dem Glyoxal, welches im Benzil durch Phenyl ersetzt ist.

Hr. Radziszewski, seinen Ansichten über die Bildungsweise des Lophins aus Benzil, Benzaldehyd und Ammoniak gemäss, schreibt dem Glyoxalin die Formel:



zu.

Nach den Betrachtungen, welche ich in dieser Mittheilung angestellt habe, bin ich eher geneigt, Glyoxalin als eine Anhydrobase von der Formel:

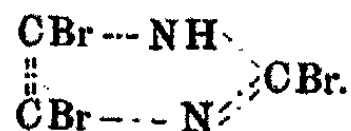


anzusehen. Ich glaube, dass diese Formel in viel einfacherer Weise, wie die Formel des Hrn. Radziszewski, die Reaktionen der Verbindung erklärt.

Erstens erklärt sie die Bildung von Methylglyoxalin, eines tertiären Amins. Hr. Radziszewski (siehe oben) nimmt hier eine Molekularumlagerung an.

Zweitens erklärt sie die Existenz von Glyoxalinsilber (Wyss), eine Verbindung, in welcher ein Wasserstoffatom des Glyoxalins durch Silber ersetzt ist. Hrn. Radziszewski's Formel lässt auf keine Weise die Möglichkeit einer solchen Verbindung voraussehen.

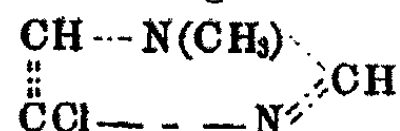
Weiter erklärt sie die Bildung eines Tribromglyoxalins (Wyss). Mit Hrn. Radziszewski's Formel ist kein sichtbarer Grund vorhanden, weshalb nicht ein Tetrabromglyoxalin gebildet werden sollte. Tribromglyoxalin löst sich in Alkalien unter Bildung von Salzen. Es würde die Constitution besitzen:



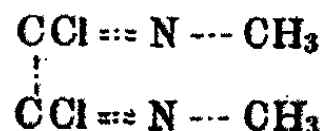
Wyss hat gezeigt, dass Glyoxalin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nur Ameisensäure liefert. Ein solches Verhalten wäre bei einer Verbindung von der obigen Anhydrobaseformel zu erwarten; bei einer Verbindung von Hrn. Radziszewski's Formel dagegen könnte man unter den von Wyss innegehaltenen Bedingungen auch Oxalsäure zu erhalten hoffen. Dieser Forscher sagt aber: »krystallisirbare, nicht flüchtige organische Säuren konnten nicht erhalten werden.«

Was die von Wyss und auch die von Wallach vorgeschlagenen Glyoxalinformeln betrifft, so glaube ich, dass weder die eine noch die andere eine genügende Erklärung für die Stabilität giebt, welche das Glyoxalin Säuren bei höherer Temperatur gegenüber zeigt. Beide Formeln enthalten eine NH-Gruppe, welche mit seinen beiden Bindungen an dasselbe Kohlenstoffatom gekettet ist. Es ist sehr zweifelhaft, ob ein so constituirter Körper mit Jodwasserstoffsäure erhitzt werden könnte, ohne dass die Ausscheidung dieses Stickstoffatoms in der Form von Ammoniak erfolgte. Wyss erhitzte Glyoxalin mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor »mit rein negativem Resultate.« Glyoxalin theilt mit Lophin seine Stabilität Säuren gegenüber und seine Abneigung gegen Wasserstoffaddition.

Ein Vorwurf trifft jedoch sowohl die obige Anhydrobaseformel des Glyoxalins, als die Formel des Hrn. Radziszewski: weder die eine noch die andere liefert irgend eine Erklärung für die höchst interessante, von Wallach kürzlich bewiesene Thatsache von der Identität von Methylglyoxalin mit Oxalmethylin. Um die Anhydrobaseformel mit dieser Thatsache in Einklang zu bringen, müsste man dem Chloroxalmethylin etwa die folgende Formel zuschreiben:



und es wäre nicht leicht, die Entstehung einer solchen Verbindung aus dem Imidchlorid:



durch Salzsäureabspaltung zu erklären.

Trotz dieser Schwierigkeit bin ich geneigt, die Anhydrobaseformel von Glyoxalin als diejenige Formel zu betrachten, welche im Ganzen genommen die einfachste Erklärung für die Reaktionen dieser Verbindung liefert.

Dass weder von Lophin, noch von Glyoxalin, obgleich nach obiger Annahme beide Verbindungen eine Imidgruppe enthalten, Derivate mit Säureradikalen sich darstellen lassen, kann nicht als Argument gegen die Ansicht einer solchen Constitution angesehen werden, da Hübner gezeigt hat,¹⁾ dass man Anhydrobenzdiamidobenzol mit Benzoylchlorid auf 260° erhitzen kann, ohne dass es eine Aenderung erleidet.

Zum Schluss möchte ich die Fachgenossen darum bitten, mir das weitere Studium dieser von mir entdeckten Reaktion — Einwirkung von Aldehyden bei Gegenwart von Ammoniak auf Verbin-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 307.

dungen, welche die Doppelketongruppe $---CO---CO---$ enthalten — noch auf einige Zeit zu überlassen. In diesem Zusammenhang möchte ich hier in deutscher Uebersetzung die Worte citiren, mit welchen die von mir mit Hrn. Robinson im Juliheft des Chemical Society's Journal (also vor dem Erscheinen, obwohl nicht vor dem Einlaufen von Hrn. Radziszewski's Notiz) veröffentlichten Abhandlung schliesst:

»Wir beabsichtigen, die Einwirkung von andern Aldehyden auf Benzil bei Gegenwart von Ammoniak zu studiren und auf diese Art womöglich neue Analoga des Lophins darzustellen. Die Reaktion wird vermuthlich auch mit andern Verbindungen vom Benzyltypus, z. B. Cuminil, stattfinden.«

Bei der Ausführung dieses Vorsatzes wurde Lophin durch die Reaktion von Benzaldehyd mit Benzil und Ammoniak dargestellt. Die entsprechenden Verbindungen aus Salicylaldehyd und aus Furfurol sind auch schon dargestellt, aber noch nicht näher untersucht worden.

London, 10. August. Normal School of Science.

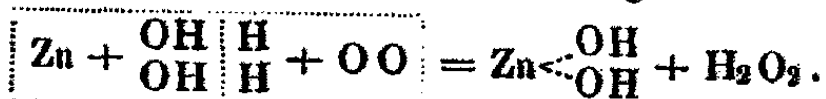
460. Moritz Traube: Ueber Aktivirung des Sauerstoffs.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Lehre von der Aktivirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff und Palladiumwasserstoff.

Wie in der vorigen Abhandlung¹⁾ erwiesen wurde, beruht die bisher räthselhafte Eigenschaft gewisser Körper, schon bei gewöhnlicher Temperatur passiven Sauerstoff aufzunehmen (ich nenne sie autoxydable Körper), nicht darauf, dass sie ihn in eine aktive Modification umwandeln, oder sein Molekül spalten, sondern darauf, dass sie als reducirende Körper mit Hülfe der Sauerstoffmoleküle das Wasser zerlegen, unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. So entsteht bei Einwirkung von Zink auf Wasser und Sauerstoff Zinkhydroxyd und Wasserstoffhyperoxyd nach folgender Gleichung:



Es war nun noch zu ermitteln, ob nascirender Wasserstoff das gleiche Verhalten zeigt, oder ob er in Folge seines energischen Reduktionsvermögens die Moleküle des Sauerstoffs selbst spaltet.

¹⁾ Diese Berichte XV, 663.

Ich trete damit in die Erörterung der von Hoppe-Seyler aufgestellten Lehre von der Ursache der Oxydationsprocesse im Thierkörper ein.

1. Hoppe-Seyler¹⁾ nimmt an, dass die Lebensprocesse im Thierleib Aehnlichkeit haben mit dem Vorgang der Fäulniss und beide unter Wasserstoffentwicklung vor sich gehen, dass ferner dieser Wasserstoff in *statu nascendi* aus Sauerstoffmolekülen Atome abspaltet und diese frei werdenden Atome, die den Charakter des aktiven Sauerstoffs im Ozon annehmen, die energischen Oxydationsprocesse im Thierleib bewirken.

Die Hypothese zerfällt demnach in zwei Theile, einen physiologisch chemischen und einen rein chemischen. — Was den ersteren anbetrifft, so führt Hoppe-Seyler eine Thatsache, die auf eine Entwicklung von Wasserstoff in den thierischen Geweben hindeutet, nicht an und spricht in Bezug hierauf nur die Ansicht aus, dass, wenn auch Lebens- und Fäulnissprocess vielleicht nicht identisch, ein Unterschied zwischen ihnen bis jetzt nicht bekannt ist²⁾. Es ist aber bis jetzt im Thierleib eine Entwicklung jenes Gases nur im Darmkanal beobachtet worden, wo bekanntlich unzweifelhafte Fäulnissprocesse durch Bakterien bewirkt werden. Wären Fäulniss und Leben in ihrem Chemismus einander ähnlich, so müsste, da faulende Stoffe bei Ausschluss der Luft Wasserstoff entwickeln, auch der Thierleib bald nach dem Tode, wo die Sauerstoffzufuhr aufhört, die gleiche Erscheinung zeigen. Dies ist indess nicht der Fall. Man hat bei einem eben getödteten Thiere niemals Schaumbildung im Blut oder Auftreibung der Muskeln durch Gasentwicklung beobachtet. Auch können Blut und Muskelfleisch bekanntlich Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden, werden, ohne von Gasen durchsetzt zu werden.

Nach den Versuchen von van den Broeck³⁾ gaben frisches Blut, Eiweiss, Eigelb, die man unter Abhaltung von Bakterien über Quecksilber gebracht hatte, auch nach mehreren Wochen keine Spur von Gasentwicklung. Dass der Thierleib Wasserstoff entwickle, ist sonach durch keine Beobachtung auch nur angedeutet.

Dagegen giebt es Thatsachen, die mit Bestimmtheit das Gegentheil erweisen, die überhaupt einen entscheidenden Unterschied zwischen dem Lebensprocess der Thiere und der die Fäulniss bedingenden Bakterien begründen. Die Fäulnissbakterien zeichnen sich bekanntlich durch sehr kräftig reducirende Wirkung aus. Ich übergoss ca. 8 g faulende Fleischstücke mit 60 ccm $\frac{1}{2}$ procentiger Salpeterlösung und konnte schon nach 5 Stunden (mittels angesäuertes Jodzinkstärke) deutlich salpetrige Säure nachweisen.

¹⁾ Physiol. Chem. 1881, 126.

²⁾ l. c. S. 128.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 78 (1860).

Frisches Muskelfleisch dagegen zeigt diese Erscheinung nicht. Ich übergoss 12 g Muskeln eines eben getödteten und dann abgehäuteten Weissfisches (*Leuciscus rutilus*) mit 60 cem $\frac{1}{2}$ procentiger Salpeterlösung. Die Lösung nahm sofort eine schwach alkalische Reaction durch die schon an sich alkalisch reagirenden Muskeln an. Aber erst nach 3 Tagen (die Zimmertemperatur schwankte in dieser Zeit zwischen 11—14° C.) hatten sich Spuren von salpetriger Säure gebildet, in Folge der nunmehr beginnenden Fäulniss. Die Substanz der Muskeln, der Hauptheerd der vitalen Oxydationsprocesse, enthält demnach keine stark reducirenden Substanzen, am allerwenigsten entwickelt sie im frischen Zustand nascirenden Wasserstoff, sonst hätte schon nach wenigen Stunden der Salpeter nicht nur bis zu salpetriger Säure, sondern sogar bis zu Ammoniak reducirt werden müssen.

Wahrscheinlich im Zusammenhang mit ihrem Reduktionsvermögen besitzen die Fäulnissbakterien eine zweite charakteristische Eigenschaft; sie verwandeln stickstoffhaltige Nährstoffe in Ammoniakverbindungen, deren sie zu ihrer Entwicklung und Vermehrung zu bedürfen scheinen. Faulende Flüssigkeiten sind oder werden immer ammoniakalisch. Die Thierkörper aber enthalten Ammoniakverbindungen nur spurweis oder gar nicht, wie denn auch, soweit bekannt, im normalen Zustand weder ihre Gewebe und Säfte, noch ihre Se- und Excrete ammoniakalisch reagiren. Wo letzteres eintritt, sind bei näherer Untersuchung immer durch Bakterien im lebenden Organismus bewirkte Fäulnissprocesse als die Ursachen erkannt worden. Der Stoffwechsel der Thiere ist somit greifbar verschieden von dem der Bakterien und da die Thiere, wie oben erwiesen wurde, Wasserstoff in den Geweben nicht entwickeln, so kann die Aktivirung des Sauerstoffs im Thierleib nicht durch nascirenden Wasserstoff bewirkt werden. Damit fällt der physiologisch-chemische Theil der Hypothese.

Die Fäulnissbakterien, die man meist als die gefährlichsten Feinde der höheren Organismen anzusehen gewohnt ist, spielen im Haushalt der Natur die überaus wichtige Rolle, organische Stoffe in unorganische überzuführen und die Excrete der Thiere, so wie die Cadaver der Pflanzen und Thiere zu einer für die Pflanzen passenden Nahrung zuzubereiten. Ohne Bakterien wären die Cadaver unverwesbar und dem Kreislauf der organischen Natur, dem Entstehen neuer Pflanzen- und Thiergenerationen sehr bald eine Grenze gesetzt. Gerade die Grundverschiedenheit der Lebensprocesse der Thiere und Pflanzen einerseits und der die Fäulniss verursachenden Bakterien andererseits, ist eine der bedeutsamsten That-sachen der Biologie.

2. Für den chemischen Theil seiner Hypothese, für die Aktivirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff, führt Hoppe-

Seyler Versuche mit einer Mischung von Petroläther und Natrium und mit Wasserstoffpalladium an.

Er fand, dass Petroläther in inniger Berührung mit Natrium und Luft langsam etwas Sauerstoff aufnimmt unter Bildung geringer Mengen flüchtiger Säuren. Ob hier der aus der Feuchtigkeit der Luft durch das Natrium frei gemachte nascirende Wasserstoff, oder das Natrium selbst bei Gegenwart von Sauerstoff die Oxydation bewirkt habe, hat Hoppe-Seyler, wie er selbst erklärt, nicht untersucht. Es ist indess wohl kaum zweifelhaft, dass weder das Natrium noch der Wasserstoff hierbei eine Rolle spielt. Wie Fudakowski¹⁾ bereits früher gefunden hatte, nimmt Petroleumbenzin schon für sich allein (ohne Natrium) im direkten sowohl, wie im zerstreuten Tageslicht, ja sogar im Dunklen bei niedriger Temperatur (hier allerdings sehr langsam) Sauerstoff auf. Dieser aufgenommene Sauerstoff zeigt zunächst eine gewisse Aktivität, indem er, auf Zusatz von Eisenvitriol, Jodkaliumstärke oder Guaiaktinktur bläut, Indigo zerstört u. s. w.

Fudakowski schreibt nach dem Vorgange von Loew²⁾ dem Benzin an sich schon die Fähigkeit zu, das Molekül des Sauerstoffs zu spalten und zu aktiviren. Aehnliches Verhalten zeigt nach Fudakowski auch Benzol und Phenol (vergl. auch Wichelhaus³⁾). Hierher gehören auch die Versuche von Schoenbein⁴⁾, welcher gefunden hatte, dass eine Anzahl flüchtiger Körper, wie Aether, Terpene, Bittermandelöl, theils im Sonnen-, theils im zerstreuten Tageslicht sich an der Luft mit erregtem Sauerstoff beladen, denselben aber allmählich fester binden unter Erzeugung von harzartigen und sauren Körpern.

Nach diesen zahlreichen Beobachtungen geht die Oxydation vieler flüchtiger Körper, speciell des Petroläthers, auch ohne Natrium oder nascirenden Wasserstoff vor sich. Sie kann höchstens durch diese letzteren modificirt werden, kann aber keinesfalls als Beweis für die Ozonisirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff dienen.

3. Es schien mir deshalb geboten, einige direkte Versuche über diesen Gegenstand anzustellen.

a) Ich machte die Versuche mit Wasserstoff, der sich bei der Berührung von Zink mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Niemand wird bezweifeln, dass solcher Wasserstoff im Moment seines Entstehens überaus aktiv ist und sehr energische Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt. Während die passiven Moleküle des Wasserstoffgases bei gewöhnlicher Temperatur gegen die meisten reducibaren Körper, ins-

¹⁾ Diese Berichte VI, 106.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 248.

³⁾ Diese Berichte V, 248.

⁴⁾ Verh. d. Basl. naturf. Ges. X, 3, 1851, N. F., Th. I, 464, 1857.

besondere gegen Salpeter völlig indifferent sind, reducirt solcher, im Moment seines Austritts aus seiner bisherigen Verbindung aus freien, aktiven Atomen bestehende Wasserstoff Salpeter bekanntlich rasch bis zu Ammoniak.

Solch' unzweifelhaft nascirender (aktiver) Wasserstoff müsste nun, wenn die Hypothese von Hoppe-Seyler zutreffend wäre, mit Sauerstoff in Berührung gebracht, denselben sofort in Ozon umwandeln, denn er müsste einem Sauerstoffmolekül 1 Atom entziehen und das andere, dadurch in Freiheit gesetzte Atom sich mit einem zweiten Molekül Sauerstoff zu Ozon verbinden. Es entsteht aber keine Spur davon, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit Zink und Luft schüttelt. Man könnte den Einwand erheben, dass das Ozon hier sofort vom Zink selbst wieder zerstört werde, da kein anderer oxydabler Körper anwesend ist, mit dem sich der erregte Sauerstoff verbinden könnte.

b) Es wurde deshalb der Versuch in der Weise abgeändert, dass man der sehr verdünnten Schwefelsäure etwas Indigoschwefelsäure bis zu deutlicher Bläuung zusetzte. Aber wenn man das Zink mit dieser Flüssigkeit und Luft auch 20 Minuten lang lebhaft schüttelte und die Wasserstoffentwicklung immer durch Zusatz von Schwefelsäure im Gang erhielt, wurde der Farbstoff nicht oxydirt und zerstört. Ja bei Anwendung einer concentrirteren Säure und viel Zink trat selbst bei heftigstem Schütteln mit Luft sogar nur Reduktion der Indigoschwefelsäure ein, die sich, vom Zink abgegossen, an der Luft wieder bläute. Aktiver Sauerstoff von dem »Charakter des Ozons« (der den Farbstoff hätte zerstören müssen) hatte sich demnach auch hier nicht gebildet.

c) Es wurde Zink (einige Gramme) mit concentrirtem Ammoniak allein (20 ccm) oder mit einer Mischung von Ammoniak (1 ccm) und Natronlauge (20 ccm) und Luft heftig geschüttelt. Da Zink mit Ammoniak allein schwach, aber deutlich, mit Ammoniak und Natron ziemlich lebhaft Wasserstoff entwickelt, so musste auch hier, wenn die Hypothese von Hoppe-Seyler richtig war, der Sauerstoff der Luft aktivirt und das Ammoniak in Nitrit oder Nitrat übergeführt werden. Das war indess nicht der Fall, wie mannichfach man auch die Versuche, sei es in Bezug auf die relative Menge des Zinks, des Ammoniaks und Natrons, sei es in Bezug auf Wasserzusatz, abänderte.

Durch die hier angeführten Versuche ist demnach erwiesen, dass der nascirende Wasserstoff aus Sauerstoffmolekülen keine aktiven Atome abspaltet, da er mit Sauerstoff kein Ozon erzeugt und anwesende, leicht oxydable Körper, wie Indigoschwefelsäure oder Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff nicht oxydirt.

4. Nascirender Wasserstoff ist aber nicht nur unfähig, Sauerstoffgas zu ozonisiren, sondern auch ausser Stande, mit Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser Wasserstoffhyperoxyd zu bilden.

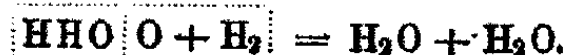
Zwar entsteht dieses Hyperoxyd, wenn man Zink mit sehr verdünnter Schwefelsäure und Luft (bei Anwendung von reinem Zink ist die Wasserstoffentwicklung schwach aber deutlich) auch nur wenige Minuten schüttelt, aber es wird hier nicht durch den nascirenden Wasserstoff erzeugt, wie aus folgender, durch Versuche erläuterter Erwägung hervorgeht. Offenbar ist eine sehr verdünnte Schwefelsäure ein Gemenge von Molekülen eines Schwefelsäurehydrates und Molekülen reinen Wassers. Mit letzteren erzeugt bekanntlich Zink bei Gegenwart von Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd und es lag die Vermuthung nahe, dass das Auftreten des Hyperoxyds bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure nur den freien Wassermolekülen allein zuzuschreiben sei. War diese Vermuthung richtig, so dürfte concentrirtere Säure mit Zink und Luft kein Wasserstoffhyperoxyd geben. Dies ist in der That der Fall. Je stärker die angewandte Säure, desto schwächer wird die Wasserstoffhyperoxydbildung, die gänzlich ausbleibt, wenn die Schwefelsäure mit nur 5 Gewichtstheilen Wasser oder noch weniger verdünnt ist. Dass concentrirtere Schwefelsäure an sich die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nicht hindert, geht daraus hervor, dass Kupfer mit nur 5 fach verdünnter oder ganz unverdünnter Säure und Luft geschüttelt, reichlich Wasserstoffhyperoxyd erzeugt¹⁾, weil hier die störende Wasserstoffentwicklung ausbleibt.

5. Nascirender Wasserstoff kann mit Sauerstoff schon deshalb niemals Wasserstoffhyperoxyd bilden, weil es dasselbe sofort zerstört (reducirt). Schüttelt man 30 g Zink mit 20 ccm Wasser bei Zutritt der Luft, bis sich reichlich Wasserstoffhyperoxyd gebildet hat, was schon nach wenigen Minuten der Fall ist, setzt dann den Versuch bei Ausschluss der Luft (in einer vollgefüllten Flasche) fort, nachdem man durch Zusatz von etwas Schwefelsäure Wasserstoffentwicklung eingeleitet hat, so ist das Hyperoxyd nach wenige Secunden fortgesetztem Schütteln bereits gänzlich verschwunden²⁾.

Aus dieser Wirkung des nascirenden Wasserstoffs erklärt sich auch die von mir festgestellte Thatsache, dass gerade diejenigen Metalle, die Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzen (z. B. die Alkali-

¹⁾ Diese Berichte XV, 671.

²⁾ Wie beiläufig erwähnt werden mag, müsste nach der bisher geltenden Hypothese, die 1 Atom Sauerstoff im Wasserstoffhyperoxyd als schwächer gebunden ansah, die Reduktion des Hyperoxyds durch Wasserstoff in der Weise vor sich gehen, dass es 1 Atom Sauerstoff an letzteren abgibt:

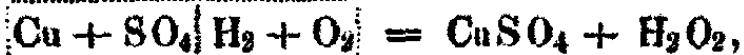


Nach der von mir erwiesenen Theorie sind jedoch beide Atome Sauerstoff im

metalle), mit Wasser und Sauerstoff kein Wasserstoffhyperoxyd bilden. Natriumamalgam mit reinem Wasser (oder sehr verdünnter Schwefelsäure) und Luft heftig geschüttelt, erzeugte keine Spur jenes Hyperoxyds¹⁾.

6. Ebenso ist es nunmehr erklärlich, weshalb, wie ich gefunden habe, nur wenige Metalle mit concentrirten Mineralsäuren und Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd bilden. Es sind dies gerade diejenigen unedlen Metalle, die mit Säuren Wasserstoff nicht entwickeln, nämlich Blei und Kupfer.

Die Zerlegung der Säure geht hier unter Mithilfe des Sauerstoffs nach folgender Gleichung vor sich:

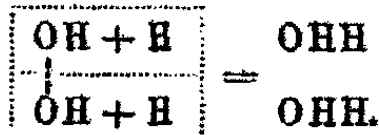


indem die Säure durch eine doppelte Affinität, nämlich einerseits des Kupfers zu SO_4 , andererseits des Sauerstoffmoleküls zu H_2 zerlegt wird. (Wasser wird durch Kupfer und Sauerstoff nicht zerlegt und giebt damit kein Wasserstoffhyperoxyd. Offenbar ist die Verwandtschaft des Kupfers zu OH weit schwächer als zu SO_4).

Dies ist die einfache Erklärung der bisher räthselhaften Erscheinung, dass mit Schwefel- oder Salzsäure benetztes Kupfer Sauerstoff mit grosser Energie absorbirt. Man hatte diese Erscheinung einem sogenannten prädisponirenden Einfluss der Säure zugeschrieben.

7. Während nach den oben mitgetheilten Versuchen gerade die sehr stark reducirenden Körper, wie nascirender Wasserstoff, bei Gegenwart von Sauerstoff kein Wasserstoffhyperoxyd geben, ist umgekehrt eine Verminderung des Reduktionsvermögens mancher Metalle der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds förderlich.

Wasserstoffhyperoxyd gleich stark gebunden und die Reduktion geht nach folgendem Schema vor sich:



Jede der beiden Hydroxylgruppen geht durch Aufnahme von Wasserstoff in Wasser über.

¹⁾ Es ist bis jetzt experimentell nicht erwiesen, ob sich nascirender Wasserstoff überhaupt mit Sauerstoffgas zu verbinden vermag und zu den autoxydablen Körpern gehört. (Ich selbst habe ein solches abseits meiner nächsten Ziele liegendes Experiment bisher nicht gemacht.) Sollte es, was ich für wahrscheinlich halte, der Fall sein, so wäre anzunehmen, dass sich die freien Wasserstoffatome im ersten Moment mit Sauerstoffmolekülen zu Wasserstoffhyperoxyd vereinigen ($\text{H} + \text{H} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$), es aber schon im nächsten Moment wieder zerstören $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} + \text{H} = 2(\text{H}_2\text{O})$. Der nascirende Wasserstoff verhielte sich dann ähnlich, wie gewisse autoxydable Körper von sehr kräftigem Reduktionsvermögen, z. B. Eisen und Arsen, die aller Wahrscheinlichkeit nach bei ihrer langsamen Verbrennung ebenfalls H_2O_2 bilden, es aber sofort zerstören, so dass ihre Oxydation anscheinend ohne Zwischenbildung von Wasserstoffhyperoxyd vor sich geht.

Schoenbein fand, dass Zink und Blei als Amalgame mit Wasser und sehr verdünnten Säuren mehr Wasserstoffhyperoxyd geben, als ohne Quecksilber. Nach demselben Forscher erlangen sogar manche Metalle, die wie Eisen, Chrom, Nickel, Kobalt, Mangan für sich allein mit Wasser und Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd nicht geben, diese Eigenschaft, wenn sie amalgamirt sind. Schoenbein¹⁾ schreibt diese fördernde Wirkung des Quecksilbers, das, wie alle Edelmetalle, an sich niemals Wasserstoffhyperoxyd giebt, dem Umstand zu, dass die unedlen Metalle durch Amalgamirung feiner vertheilt werden und dem Wasser und Sauerstoff eine grössere, immer rein metallische Oberfläche bieten. Aber zweifellos ist die Erklärung darin zu suchen, dass die Amalgame der unedlen Metalle schwächer reducirend wirken und darum das Wasserstoffhyperoxyd weniger leicht zerstören, als die Metalle selbst. Wie sehr Quecksilber das Reduktionsvermögen der Metalle vermindert, geht schon aus der längst bekannten Thatsache hervor, dass unreines Zink seine Fähigkeit, verdünnte Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung zu zersetzen, durch Amalgamirung fast gänzlich einbüsst. Es sind demnach gerade die schwach reducirenden Substanzen vorzugsweise geeignet, mit Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd zu bilden.²⁾ Nascirender Wasserstoff dagegen, als sehr kräftig reducirender Körper, vermag Sauerstoff weder zu Ozon oder einem ozonähnlichen Körper zu activiren, noch mit ihm Wasserstoffhyperoxyd zu bilden.

8. Es war sonach von vornherein wahrscheinlich, dass die von Hoppe-Seyler beobachteten, oxydirenden Wirkungen des Wasserstoffpalladiums nicht von nascirendem Wasserstoff herrühren. Ein einfacher Versuch bestätigte diese Vermuthung. Palladium, das man während einer Stunde in einer Atmosphäre von Wasserstoff bei 120° reichlich mit diesem Element beladen hatte, zeigte in einem mit Wasser voll gefüllten, gut verschlossenen Fläschchen während mehrerer Tage keine Spur von Gasentwicklung.³⁾ Man kann es deshalb unter Wasser getaucht bei Ausschluss der Luft sehr lange aufbewahren, ohne dass es seine Wirkung auf Sauerstoff verliert. Der Wasserstoff, weit entfernt, freiwillig zu entweichen, ist mit dem Palladium zu einer bei gewöhnlicher Temperatur völlig stabilen Verbindung vereinigt, die unter gewöhnlichen Umständen (in Berührung mit Luft) ihren Wasserstoff

¹⁾ Verh. d. Basl. nat. Ges., N. F., Th. II, S. 432.

²⁾ Diese Berichte XV, 671.

³⁾ Nur mit Wasserstoff völlig gesättigtes Wasserstoffpalladium, wie man es am negativen Pol der galvanischen Säule erhält, giebt, unter Wasser gebracht, anfänglich Wasserstoffentwicklung, die aber bald aufhört. Der bei weitem grössere Theil des Wasserstoffs bleibt dann unter Wasser fest mit dem Palladium verbunden.

nur deshalb einbüsst, weil sie durch den Sauerstoff der Luft allmählich oxydirt wird. Steht Wasserstoffpalladiumblech mit Wasser bedeckt in einer nicht ganz gefüllten, noch etwas Luft haltenden Flasche, die durch einen gut passenden Glasstopfen fest verschlossen ist, so wird der Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft allmählich ganz absorbiert und es ist dann in Folge des eingetretenen Minderdrucks die Flasche nur sehr schwierig zu öffnen. Liesse das Wasserstoffpalladium Wasserstoff entweichen, so müsste in der Flasche ein Ueberdruck, nicht ein Minderdruck entstehen. Gleichzeitig beweist diese Beobachtung, dass sich Palladiumwasserstoff selbst bei stark vermindertem Druck nicht dissociirt.

Hoppe-Seyler hebt hervor, dass die oxydirenden Wirkungen des Wasserstoffpalladiums lange Zeit erfordern. Eine Wirkung tritt jedoch, was Hoppe-Seyler übersehen hat, sofort ein — die Absorption von Sauerstoff und gleichzeitige Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd.¹⁾ Schüttelt man mit Wasserstoff reich beladenes Palladium mit Luft und wenig Wasser, so ist schon nach einer Minute jenes Hyperoxyd deutlich nachweisbar. Noch wirksamer ist mit Wasserstoff beladenes Palladiumpulver.²⁾ Die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds tritt übrigens auch dann ein, wenn das Wasser schwach oder stark sauer, ja sogar wenn es alkalisch ist.

Wasserstoffpalladium gehört demnach zu der Gruppe der autoxydablen Körper, die bei Gegenwart von Wasser freies Sauerstoffgas absorbiren unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. Schüttelt man es anhaltend mit Luft und Wasser, so entsteht mehr von diesem Hyperoxyd, als bei anderen langsamen Verbrennungen, weil es dasselbe nur sehr langsam zersetzt. Man kann Palladiumwasserstoff bei Ausschluss der Luft mit sehr verdünntem Wasserstoffhyperoxyd zwei Tage stehen lassen, ohne dass dieses völlig verschwindet.

9. Ich hielt es anfangs für selbstverständlich, dass Wasserstoffhyperoxyd durch direkte Vereinigung von Sauerstoffmolekülen mit dem

¹⁾ Ich habe diese, bereits früher (diese Berichte XV, 222) mitgetheilte, fast augenblicklich erfolgende Bildung von Wasserstoffhyperoxyd für eine völlig neue Beobachtung gehalten. Indess hat Leeds, worauf ich von befreundeter Seite nachträglich aufmerksam gemacht wurde, bereits voriges Jahr (diese Berichte XV, 975) gefunden, dass Wasser nach dreitägigem Stehen über Palladiumwasserstoffschwamm Wasserstoffhyperoxyd enthielt. Im Anschluss an die Hypothese Hoppe-Seyler's betrachtet er das Wasserstoffhyperoxyd hier als ein durch Oxydation des Wassers mittelst activer Sauerstoffatome entstandenes Produkt.

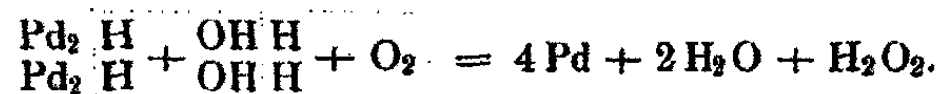
²⁾ Dickes Blech giebt seinen Wasserstoff zur Bildung von Wasserstoffhyperoxyd beim Schütteln mit Luft und Wasser langsamer ab und kann deshalb wiederholt zu diesem Versuche benutzt werden.

Wasserstoff des Wasserstoffpalladium ohne Mitwirkung von Wasser entstehe nach der Gleichung:

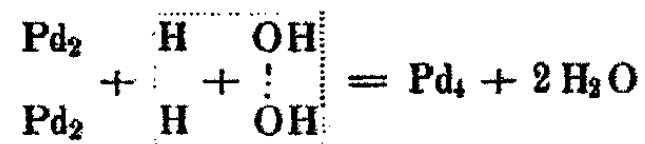


Es erschien mir jedoch eine experimentelle Prüfung nothwendig. Zu diesem Zweck schüttelte ich Palladiumwasserstoff mit Luft und wasserfreiem Aether, der bekanntlich Wasserstoffhyperoxyd leicht und ohne Veränderung aufnimmt. Ginge die Oxydation des Wasserstoffpalladiums auch bei Abwesenheit von Wasser vor sich, so müsste der Aether einen Gehalt von Wasserstoffhyperoxyd aufweisen. Es entstand aber selbst nach 20 Minuten langem Schütteln keine Spur davon. Jene fast selbstverständliche Voraussetzung erwies sich sonach als irrig. Der Sauerstoff verbindet sich nicht direkt mit dem Wasserstoff der Palladiumverbindung, sondern es ist die chemische Mitwirkung von Wasser erforderlich. Fügt man in obigem Versuch dem Aether etwas Wasser hinzu, so war beim Schütteln mit Luft schon nach einer Minute jenes Hyperoxyd nachweisbar.

Das Wasserstoffpalladium verhält sich sonach, wie alle anderen autoxydablen Körper, indem es den Sauerstoff unter Zerlegung von Wasser bindet nach folgender Gleichung:



10. Ich schliesse ferner aus diesem Versuch, dass Wasserstoffpalladium wie die anderen autoxydablen Körper Blei, Zink u. s. w. trocknen Sauerstoff überhaupt nicht absorbiert. Eine Spur von Wasser aber müsste genügen, um die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd herbeizuführen und da dieses Hyperoxyd durch Wasserstoffpalladium allmählich wieder in 2 Hydroxylgruppen zerlegt wird unter Restituirung des Wassers nach der Gleichung:



so müsste unter zunehmender Wasserbildung und Beschleunigung der Prozess der abwechselnden Entstehung und Zerlegung des Wasserstoffhyperoxyds bei Anwesenheit genügender Sauerstoffmengen so lange fort dauern, bis der gesammte Wasserstoffgehalt der Palladiumverbindung schliesslich zu Wasser oxydirt ist. Eine anfänglich nur minimale Wassermenge würde hier in eminentem Sinne die Rolle einer katalytischen Substanz spielen und die Oxydation einer unbegrenzten Menge Palladiumwasserstoffs vermitteln. Zu meinem Bedauern habe ich die Anstellung dieses Versuchs bisher nicht ermöglichen können.

11. Nachdem experimentell festgestellt war, dass sich Wasserstoffpalladium gegen Sauerstoff und Wasser ebenso verhält, wie andere autoxydable Körper, war es wahrscheinlich, dass es auch, wie diese, unfähig ist, aus passivem Sauerstoff aktive Atome abzuspalten und nur insoweit schwach oxydirend wirkt, als es Wasserstoffhyperoxyd bildet. Mit dieser Voraussetzung schien die von Hoppe-Seyler gefundene Thatsache im Widerspruch zu stehen, dass es bei Gegenwart von Sauerstoff Jodkaliumstärkekleister rasch bläut, während bekanntlich verdünntes Wasserstoffhyperoxyd allein dies nicht vermag. Ich vermuthete deshalb, dass bei jener die Bläuung bewirkende Oxydation auch das Palladiummetall eine Rolle spielt, was in der That durch folgenden Versuch erwiesen wurde.

Als Wasserstoffpalladiumblech mit Luft und verdünnter Jodkalium- oder Jodzinkstärkelösung etwa 10 Minuten geschüttelt wurde, so hatte sich, ohne dass bereits Bläuung eingetreten war, reichlich Wasserstoffhyperoxyd gebildet (denn fügte man zu einer Probe der Lösung einen Tropfen Eisenvitriollösung, so wurde sie sofort intensiv gebläut). Es wurde jetzt die noch farblose, aber bereits Wasserstoffhyperoxyd haltende Flüssigkeit von dem Metallblech abgegossen und in 3 Fläschchen gefüllt. In das erste Fläschchen wurde ein Streifen geglühtes (wasserstofffreies), in das zweite ein Streifen mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech eingeführt, das dritte erhielt keinen weiteren Zusatz; alle 3 ganz gefüllte Fläschchen wurden dann behufs Abhaltung der Luft gut verschlossen. Nur in dem ersteren Fläschchen trat Bläuung ein, der Inhalt der anderen beiden blieb farblos (aus Baryumhyperoxyd hergestelltes Wasserstoffhyperoxyd zeigte in 3 Parallelversuchen das nämliche Verhalten).

Wie aus dem Versuche im ersten Fläschchen hervorgeht, besitzt das Palladiummetall (ähnlich wie Platin oder Eisenvitriol) die Fähigkeit, Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd auf Jodkalium zu übertragen und dadurch eine Ausscheidung von Jod zu bewirken. Mit Wasserstoff beladenes Palladium vermittelt, wie der Versuch im zweiten Fläschchen zeigte, eine solche Ausscheidung bei Ausschluss der Luft nicht, weil es das Jod reducirt und in Jodwasserstoff verwandelt. Wie der Versuch im dritten Fläschchen lehrt, bläut Wasserstoffhyperoxyd allein Jodkaliumstärkelösung ebenfalls nicht. Die Action des Palladiumwasserstoffs auf Jodkaliumstärkelösung und Sauerstoff setzt sich also aus zwei deutlich von einander getrennten Prozessen zusammen. Zunächst entsteht Wasserstoffhyperoxyd, das dann erst unter Vermittelung derjenigen Palladiumtheilchen, die entweder nicht mit Wasserstoff beladen waren, oder dasselbe in der ersten Phase des Prozesses eingeüsst hatten, Jod aus Jodkalium ausscheidet.

12. Indigoschwefelsäure wird durch Wasserstoffpalladium und Sauerstoff, (wie Hoppe-Seyler selbst angiebt) nur sehr langsam zerstört. Selbst nach 20 Minuten langem Schütteln mit Luft war schwach damit gebläutes Wasser noch nicht entfärbt, obgleich sich bereits sehr reichlich Wasserstoffhyperoxyd gebildet hatte. Es war also hier nicht ozonähnlicher aktiver Sauerstoff entstanden, der den Farbstoff sofort zerstört hätte, sondern nur Wasserstoffhyperoxyd, das den Indigfarbstoff sehr langsam bleicht. Phosphor, der beim Schütteln mit Luft aktiven Sauerstoff in Form von Ozon erzeugt, oxydirt grosse Mengen Indigoschwefelsäure schon in wenigen Minuten. Eine Beschleunigung der Oxydation durch Mitwirkung des Palladiummetalls selbst, wie sie bei Jodkalium constatirt wurde, findet bei der Indigoschwefelsäure, wie ein besonderer Versuch lehrte, nicht statt.

13. Nicht nur verdünnte, sondern sogar concentrirte Ammoniakflüssigkeit giebt, mit Wasserstoffpalladium und Luft geschüttelt, Wasserstoffhyperoxyd, aber selbst nach 20 Minuten langem Schütteln kein Nitrit. Ich konnte dieses Oxydationsprodukt bei wiederholten derartigen Versuchen nicht nachweisen. Durch Ozon wird Ammoniak bekanntlich sofort zu Nitrit oxydirt. Das Verhalten des Ammoniak zu Wasserstoffpalladium und Sauerstoff beweist demnach direkt, dass dieser durch Wasserstoffpalladium nicht in eine ozonähnliche aktive Modification umgewandelt wird.

14. Wie aus den mitgetheilten Versuchen hervorgeht, bildet Wasserstoffpalladium mit Sauerstoff und Wasser, auch bei Anwesenheit anderer oxydabler Substanzen, zunächst immer nur Wasserstoffhyperoxyd. Ozon oder activer Sauerstoff von der energischen Wirkungsweise des Ozons entsteht hierbei nicht. Die energische Oxydationswirkung des Ozons ist durch folgende sofort eintretende Reaktionen scharf charakterisirt. Es bläut Jodkaliumstärkekleister, zerstört Indigoschwefelsäure und oxydirt Ammoniak oder kohlen-saures Ammon zu Nitrit. Von diesen 3 Reaktionen giebt Wasserstoffpalladium nur die erste, die aber, wie ich nachgewiesen habe, nicht direkt von der Oxydation des Wasserstoffpalladiums herrührt, sondern erst nach erfolgter Oxydation desselben durch die wasserstofffreien Palladiummoleküle bewirkt wird.

Die physiologisch-chemische Hypothese Hoppe-Seyler's über Aktivirung des Sauerstoffs ist demnach in allen Theilen widerlegt. Ich habe nachgewiesen, dass

1. die chemischen Prozesse im Leibe der Thiere wesentlich verschieden von dem Vorgang der Fäulniss sind, dass sich
2. in den Geweben der Thiere Wasserstoff nicht entwickelt, dass
3. Wasserstoff in statu nascendi Sauerstoff nicht aktivirt, dass endlich

4. Palladiumwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur weder Wasserstoff entweichen lässt, noch auch aus passivem Sauerstoff Atome von dem aktiven Charakter des Ozons frei macht, sondern dass es mit Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser allemal zunächst nur Wasserstoffhyperoxyd bildet.

In dieser und der vorigen¹⁾ Abhandlung habe ich mich mit den Körpern beschäftigt, die die Eigenschaft besitzen, bei Gegenwart von Wasser (passives) Sauerstoffgas zu binden. Ich habe diese Körper autoxydable genannt und habe gezeigt, dass sie nicht, wie man bisher annahm, Atome aus dem Sauerstoffmolekül direkt aufnehmen unter Spaltung desselben, sondern die Wassermoleküle zerlegen und sich deren Hydroxylgruppen aneignen. Während dieses Autoxydationsvorganges geht der gesammte aufgenommene Sauerstoff ohne Spaltung seiner Moleküle in Wasserstoffhyperoxyd über. Ozon, Antozon oder freie aktive Sauerstoffatome von dem Charakter des Ozons treten hierbei, wie ich hinreichend nachgewiesen habe, nicht auf. Das Wasserstoffhyperoxyd selbst ist, wie ich nachgewiesen habe, nicht das Produkt der Reaktion activer Sauerstoffatome auf Wasser, sondern passiver Sauerstoffmoleküle auf den Wasserstoff des Wassers.

Hieraus geht hervor, dass der Autoxydationsprozess, die Bindung passiven Sauerstoffs, nicht in unmittelbarem Zusammenhang steht mit der Aktivierung des Sauerstoffs, mit der Ueberführung desselben in aktive Atome von der chemischen Energie des Ozons. Die Aktivierung des Sauerstoffs kann der Autoxydation nachfolgen, wie ich bei der Reaktion des Wasserstoffpalladiums auf Sauerstoff und Jodkalium gezeigt habe, aber beide Prozesse sind nicht nothwendig mit einander verknüpft.

Es giebt Körper, die die Fähigkeit, Sauerstoffgas zu binden, in ausgezeichnetem Grade besitzen, ohne gleichzeitig auch den Sauerstoff aktiviren, d. h. ihn zur Oxydation anderer anwesender Körper disponiren zu können. Kupferpulver z. B. mit kohlensaurer Ammonlösung und Luft geschüttelt, absorbirt Sauerstoff so energisch, dass man diese Mischung als eudiometrisches Mittel benutzen könnte. Die Lösung wird rasch tief blau; aber das kohlensaure Ammon oxydirt sich hierbei nicht. Es bildet sich keine Spur von Nitrit, was unzweifelhaft der Fall sein müsste, wenn der Sauerstoff hier aktivirt würde. Ebenso nehmen sämtliche unedle Schwermetalle mit kautischer Ammoniakflüssigkeit und Sauerstoff geschüttelt, dieses Gas auf, aber das Ammoniak bleibt hierbei unverändert, ausgenommen beim Kupfer, das gleichzeitig auch die Oxydation des Ammoniaks zu

¹⁾ Diese Berichte XV, 659.

Nitrit veranlasst. Aber auch diese Ausnahme ist eine nur scheinbare, denn es wird, wie ich in einer später zu veröffentlichenden Abhandlung nachweisen werde¹⁾, die Nitritbildung hier nicht durch das Kupfer während seiner Oxydation bewirkt, sondern durch das bei dem Vorgang entstehende Kupferoxydammoniak.

Es war Schoenbein, der zuerst den Irrthum beging, den Vorgang der Autoxydation einerseits und der Aktivirung des Sauerstoffs andererseits als nothwendig mit einander verknüpft hinzustellen, indem er allen autoxydablen Körpern die Fähigkeit zuschrieb, den Sauerstoff in erregten Zustand zu versetzen. Derselbe Irrthum lag allen später über diesen Gegenstand aufgestellten Hypothesen zu Grunde. Es war daher vor Allem nothwendig, diese irrige Auffassung zu widerlegen, den Vorgang der Autoxydation auf seine wahren Ursachen zurückzuführen und zu zeigen, dass die Fähigkeit gewisser Körper, Sauerstoffgas unter intermediärer Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zu binden, weder identisch, noch überhaupt nothwendig verknüpft ist mit der weit selteneren Fähigkeit mancher Körper, den Sauerstoff zu aktiviren, d. h. ihn zur energischen Oxydation anderer, gegen Sauerstoffgas an sich indifferenten Körper zu disponiren. In späteren Abhandlungen werde ich die Ursachen erörtern, auf denen diese letztere Eigenschaft beruht.

Meinem früheren Assistenten, Hrn. Dr. Adler, der mich bei Ausführung der Experimente dieser und der vorigen Abhandlung eifrig unterstützte, sage ich besten Dank.

Breslau, Privatlaboratorium. September 1882.

461. Moritz Traube: Ueber die Aktivirung des Sauerstoffs.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Ueber die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure.

In meiner Abhandlung über die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds bei Oxydationsprozessen²⁾ war ich zu dem Ergebniss gelangt, dass dieses Hyperoxyd nicht, wie man bisher annahm, durch Oxydation des Wassers mittelst aktiver Wasserstoffatome, sondern durch Reduktion von Sauerstoffmolekülen, d. h. durch Anlagerung

¹⁾ Ich habe darüber bereits im Juli 1881 in der Schlesischen Gesellschaft f. vaterl. Cultur Vortrag gehalten.

²⁾ Diese Berichte XV, 663.

von 2 Atomen Wasserstoff an 1 Sauerstoffmolekül entsteht. Die nachstehenden Versuche über die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Electrolyse verdünnter Schwefelsäure liefern einen weiteren direkten Beweis für diese Theorie.

Als Stromerzeuger diente eine Bunsen'sche Kette von 4 Elementen, als elektrolytische Flüssigkeit in der Zersetzungszelle in allen Fällen mehr oder weniger verdünnte Schwefelsäure.

Da es sich zunächst darum handelte, festzustellen, an welchem Pol Wasserstoffhyperoxyd auftritt, mussten die, die beiden Pole umgebenden Flüssigkeiten durch eine poröse Scheidewand getrennt werden. Es wurde deshalb als Zersetzungszelle ein Becherglas verwandt, in welches ein (unten geschlossener) Thoncylinder¹⁾ hineingestellt war. In jedes dieser beiden Gefässe, die mit Schwefelsäure gleicher Concentration gefüllt waren, tauchte einer der beiden Pole. Die Ergebnisse waren folgende:

1. Bei der elektrolytischen Zersetzung verdünnter Schwefelsäure tritt an der positiven Platinelektrode keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd auf. Da der sich am positiven Pol entwickelnde, überaus aktive Sauerstoff die kräftigsten Oxydationswirkungen auszuüben vermag, so müsste, wenn Wasser überhaupt oxydirbar wäre, am positiven Pol reichlich Wasserstoffhyperoxyd auftreten. Da dies nicht der Fall, so ist damit die frühere Hypothese über die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds aus Wasser durch aktive Sauerstoffatome direkt widerlegt.

2. Dagegen bildet sich bei Anwendung von Platinelektroden Wasserstoffhyperoxyd am negativen Pol, wo in Folge der Entwicklung von Wasserstoff selbstverständlich nur Reduktionsprozesse vor sich gehen können.

3. Die Bildung des Hyperoxyds am negativen Pol findet aber nur dann statt, wenn Sauerstoffgas zugegen ist. Sind die beiden Elektroden durch einen Thoncylinder getrennt, so dass der am positiven Pol sich entwickelnde Sauerstoff nicht zu der am negativen Pol befindlichen Flüssigkeit gelangen kann, so treten nur minimale Spuren von Wasserstoffhyperoxyd auf, herrührend von der geringen Menge in der Flüssigkeit gelösten, atmosphärischen Sauerstoffs, und sich weiterhin nicht vermehrend, sondern meist nach vollendeter Absorption des

¹⁾ Alle Thoncylinder, die ich prüfte, wurden von Schwefelsäure, selbst von verdünnter, angegriffen und gaben an dieselbe Thonerde und Kali ab unter Ausscheidung von Kieselsäureflocken. Nur die Thoncylinder, die diesen Fehler in geringem Grade besitzen, sind zu den Versuchen brauchbar, da die aus dem Thon aufgelösten Bestandtheile einen nachtheiligen Einfluss auf die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd in der Zersetzungszelle auszuüben scheinen.

Sauerstoffs bald verschwindend. Leitet man aber einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit am negativen Pol (es geschieht dies am besten mittelst eines Blasebalgs, der in eine zur Capillare ausgezogene Glasröhre mündet), so nimmt die Menge des Wasserstoffhyperoxyds schon nach wenigen Minuten zu. Ebenso nimmt sie sichtlich zu, wenn bei Abwesenheit einer porösen Scheidewand der am positiven Pol austretende Sauerstoff frei in Form feiner Gasbläschen in der Flüssigkeit bis zum negativen Pol hin zu cirkuliren vermag. In solchem Fall bedarf es einer Zuführung von Luft nicht.

Da also Wasserstoffhyperoxyd, das nur am negativen Pol auftritt, nur durch einen Reduktionsvorgang entstanden sein kann, da ferner der hier reducirte Körper nur Sauerstoff ist, so ist damit die neue Theorie direkt erwiesen und festgestellt, dass Wasserstoffhyperoxyd durch Reduktion passiven Sauerstoffs mittelst angelagerter Wasserstoffatome erzeugt wird. Das Wasserstoffhyperoxyd besitzt demnach einen durchaus anderen chemischen Charakter, als die Hyperoxyde der Schwermetalle, die, wie z. B. Silber- oder Bleihyperoxyd, sich nur am positiven Pol bilden, also wirkliche Oxydationsprodukte sind.

4. Man könnte geneigt sein, anzunehmen, das Wasserstoffhyperoxyd entstehe durch direkte Vereinigung des am negativen Pol auftretenden nascirenden Wasserstoffs mit den Molekülen des Sauerstoffgases nach Gleichung



So einfach ist jedoch der Vorgang nicht, da nascirender Wasserstoff, wie ich in den vorangehenden beiden Mittheilungen bereits erwiesen habe, mit Sauerstoffgas niemals Wasserstoffhyperoxyd erzeugt. Dies geht auch schon daraus hervor, dass, wie weitere Versuche lehrten, das Material, aus dem die negative Elektrode besteht, eine wesentliche Rolle in dem Prozess spielt.

Eine auffallend grosse Menge Wasserstoffhyperoxyd tritt auf (selbstverständlich bei Zuführung von Sauerstoffgas), wenn die negative Elektrode aus Palladium besteht; weniger Wasserstoffhyperoxyd, aber immer noch reichlich, geben Platin oder Quecksilber als negative Elektrode, weit weniger Silber und Gold und die unedlen Metalle Kupfer, Blei, Zink (diese 3 letzteren nur unter gewissen, später mitzutheilenden Bedingungen). Keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd entsteht bei der Elektrolyse der Schwefelsäure, wenn der negative Pol aus Kohle besteht — eine Thatsache, die direkt beweist, dass jenes Hyperoxyd nicht durch unmittelbare Verbindung des nascirenden Wasserstoffs mit Sauerstoffgas gebildet wird, denn die Wasserstoffentwicklung am negativen Pol wird durch Kohle in keiner Weise modificirt.

5. Behufs Erklärung des Einflusses, den die verschiedenen Metalle auf die Wasserstoffhyperoxydbildung bei der Elektrolyse ausüben, ist es nöthig, vorher ihr Verhalten ausserhalb des galvanischen Stroms unter sonst gleichen Bedingungen zu erörtern.

Die leicht oxydirbaren unedlen Metalle erzeugen mit Sauerstoff und sehr verdünnter Schwefelsäure fast sämtlich Wasserstoffhyperoxyd. (Eine Ausnahme hiervon machen nur diejenigen, die, wie z. B. Arsen und Eisen, das Wasserstoffhyperoxyd sofort wieder zerstören.) Mit Sauerstoff und stärkerer Schwefelsäure (1 Theil Monohydrat auf 5—7 Theile Wasser) aber geben nur solche Metalle Wasserstoffhyperoxyd, die mit Säure keinen Wasserstoff entwickeln, wie z. B. Kupfer oder Blei. Zink giebt mit concentrirter Schwefelsäure kein Wasserstoffhyperoxyd, weil es mit solcher Säure sehr energisch Wasserstoff entwickelt, der wie mehrfach erwähnt, *in statu nascendi* die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd gänzlich zu hindern vermag.

Ein anderes Verhalten zeigen die Edelmetalle, Palladium, Platin u. s. w., die sich bekanntlich an der Luft weder bei Gegenwart von Wasser, noch von verdünnter oder concentrirter Säure oxydiren und in Berührung mit diesen Körpern ausserhalb des galvanischen Stroms niemals auch nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd bilden.

Als negative Elektroden verhalten sich also die Metalle entgegengesetzt, wie ausserhalb des galvanischen Stromes. Gerade die Edelmetalle, die unter gewöhnlichen Bedingungen den Sauerstoff niemals in Wasserstoffhyperoxyd überführen, bewirken dies als negative Elektrode in der Zersetzungszone mit Leichtigkeit. Die unedlen Metalle dagegen, die ausserhalb des galvanischen Stroms mit Sauerstoff und Wasser oder verdünnter oder concentrirter Säure sehr leicht Wasserstoffhyperoxyd erzeugen, büssen diese Eigenschaft als negative Elektrode fast gänzlich ein.

Den Ausgangspunkt zur Erklärung dieser Erscheinungen liefert das Palladium. Dieses Metall, das an sich mit Sauerstoff und Wasser oder Säure kein Wasserstoffhyperoxyd liefert, erlangt, wie ich in der vorigen Abhandlung gezeigt habe, diese Fähigkeit, wenn es mit Wasserstoff beladen ist. Dient es als negativer Pol in der Kette, so bleibt die Entwicklung von Wasserstoff in der Zersetzungszone gänzlich aus, weil dieses Gas mit dem Palladiumblech sofort in chemische Verbindung tritt, und das so entstehende Wasserstoffpalladium giebt, wenn man gleichzeitig Luft durch die umgebende verdünnte oder stärkere Schwefelsäure leitet, ebenso rasch Wasserstoffhyperoxyd wie ausserhalb des galvanischen Stroms. Der elektrische Strom spielt demnach hierbei keine andere Rolle, als dass er das Palladium in die Wasserstoffverbindung überführt. Die Entwicklung von Wasserstoffhyperoxyd ist in der Zersetzungszone um so intensiver, als aller nascirender Wasserstoff sofort mit dem Metall in Verbindung

tritt und in dieser Verbindung seinen zerstörenden Einfluss auf das Wasserstoffhyperoxyd einbüsst.

Eine ähnliche Rolle wie Palladium spielen offenbar die anderen Edelmetalle am negativen Pol der Kette. Auch sie verbinden sich unzweifelhaft zunächst mit dem hier auftretenden Wasserstoff und geben dann als autoxydable Wasserstoffverbindungen mit zutretendem Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd. Aber sie erzeugen weit geringere Mengen davon, weil einmal der Wasserstoff sich nicht so leicht mit ihnen verbindet — sie absorbiren ihn in der Zersetzungszone nicht entfernt so vollständig wie Palladium —, dann aber auch der nicht gebundene Wasserstoff *in statu nascendi* das Wasserstoffhyperoxyd wieder theilweis zerstört.

Dass Platin als negative Elektrode an seiner Oberfläche etwas Wasserstoff bindet und dadurch positiv polarisirt wird, ist längst bekannt. Ebenso geht Quecksilber als negative Elektrode unzweifelhaft zunächst theilweis in Quecksilberwasserstoff über. Nach Versuchen von Loew¹⁾ entsteht durch Einwirkung von Zink und Quecksilber auf Wasser, namentlich dann, wenn dasselbe Platinchlorid enthält (also offenbar auf galvanischem Wege), ein sehr leicht zersetzbares Hydrogeniumamalgam. Ob Silber und Gold Verbindungen mit Wasserstoff eingehen, ist bis jetzt direkt nicht ermittelt, aber die, wenn auch sehr geringe Menge von Wasserstoffhyperoxyd, die sie am negativen Pol bei Mitwirkung von Luft erzeugen, deuten darauf hin, dass auch sie etwas Wasserstoff sich anzueignen vermögen.

Die unedlen Metalle zeigen, wie nun ebenfalls leicht erklärlich, als negative Elektrode, je nach der Concentration der angewandten Schwefelsäure, ein verschiedenes Verhalten. Taucht man eine Kupferplatte als negativen Pol in ziemlich starke Säure (1 Theil Monohydrat auf 7 Theile Wasser) und lässt 20 Minuten lang einen kräftigen Luftstrom einwirken, so enthält die Säure doch immer nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd, dessen Menge sich sofort beträchtlich vermehrt, sobald man den galvanischen Strom unterbricht und nur den Luftstrom einwirken lässt. Das Kupfer büsst also die ihm an sich zukommende Fähigkeit, mit starker Schwefelsäure und Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd zu bilden, unter dem Einfluss des negativen Stromes ein.

Nimmt man jedoch zu dem Versuch sehr verdünnte Säure, so ist der hemmende Einfluss des negativen Stroms sehr gering und das Kupfer bewirkt auch als negative Elektrode die Bildung reichlicher Mengen Wasserstoffhyperoxyd.

Die Erklärung dieser Thatsachen ist einfach folgende: Bekanntlich setzt reines Wasser dem galvanischen Strom einen fast unüber-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 1, 307; Chem. Centralbl. 1871, 414.

windlichen Widerstand entgegen. Erst durch Zusatz von Schwefelsäure wird es leitungsfähig und um so mehr, je mehr Säure man zusetzt. Daher entwickelt sich in der Zersetzungszelle um so mehr Wasserstoff, je concentrirter die Säure, und da derselbe *in statu nascendi* das Wasserstoffhyperoxyd energisch zerstört, so bildet sich von letzterem um so weniger, je stärker die Säure und mit ihr die Wasserstoffentwicklung, je mehr also die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs vor der des Kupfers prävalirt.

Zink giebt an sich, (d. h. ausserhalb des galvanischen Stroms) mit Luft und sehr verdünnter Schwefelsäure sehr bald Wasserstoffhyperoxyd und zeigt diese Eigenschaft auch als negative Elektrode bei Verwendung sehr verdünnter Säure, d. h. bei sehr geringer Stromstärke. Bei Gegenwart einer mehr concentrirten Säure aber giebt es weder innerhalb noch ausserhalb des galvanischen Stroms Wasserstoffhyperoxyd, weil dann hier wie dort sich reichlich Wasserstoff entwickelt, der *in statu nascendi* das Hyperoxyd zerstört.

Fasst man das Ergebniss der Versuche kurz zusammen, so stellt sich die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd am negativen Pol als ein rein chemischer Akt dar, der mit dem galvanischen Strom nur in so weit zusammenhängt, als derselbe nascirenden Wasserstoff liefert. Es entsteht bei Anwesenheit von Sauerstoffgas um so mehr Wasserstoffhyperoxyd, je mehr Wasserstoff durch das Metall der Elektrode in gebundenen Zustand übergeführt wird.

6. Es war noch zu ermitteln, ob Palladiumwasserstoff am positiven Pol mit dem dort auftretenden aktiven Sauerstoff ebenso Wasserstoffhyperoxyd liefern würde, wie am negativen Pol mit gewöhnlichem Sauerstoff. Der Versuch ergab Folgendes: Mit Wasserstoff reich beladenes Palladiumblech absorbirt den activen Sauerstoff an der positiven Elektrode vollständig, so dass sich kein Gas an derselben entwickelt. Trotzdem entsteht hier keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd, sondern durch vollständige Verbrennung des Wasserstoffs nur Wasser nach Gleichung:



Das Palladium selbst erleidet hierbei keine Veränderung und es geht nichts davon in Lösung über, wie die Reaktion mit Schwefelwasserstoff ergiebt.

Damit ist dann ein neuer, in jeder Beziehung entscheidender Beweis für die neue Theorie der Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds und seine Struktur geliefert. Weder Wasser, noch Wasserstoff wird durch aktive Sauerstoffatome zu Hyperoxyd oxydirt, das allemal nur durch Vereinigung eines Sauerstoffmoleküls mit Wasserstoff entsteht.

Ausserdem ist es eine bemerkenswerthe, bis jetzt wohl einzig dastehende Thatsache, dass ein Element — Sauerstoff — sowohl als Molekül, wie auch als freies Atom auf Wasserstoffpalladium chemisch einwirkt, aber hierbei verschiedene Produkte erzeugt, in dem einen Falle Wasserstoffhyperoxyd, in dem anderen Wasser. Diese Thatsache wäre ohne die »moderne« Chemie unerklärlich gewesen.

7. Besteht (wie im vorigen Versuch) die positive Elektrode aus Wasserstoffpalladium und treibt man durch die sie umgebende verdünnte Schwefelsäure einen starken Luftstrom, wirken also bei geschlossener Kette aktive (durch den Strom frei gemachte) Sauerstoffatome und passive (atmosphärische) Sauerstoffmoleküle gleichzeitig auf Wasserstoffpalladium, so zeigen sich sofort deutliche, wenn auch nur minimale Spuren von Wasserstoffhyperoxyd, aber, wenn man auch noch so heftig $\frac{1}{2}$ Stunde lang Luft hindurchtreibt, so gelingt es doch nicht, die Menge des Hyperoxyds zu vermehren. In dem Kampfe der Sauerstoffmoleküle mit den Sauerstoffatomen um den Wasserstoff in der Palladiumverbindung bleiben die letzteren Sieger. Bei Anwendung eines sehr starken Stromes würde wahrscheinlich auch die kleinste Spur von Wasserstoffhyperoxyd ausbleiben.

Unterbricht man den galvanischen Strom und damit die Einwirkung aktiven Sauerstoffs, lässt aber den Luftstrom fortdauern, so giebt das Wasserstoffpalladium selbstverständlich schon nach wenigen Minuten reichliche Mengen von Wasserstoffhyperoxyd.

Durch aktiven Sauerstoff büsst demnach das Wasserstoffpalladium die ihm sonst zukommende Eigenschaft ein, mit passivem Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd zu bilden. Die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd wird nicht, wie man bisher annahm, durch aktiven Sauerstoff bewirkt, sondern im Gegentheil verhindert. Damit sind dann wohl die letzten Zweifel über die wahre Struktur des Wasserstoffhyperoxyds und dessen Ursprung bei Oxydationsprozessen beseitigt.

Bei vorstehenden Versuchen assistirte mir Hr. stud. phil. Hermann Traube.

Da ich aus Referaten über die erste Abhandlung »über die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds« u. s. w.¹⁾ entnehme, dass die Beweisführung für die von mir dort aufgestellte Theorie mehrfach nicht richtig aufgefasst wurde, gestatte ich mir, hier nochmals einen kurzen Ueberblick über diese Theorie und deren experimentelle Grundlagen zu geben:

¹⁾ Diese Berichte XV, 663.

1. Die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei der langsamen Verbrennung (für welche ich die Bezeichnung Autoxydation vorgeschlagen habe), von Zink, Blei, Pyrogallussäure, Gerbsäure und vieler anderer Körper, wurde bisher durch die Annahme erklärt, der sich oxydirende Körper, z. B. das Zink, spalte das Sauerstoffmolekül, indem er sich mit 1 Atom desselben verbinde und das andere als aktives Atom in Freiheit setze. Durch dieses aktive Sauerstoffatom werde das Wasser zu Hyperoxyd oxydirt. Diese Hypothese ist aus folgenden Gründen unhaltbar:

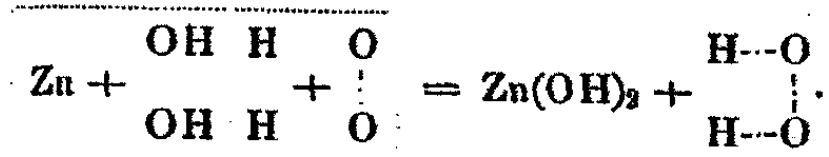
a) Bei der langsamen Verbrennung des Zinks, Bleis u. s. w. anwesende, sehr leicht oxydable Körper, wie Indigoschwefelsäure oder Ammoniak, werden, wie ich gefunden habe, nicht oxydirt, woraus die Abwesenheit aktiver Sauerstoffatome unzweifelhaft hervorgeht.

b) Es werden im Gegentheil, wie ich nachgewiesen habe, anwesende reducibare Körper kräftig reducirt, z. B. Salpeter zu Nitrit und sogar bis zu Ammoniak. Das Wasserstoffhyperoxyd kann also nicht durch Oxydation des Wassers entstehen, denn Wasser widersteht den kräftigsten Oxydationsmitteln, dem Ozon und der Uebermangansäure, und man kann unmöglich annehmen, dass es gerade dort oxydirt werde, wo leicht oxydable Körper intact bleiben, gleichzeitig sogar kräftige Reduktionsprocesse vor sich gehen.

c) Auch werden (wie ich nachträglich hervorhebe) die unedlen Metalle bei der langsamen Verbrennung (Autoxydation) nicht, wie jene Hypothese annimmt, in Oxyde, sondern thatsächlich allemal in Hydroxyde übergeführt.

d) Die Thatsache, dass ohne Anwesenheit von Wasser eine langsame Verbrennung nicht zu Stande kommt, bleibt durch die Hypothese unerklärt.

2. Die von mir aufgestellte, alle hierher gehörige Thatsachen einfach erklärende Theorie des Vorgangs lautet: Das Wasserstoffhyperoxyd wird nicht durch einen Oxydations-, sondern einen Reduktionsprocess erzeugt. Nicht die Moleküle des Sauerstoffs werden zerlegt, sondern die des Wassers, dessen Anwesenheit bei jeder langsamen Verbrennung nothwendig ist. Das Zink z. B., das für sich allein Wasser nicht zerlegt, vermag demselben Hydroxyd zu entziehen, wenn es durch eine zweite Affinität unterstützt wird, durch die Affinität der Sauerstoffmoleküle zum Wasserstoff des Wassers.

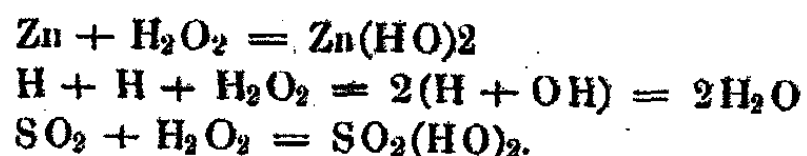


3. Das Wasserstoffhyperoxyd ist hiernach die Verbindung von einem Sauerstoffmolekül mit 2 angelagerten Atomen Wasserstoff. Es

ist darin nicht, wie man annahm, ein Atom Sauerstoff schwächer, als das andere, sondern beide in gleicher Weise gebunden.

4. Das Wasserstoffhyperoxyd ist ein leicht oxydirbarer Körper. Beim Zusammentreffen mit Oxydationsmitteln, wie Uebermangansäure, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, unterchlorige Säure u. s. w. wird es nicht wie man bisher annahm, reducirt, sondern oxydirt. Seine Wasserstoffatome verbinden sich mit dem Sauerstoff jener leicht reducibaren Körper und sein Sauerstoffmolekül wird frei. Der frei werdende Sauerstoff stammt aus dem Wasserstoffhyperoxyd allein.

5. Das Wasserstoffhyperoxyd wirkt indess auch oxydirend, aber nicht, indem es 1 Atom Sauerstoff abgibt, sondern indem es (was ich hier nachträglich hervorhebe) gewöhnlich in zwei Hydroxylgruppen gespalten wird, z. B.:



So erklärt sich seine zwitterhafte Natur. Es wirkt oxydirend auf reducirende, desoxydirend auf reducibare Körper.

6. Palladiumwasserstoff erleidet bei gewöhnlicher Temperatur keine Dissociation und erzeugt, wie alle anderen autoxydablen Körper, bei Gegenwart von Sauerstoff unter Zerlegung von Wasser nur Wasserstoffhyperoxyd, nicht aber aktive Sauerstoffatome.

7. Nascirender Wasserstoff giebt mit Sauerstoffgas weder aktive Sauerstoffatome, noch Wasserstoffhyperoxyd.

8. Wasserstoffhyperoxyd tritt nicht, wie die Hyperoxyde der Schwermetalle, am positiven, sondern immer nur am negativen Pol der galvanischen Säule und nur bei Anwesenheit von Sauerstoffgas auf, ein direkter Beweis dafür, dass es einen durchaus anderen chemischen Charakter besitzt, als jene Metallhyperoxyde und nicht ein Oxydationsprodukt des Wassers, sondern ein Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls ist.

9. Der nascirende Wasserstoff am negativen Pol der Kette giebt mit Sauerstoffgas nicht direkt Wasserstoffhyperoxyd, sondern bedarf hierzu der Vermittelung des Edelmetalls der Elektrode, mit dem er sich zunächst chemisch verbindet. Diese Wasserstoffverbindungen der Edelmetalle sind es, die bei Anwesenheit von Sauerstoffgas am negativen Pol Wasserstoffhyperoxyd bilden.

10. Am positiven Pol der Kette wird der Wasserstoff des Wasserstoffpalladiums zu Wasser verbrannt. Es entsteht hier kein Wasserstoffhyperoxyd.

11. Durch aktiven Sauerstoff (am positiven Pol der Kette) bünst Wasserstoffpalladium seine Fähigkeit, mit Sauerstoffgas Wasserstoffhyperoxyd zu bilden, ein. Die Bildung dieses Hyperoxyds wird durch aktiven Sauerstoff nicht, wie man bisher annahm, verursacht, sondern verhindert.

Breslau, Privatlaboratorium. September 1882.

462. G. Tobias: Ueber die Bildung und Zersetzung des Formanilids und anderer formylierter Amine der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 4. September.)

Die Arbeit des Hrn. Menschutkin über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids in Nr. 12 dieser Berichte veranlasst mich, einige, grösstentheils bereits ältere Erfahrungen über Bildung und Zersetzung des Formanilids und einiger analoger Substanzen mitzutheilen.

Das Formanilid wurde von Gerhardt¹⁾ aus dem beim Destilliren von oxalsaurem Anilin gewonnenen Produkt, von A. W. Hofmann²⁾ durch Destillation von saurem oxalsaurem Anilin, auch durch Digestion von Ameisenäther mit Anilin³⁾ erhalten. Dass concentrirte Ameisensäure gerade wie Essigsäure Anilidbildung bewirkt, findet man zwar für das Formanilid in den Lehr- und Handbüchern nicht angegeben, darf aber wol als bekannt gelten. Die folgenden Versuche beziehen sich nur auf Formanilidbildung mittelst Ameisensäure.

Es war nicht meine Aufgabe, die Reaktionsgeschwindigkeit von Anilin und Ameisensäure genau festzustellen und ich führe den folgenden Versuch zunächst nur an, um ganz im Allgemeinen zu zeigen, um wieviel schneller und vollständiger als mit Essigsäure unter denselben Bedingungen die Anilidbildung mit Ameisensäure erfolgt.

30 g Anilin (1 Molekül) wurden mit 16.8 g 90procentiger Ameisensäure (1 Molekül) 15 Minuten am aufsteigenden Kühler gekocht, dann mit etwa 80 ccm Wasser versetzt und abgekühlt. Das abgeschiedene Oel wog 37 g; dasselbe gab zwar beim Erhitzen gegen 4 g Wasser ab, dagegen enthält die wässrige Lösung noch erhebliche Mengen Formanilid, so dass man annehmen kann, dass in dem vorliegenden Falle mindestens 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an Formanilid gebildet wurden. 100 procentige Essigsäure würde nach Menschutkin in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 60, 310.

²⁾ Berl. Akad. Ber., Nov. 1866; Ann. 142, 121.

³⁾ Berl. Akad. Ber. 1865, 659.

derselben Zeit nur etwa 35 pCt. der theoretischen Ausbeute an Acetanilid geliefert haben.

Aus obigem Versuche geht schon hervor, dass die Reaktionsgrenze bei der Formanilidbildung bedeutend höher liegen muss, als beim Acetanilid. Im Gegensatz zur Essigsäure vermag Ameisensäure auch in verdünnter wässriger Lösung bei Gegenwart der äquivalenten Menge Anilin Anilidbildung zu bewirken, wie nachfolgender Versuch zeigt. 16 g Anilin wurden in 50 g 16.3 pCt. Ameisensäure gelöst, die klare Lösung 3 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Öl wog 18.9 g; nach weiterem zweistündigem Kochen der überstehenden Lösung wurde noch 1.7 g, in Summa 20.6 g, gewonnen. Die wässrige Lösung enthielt noch ameisensaures Anilin, denn sie wurde auf Zusatz verdünnter Natronlauge getrübt, aber auch Formanilid, dessen Natronsalz auf Zusatz concentrirter Natronlauge gefällt wird. Das Formanilid bleibt bekanntlich zuweilen lange flüssig, oft aber, namentlich in Winterkälte, erstarrt es schon unter Wasser zur kompakten Krystallmasse und wächst in langen Nadeln in die überstehende wässrige Lösung hinein. Die aus Aether umkrystallisirte Substanz schmolz bei 46°. Zur Kohlenwasserstoffbestimmung diente ein destillirtes und erstarrtes Produkt, das durch Absaugen auf Porzellan in schneeweissen, kleinen Nadelchen erhalten wurde. 0.3022 g Substanz gaben 0.1652 Wasser und 0.7676 Kohlensäure.

	C_6H_5NHCOH	
	verlangt	Gefunden
H	5.78	6.07 pCt.
C	69.42	69.27 ,

Ueberschüssige Mineralsäuren spalten das Formanilid beim Erwärmen bekanntlich leicht in Anilin und Ameisensäure, ihre Gegenwart verhindert deshalb die Bildung des Formanilids. Geringe Säuremengen scheinen keinen wesentlichen Einfluss zu haben; so gaben 16 g Anilin und 50 g 16.3procentiger Ameisensäure mit 5 Tropfen mässig concentrirter Salzsäure nach $\frac{5}{4}$ stündigem Kochen 17.8 g rohes Formanilid. Eine grössere Menge Essigsäure scheint ebenfalls die Formanilidbildung nicht zu beeinträchtigen. 50 g 15procentiger Essigsäure, 10 g 90procentiger Ameisensäure und 16 g Anilin lieferten nach 2stündigem Kochen 20 g Rohöl, das aber etwas Essigsäure gelöst enthielt und in Folge dessen schwierig zum Erstarren zu bringen war¹⁾. Ebenso nimmt das Formanilid bei überschüssig vorhandener Ameisensäure, welche allerdings die Anilidbildung wesentlich beschleunigt, auch diese

¹⁾ Dass unter diesen Bedingungen die Essigsäure Anilidbildung veranlasst, ist nach den Versuchen des Hrn. Menschutkin nicht wahrscheinlich.

Säure aus der wässrigen Lösung auf und ist dies oft mit die Ursache des langsamen Erstarrens.

Die Grenze der Formanilidbildung vermag ich genau noch nicht anzugeben, ihre Bestimmung lag auch ursprünglich garnicht in meiner Absicht; Versuche jedoch, die ich neuerdings im Hinblick auf eine mögliche Trennung von Essig- und Ameisensäure anstellte, vermögen einige bezügliche Anhaltspunkte zu bieten. Abgewogene Mengen Anilin wurden mit der äquivalenten Menge Ameisensäure von verschiedenem, aber bekanntem Gehalt entsprechende Zeit in zugeschmolzenen Röhren im siedenden Wasserbade erwärmt, dann nach der von Hrn. Menschutkin angegebenen Methode durch Natron mit Phenolphthaleïn als Indikator das unveränderte Anilinformiat bestimmt. 15.7 procentige Ameisensäure gab so nach 4 Stunden 79.3 pCt. der theoretischen Ausbeute an Anilid, es blieb also etwa 3.8 pCt. des vorhandenen Wassers an Ameisensäure als ameisen-saures Anilin in Lösung; 86.4 procentige Säure nach 4 Stunden 97 pCt. der theoretischen Ausbeute, in Lösung etwa 5 procentige Säure; 14.6 procentige Säure nach 20 Stunden 2.9 procentige Lösung; 7.3 procentige Säure nach 14 Stunden 2.2 procentige Lösung; 3.3 procentige Säure nach 7 Stunden 1.5 procentige Lösung, nach 14 Stunden 1.4 procentige Lösung; nach 21 Stunden dgl., nach 35 Stunden dgl.; 1.07 procentige Säure nach 10 Stunden 0.79 procentige Lösung.

Die Wassermenge ist jedenfalls auch bei der Formanilidbildung noch von Einfluss. Formanilid wird durch Wasser bei höherer Temperatur zersetzt. Von je 0.5 g Formanilid, mit 25 und 32 ccm Wasser 7 Stunden auf 140—150° erhitzt, wurden 72 bzw. 75 pCt. in ameisen-saures Anilin gespalten. Bei 100°, der Versuchstemperatur, ist die Zersetzung durch Wasser geringer. Von 0.5052 g Formanilid wurden durch 40 ccm Wasser nach 10 Stunden 28.6 pCt. zersetzt oder in Lösung befanden sich 0.13 pCt. Ameisensäure als Anilinformiat¹⁾. Wäre jedoch die Verdünnung durch Wasser allein massgebend, so hätten obige Versuche, die allerdings noch auf eine längere Zeitdauer sich erstrecken müssten, zu Lösungen von Anilinformiat von wenigstens annähernd gleicher Concentration führen müssen. So scheint aber auch die Menge des bereits entstandenen Formanilids dessen Neubildung zu beeinträchtigen.

Aus obigen Daten kann man übrigens schliessen, dass für 1 Molekül absoluter Ameisensäure und 1 Molekül Anilin die Reaktionsgrenze bei etwa 98 liegen wird. Von absoluter Ameisensäure wird man nur weniger Procente über die theoretische Menge, von 3 procentiger Säure erst 2 Moleküle bedürfen, um eine vollständige Umsetzung des Anilins

¹⁾ In dem letzten Heft dieser Berichte bestreitet Hr. L. Meyer die von Hrn. Menschutkin gefundene Zersetzbarkeit des Acetanilids durch Wasser.

zu erzielen. Bei Anwendung 3 procentiger Säure scheidet sich das gebildete Formanilid zum Theil noch als Oel aus der erkalteten Lösung ab.

Die Formylverbindungen des *o*- und *p*-Toluidins entstehen auf gleiche Weise wie das Formanilid; in Folge ihrer geringeren Löslichkeit in heissem Wasser scheiden sie sich jedoch zum grössten Theil bereits während des Kochens ab.

Formoorthotoluid. 20 g *o*-Toluidin und 60 g 16.3 pCt. Ameisensäure gaben nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen 21, nach weiterem 1stündigem Kochen noch 2 g Rohöl, das noch 2 g Wasser enthielt. Ein Theil wurde destillirt; das grösstentheils zwischen 280—290° übergehende Destillat erstarrte zur blättrigen Krystallmasse, die abgepresst, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Aether umkrystallisirt wurde. Man erhält so weisse glänzende Blättchen, die bei 58° schmelzen. Durch Zusatz eines Kryställchens der Substanz wurde auch das direkt erhaltene Produkt fest. Hr. Ladenburg¹⁾ hat diese Verbindung mit concentrirter Ameisensäure bereits erhalten und giebt den Schmelzpunkt zu 56.5—57.5° an. 0.2992 g der Substanz gaben bei der Verbrennung 0.1884 Wasser und 0.7768 Kohlensäure.

C ₈ H ₇ CH ₃ NHCOH verlangt		Gefunden
H	6.66	6.96 pCt.
C	71.11	70.80 »

Formoparatoluid. 20 g Paratoluidin und 60 g 16.3 procentiger Ameisensäure gaben nach 1stündigem Kochen 22 g, nach weiteren 2 Stunden noch 1.5 g Rohprodukt, das leicht schon unter der wässrigen Flüssigkeit zur Krystallmasse erstarrt und wie das Formanilid in Nadeln in die wässrige Lösung hineinwächst. In derselben Weise wie die Orthoverbindung gereinigt, wurde es in mehr compacten Krystallen erhalten, die bei 52°, also bedeutend niedriger als die Orthoverbindung schmelzen. Der Analyse nach scheint noch eine geringe Menge einer kohlenstoffreicheren Substanz der Verbindung anzuhafte. 0.2710 g gaben 0.1763 Wasser und 0.711 Kohlensäure; 0.2808 g = 0.1706 Wasser und 0.7362 Kohlensäure.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
H	6.66	7.22	6.75 pCt.
C	71.11	71.55	71.50 »

Die Naphtylamine werden beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Ameisensäure ebenfalls leicht in die Formylverbindungen übergeführt.

¹⁾ Diese Berichte X, 1129.

Formyl- α -Naphtylamin (Naphtylformamid). 4 g α -Naphtylamin wurden mit 25 g 16.3 procentiger Ameisensäure $\frac{1}{2}$ Stunde am aufsteigenden Kühler gekocht. Obwohl sich das Naphtylamin in der verdünnten Ameisensäure wenig löst, schien die Umwandlung nach der angegebenen Zeit doch ziemlich vollständig zu sein, denn der Naphtylamingeruch war nur wenig wahrnehmbar. Das Reaktionsprodukt wurde erst in viel siedend heissem Wasser gelöst und beim Erkalten in schwach röthlichen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die durch Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von Petroleumäther rein weiss werden und bei 138.5° schmelzen.

Formyl- β -Naphtylamin. 3.2 g β -Naphtylamin und 25 g 16.3 pCt. Ameisensäure wurden 10 Minuten aufgeköcht, das Produkt mehrmals mit viel Wasser ausgeköcht, das nach dem Erkalten Abgeschiedene in Benzol gelöst und durch Petroleumäther gefällt. Die so aus den einzelnen wässrigen Auszügen dargestellten, ihrem Aussehen nach gleichen glänzenden kleinen Blättchen schmolzen sämmtlich bei 128°. Hr. Cosiner¹⁾ hat das Formyl- β -naphtylamin mittelst Ameisenäther dargestellt und giebt den Schmelzpunkt zu 120° an. Die Analyse ergab die Reinheit der Substanz. 0.2929 g gaben 0.1533 Wasser und 0.8280 Kohlensäure; 0.332 g 23.6 cem N bei 752 B und 18.5° C.

	Berechnet	Gefunden
C	77.19	77.09 pCt.
H	5.26	5.88 »
N	8.18	8.10 »

Diformyl-*m*-Phenylendiamin. Zur Prüfung, ob auch mehrere Amidogruppen gleichzeitig mit derselben Leichtigkeit durch Ameisensäure in verdünnter wässriger Lösung zu formyliren seien, wurde *m*-Phenylendiamin (4.2 g) mit etwas mehr als 2 Molekülen Ameisensäure (30 g 16.3 procentiger Säure) $1\frac{1}{2}$ Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht. Nach dem Erkalten erfolgte zunächst keine Abscheidung, erst nach dem Einengen der Flüssigkeit auf $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ ihres ursprünglichen Volumens setzten sich kleine braune, glänzende Krystalle in Krusten ab, die zweimal aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle, dann aus Alkohol umkrystallisirt, fast weisse, stark lichtbrechende, kleine Krystalle vom Schmelzpunkt 155° lieferten. Die Verbindung ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich, in kaltem Alkohol ebenfalls schwer, in heissem leichter löslich. Die Substanz ist nicht etwa das ameisensaure Salz des Phenylendiamins, denn sie giebt mit salpetrigsaurem Alkali in saurer Lösung nicht die geringste Färbung; sie enthält überhaupt keine un-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 58.

veränderte Amidogruppe mehr, denn die salpetrige Lösung giebt mit Phenolen in alkalischer Lösung keine Azofarbstoffe¹⁾. Nach gelindem Erwärmen mit Salzsäure zeigt die geringste Menge der Substanz deutlich die Griess'sche Reaktion mit salpetriger Säure. Vermuthlich waren demnach beide Amidgruppen formylirt worden. Die Analyse bestätigte diese Annahme. 0.2896 g gaben 0.1368 H₂O und 0.6286 CO₂; 0.2770 g 40 ccm N bei 769 B und 20° C.

C ₈ H ₄ (NH.CO H) ₂ verlangt		Gefunden
H	4.87	5.24 pCt.
C	58.58	58.72 »
N	17.07	17.10 »

Die Verbindung scheint noch nicht rein dargestellt worden zu sein. Klusemann²⁾ erhielt bei der Einwirkung von Oxalsäure auf *m*-Phenylendiamin keine Formylverbindung; eine solche schien bei Einwirkung concentrirter Ameisensäure zu entstehen. Eigenschaften der Verbindung sind nicht angegeben. E. Wundt³⁾ hat *m*-Phenylendiamin mit concentrirter Ameisensäure erhitzt, dann destillirt, wobei unter Kohlenoxydentwicklung Phenylendiamin regenerirt wurde.

o-Phenylendiamin stand mir leider nicht zur Verfügung; vermuthlich wird dasselbe auch mit verdünnter Ameisensäure das von Hrn. Ladenburg mit concentrirter Säure erhaltene Condensationsprodukt liefern.

Das Formanilid war seiner Zeit von mir zunächst zu dem Zweck dargestellt worden, die von Hrn. A. W. Hofmann⁴⁾ vor Jahren angegebene Ueberführung des (aus oxalsaurem Anilin erhaltenen) Formanilids in Benzonitril durch Destillation mit concentrirter Salzsäure, möglichst zu einer Darstellung der Benzoëssäure auszubilden. Wie erwähnt, wird aber das Formanilid schon beim Erwärmen mit starken Mineralsäuren in Anilin und Ameisensäure gespalten. Eine solche Zersetzbarkeit (durch verdünnte Schwefelsäure) hat Hr. Ladenburg⁵⁾ bereits bei dem mit concentrirter Ameisensäure bereiteten Formorthotoluid im Gegensatz zu dem mittelst Oxalsäure erhaltenen Isoformorthotoluid beobachtet, das bei gleicher empirischer Zusammensetzung allerdings einen bedeutend höheren Schmelzpunkt besitzt. Ich habe

¹⁾ Eine recht empfindliche Reaktion, ob noch freie Amidgruppen bezw. Salze aromatischer Amine vorhanden sind, ist auch die Gelbfärbung von Holzstoff resp. des gewöhnlichen Filtrirpapiers; die wässerigen Lösungen der reinen Formylverbindungen geben diese Färbung nicht.

²⁾ Diese Berichte VII, 1263.

³⁾ Diese Berichte XI, 828.

⁴⁾ Berl. Akad. Ber. 1866, Ann. 142, 121.

⁵⁾ A. a. O.

nicht weiter geprüft, ob ähnliche Unterschiede auch zwischen dem aus Oxalsäure und Anilin erhaltenen Rohprodukte, das Hr. Hofmann anwendete und welches einen Theil des Benzonitrils ja bereits fertig gebildet enthält und dem mittelst Ameisensäure oder von Hrn. Hofmann selbst mittelst Ameisenäther erhaltenen Formanilid existiren, sondern mich damals nur bemüht, die erwähnte, unter Wasseranlagerung vor sich gehende Spaltung durch Anwendung wasserfreier Salzsäure zu verhindern. Es konnte so höchstens die Hälfte des Formanilids in der angeführten Weise gespalten werden, während die andere Hälfte Benzonitril bilden musste, möglicher Weise konnte auch eine directe Umlagerung in Benzamid eintreten. Die Reaktion verläuft jedoch in ganz anderer Richtung.

Leitet man trocknes Salzsäuregas durch Formanilid, welches im siedenden Wasserbade oder Chlorkalciumbade erwärmt wird, so erstarrt die Masse allmählich, löst sich dann in der genügenden Menge Wasser beim gelinden Erwärmen klar auf und giebt auf Alkalizusatz eine feste Base, die, durch scharfes Abpressen von dem beigemengten Anilin befreit und aus Benzol umkrystallisirt, in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 137° erhalten wurde. Dieselbe stimmt in ihren Eigenschaften mit dem zuerst von A. W. Hofmann, dann auch von anderen Forschern auf verschiedene Weise aus Formanilid und Anilin erhaltenen Methenyldiphenyldiamin vollständig überein. Die Reaktion verläuft demnach ganz analog der Strecker'schen Bildung des Acetdiamins aus Acetamid. Direkt von diesem allgemeineren Gesichtspunkte ausgehend, hat Hr. Wallach ¹⁾ inzwischen ebenfalls diese Reaktion aufgefunden, auf die Gewinnung analoger Basen ausgedehnt und ihr durch Anwendung salzsäuren Anilins statt wasserfreier Salzsäure eine zweckmässigere Form gegeben. Ich selbst wollte die Reaktion nur im Zusammenhange mit den obigen Versuchen veröffentlichen und möchte hier nur noch hinzufügen, dass — für das Formanilid wenigstens — bei der Anwendung freier Salzsäure die Reaktion auf die von Hrn. Wallach sehr zweckmässig gewählte Modifikation hinausläuft. Absorbirt man nämlich die überschüssig eingeleitete Salzsäure, so bemerkt man während der ganzen Dauer der Einwirkung eine stete Gasentwicklung. Das Gas brennt mit blauer Flamme und wird von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbirt. Ein Theil des Formanilids wird also durch die Salzsäure unter Kohlenoxydentwicklung direkt in salzsaures Anilin verwandelt, das dann erst auf weiteres Formanilid einwirkt. Durch die Wasserbildung bei der Reaktion wird unter dem Einfluss der Salzsäure ein grosser Theil des Formanilids direkt gespalten. Salzsaures Anilin wirkt, wie ich mich neuerdings überzeugte, schon auf dem Wasserbade auf Formanilid ein, zur voll-

¹⁾ Diese Berichte XV, 208.

ständigeren Umsetzung muss man jedoch, wie Hr. Wallach angiebt, höher erhitzen; Kohlenoxydentwicklung ist dann auch hierbei nicht zu vermeiden.

Zur Trennung der Methenylbase vom Anilin extrahierte ich später, wie es schon Hofmann bei der Darstellung aus Anilin und Chloroform gethan, das Reaktionsprodukt mit wenig Wasser, wobei das salzsaure Salz der Base zurückbleibt. Das Filtrat liefert auf Zusatz von Salzsäure nach einiger Zeit noch eine gewisse Menge desselben Salzes als ein Haufwerk feiner seidenglänzender Nadeln, die in Salzsäure weit schwerer löslich sind als salzsaures Anilin. Am besten würde man demnach das Reaktionsprodukt mit kalter, mässig starker Salzsäure vom salzsauren Anilin befreien.

Das Diphenylformamidin spaltet sich übrigens mit derselben Leichtigkeit, mit welcher es aus Anilin und Formanilid erhalten wird, wieder in diese Componenten. Bei einem Versuch, dasselbe aus 85 procentigem Weingeist zu krystallisiren, wobei längere Zeit erwärmt wurde, hinterblieb schliesslich ein Oel, das sich nur zum Theil in kalter verdünnter Salzsäure löste. Die Lösung enthielt Anilin, das rückständige Oel gab mit concentrirter Natronlauge das charakteristische Formanilidnatrium. Erwärmen wässriger Lösungen der Base wird demnach bei ihrer Darstellung möglichst zu vermeiden sein.

Weith ¹⁾, der das Methenyldiphenyldiamin aus Isocyanphenyl und Anilin, sowie aus Ameisensäure und Anilin erhielt, führt bereits an, dass die Methenylbase sich beim Erhitzen in Anilin und Isocyanphenyl spalte, welches letztere sich zum Theil in Benzonitril umlagert. Diese Umlagerung muss durch die Gegenwart von Salzsäure begünstigt werden und in der That geben auch kleine Mengen des salzsauren Salzes der Base, schnell erhitzt, sehr deutlich den Benzonitrilgeruch; erhebliche Mengen Benzonitril konnte ich jedoch weder aus diesem Salze noch durch direktes höheres Erhitzen von Formanilid in Salzsäuregas erhalten.

Das Natriumsalz des Formanilids erhielt Hr. A. W. Hofmann ²⁾ auf Zusatz concentrirter Natronlauge zur wässrigen Lösung des Formanilids in krystallinischer Form. Schnell abgepresst, entsprach dessen Natriumgehalt der Formel $C_6H_5NNaCOH$.

Ich fand, dass dieses Salz wie diejenigen der entsprechenden *o*- und *p*-Toluidinverbindungen in Alkohol sehr schwer löslich ist; diese Salze scheiden sich in schönen, glänzenden Blättchen ab, wenn man eine alkoholische Lösung der betreffenden Anilide mit einer eben-

¹⁾ Diese Berichte IX, 454.

²⁾ Berl. Akad. Ber. 1865, 659.

solchen der gerade zur Salzbildung ausreichenden Menge Natron versetzt. Man filtrirt durch Leinwand und trocknet dann schnell auf Porzellan oder Papier.

An der Luft werden die Krystalle durch Kohlensäureanziehung matt. Da die Salze schon durch Wasser zersetzt werden, so geschah die Natriumbestimmung einfach durch Titriren mittelst Schwefelsäure mit Phenolphthaleïn als Indikator und wurde zur Lösung des abgeschiedenen Anilids der mit Wasser angerührten Substanz etwas Weingeist zugefügt. Danach enthalten die in beschriebener Weise dargestellten Natronsalze noch 1 Molekül Krystallwasser. So brauchten zum Beispiel 0.9354 g frisch bereitetes und möglichst schnell und vollständig durch Abpressen zwischen Papier getrocknetes Formanilidnatrium zur Neutralisation 0.2717 SO_4H_2 , 0.7524 g = 0.216 SO_4H_2

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NNaCOH} + \text{H}_2\text{O}$		Gefunden	
	verlangt	I.	II.
Na	14.2	13.65	13.49 pCt.

Von Formoorthotoluidnatrium brauchten

$$0.598 \text{ g} = 0.166 \text{ g}; \quad 0.7462 \text{ g} = 0.2026 \text{ SO}_4\text{H}_2.$$

Die Formel mit ein Krystallwasser verlangt

$$13.1 \text{ Na, gefunden } 13.0 \text{ und } 12.71.$$

Diese Salze scheinen jedoch einer freiwilligen Zersetzung zu unterliegen; so gab ein Formanilidnatrium, welches einige Tage im Exsiccator gelegen hatte, bei der alkalimetrischen Bestimmung einen wesentlich niedrigeren Natrongehalt. 1.068 g brauchten nur 0.2924 SO_4H_2 = 12.8 pCt. Na.

Noch schneller erfolgt die Zersetzung der Salze beim Erhitzen. Bei einem Molekül Krystallwasser dieser Salze würde eine Umsetzung zu Natriumformiat und Amin die empirische Zusammensetzung nicht ändern, die Natriumbestimmung als Sulfat müsste jedenfalls stimmende Zahlen geben. Von einem Formanilidnatrium, das mehrere Tage im Exsiccator gelegen hatte, gaben: I. 0.507 g 0.2208 Na_2SO_4 , II. 0.6708 g 0.291 g Na_2SO_4 , III. 0.7218 g titirt brauchten 0.1911 g SO_4H_2 .

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
Na	14.2	14.1	13.9	12.4 pCt.

Formoparatoluidnatrium, bis zu constantem Gewicht im Exsiccator getrocknet, 0.5946 g = 0.2322 g Na_2SO_4 = 12.65 pCt. Na, berechnet für 1 H_2O 13.1 Na.

Auch das Diformyl-*m*-Phenylendiamin liefert eine dem Formanilidsalz äusserlich sehr ähnliche Natriumverbindung, wenn man seine alkoholische Lösung mit alkoholischem Natron versetzt.

Der Wassergehalt des Formanilidnatriums mochte wohl auch die Ursache sein, dass es mir nicht gelang, dieses im übrigen so bequem zu erhaltende Salz an Stelle des Natriumacetanilids bei der Hepp-schen¹⁾ Synthese des Monomethylanilins zu verwenden.

Berlin, August 1882.

463. G. Tobias: Ueber das Verhalten der Alkaliphosphate zu einigen Indikatoren.

(Eingegangen am 11. Oktober.)

Berthelot und Louguinine²⁾ haben gelegentlich ihrer thermischen Untersuchungen über die Phosphorsäure die Reaktion der letzteren auf Natron auch titrimetrisch, mit Lackmus als Indikator, geprüft. Sie fanden, dass der Neutralisationspunkt schwierig erkennbar ist und mit der Concentration der Lösung etwas variirt. Es schien jedoch dieser Punkt nahezu dem Verhältniss von $1.5 \text{ NaOH} : \text{PO}_4\text{H}_3$ zu entsprechen. Filhol und Senderens³⁾ sehen eine Bestätigung dieser Angabe darin, dass es ihnen gelang ein Natriumphosphat der Formel $\text{Na}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{aq}$, später⁴⁾ ein Salz $\text{K}_3\text{Na}_3\text{H}_6(\text{PO}_4)_4 + 22\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_3\text{Na}_3\text{H}_6(\text{PO}_4)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ in krystallisirtem Zustande zu erhalten, welche Salze gegen Lackmus neutral reagiren. Das erwähnte Natriumsalz betrachtet Hr. Rammelsberg⁵⁾ wohl mit Recht als Analogon des von ihm dargestellten Doppelsalzes von Mono- und Dithalliumphosphat $\text{HTl}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{TlPO}_4$, nämlich als $\text{HN}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{NaPO}_4$.

Vor einigen Jahren fand Schlickum⁶⁾, dass Phosphorsäure, wie andere Säuren, Cochenilletinktur gelb färbt und dass diese Färbung in Violettroth umschlägt, sobald ein Wasserstoffatom der Phosphorsäure durch Alkalimetall vertreten ist.

Endlich theilte A. Joly⁷⁾ mit, dass bei Anwendung von Poirrier's Orange Nr. 3 oder Helianthin als Indikator zur Rothfärbung gleichfalls genau 1 Aequivalent Alkali auf $1 \text{ PO}_4\text{H}_3$ erforderlich ist.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Rammelsberg habe ich Anfang dieses Jahres ebenfalls titrimetrische Versuche mit Phosphor-

¹⁾ Diese Berichte X, 327.

²⁾ Compt. rend. 81, 1072.

³⁾ Compt. rend. 94, 649; diese Berichte XIV, 2236.

⁴⁾ Compt. rend. 95, 388; diese Berichte XV, 1078.

⁵⁾ Berl. Akad. Ber., März 1882; Wiedem. Ann. 16, 694.

⁶⁾ Arch. d. Pharm. 12 (1879), 325; diese Ber. XII, 253.

⁷⁾ Compt. rend. 94, 529; diese Berichte XV, 922.

säure und Alkalien unter Anwendung verschiedener Indikatoren an-
gestellt.

Zur Verwendung gelangte: 1. eine verdünnte wässrige Lösung käuflicher reiner Phosphorsäure, die verdünnt erst längere Zeit gestanden hatte und dann zur sicheren Entfernung aller anderen Modifikationen der Phosphorsäure noch einige Stunden gekocht worden war; 100 ccm enthielten 4.095 PO_4H_3 (Mittel aus 3 gewichtsanalytischen Bestimmungen); 2. eine doppelt so starke Lösung, 100 ccm = 8.190 PO_4H_3 ; 3. Aetzkali, kohlensäurefrei, aus K_2SO_4 mittelst $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 100 ccm = 4.096 KOH ; 4. Aetznatron, desgl., 100 ccm = 2.849 NaOH ; 5. Ammoniak, kohlensäurefrei, 100 ccm = 1.950 NH_3 ; 6. Dinatriumphosphat, 100 ccm = 3.4165 Na_2HPO_4 .

Bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf Alkalien sind die Farbenübergänge der zugefügten Indikatoren meist nicht so scharf wie bei anderen Säuren. Zur Erzielung möglichst genauer Resultate wurde deshalb zunächst mehr colorimetrisch verfahren und als Endreaktion diejenigen Färbungen betrachtet, welche einerseits durch einen Tropfen Alkali, andererseits durch einen Tropfen Phosphorsäure in derselben Flüssigkeits- und Indikatormenge (in möglichst gleich weiten Gläsern auf weisser Unterlage) hervorgerufen werden. Trotz dieser Vorsichts-
massregel erwiesen sich mehrere der üblichen Indikatoren als nicht brauchbar. Es seien hier nur einige der Versuche mit Lackmus, Phenolphthalein und wässriger Cochenilleabkochung angeführt.

I. Phosphorsäure und Kali.

a) Indikator: Lackmus.

10 ccm Phosphorsäure (Lösung 1): 12 ccm Kali.

Berechnet für $2\text{KOH}:\text{PO}_4\text{H}_3$ Gefunden 0.491 KOH .
0.468

10 ccm Phosphorsäure:

11.6 ccm Kali.

Ber. 0.468

Gef. 0.475 KOH .

Die Aenderung des Roth ist nicht scharf zu beobachten; sie wird bei etwas mehr als $1\text{KOH}:\text{1PO}_4\text{H}_3$ (hier bei etwa 6.2 ccm Kali) bemerkbar und geht dann ganz allmählich, ohne dass man einen wirklich neutralen Punkt genau festzustellen im Stande wäre, in das durch einen Tropfen Kali bewirkte Blau über; auch hier ist die Grenze nicht scharf zu beobachten.

b) Indikator: Phenolphthalein.

Die Phosphorsäurelösung wird durch Kali nicht direkt intensiv roth, sondern zunächst blass rosa gefärbt, erst auf Zusatz einiger weiteren Zehntel Alkali tritt nahezu die gleich intensive Färbung auf, wie sie durch einen Tropfen Alkali bei Abwesenheit von Phosphorsäure bewirkt wird; ebenso geht die Färbung mit Phosphorsäure durch

Rosa zurück. Die Rosafärbung wurde als die schärfer eintretende und aus den weiter unten ersichtlichen Gründen als Endreaction angesehen.

10 ccm Phosphorsäure: 12.6 ccm Kali rosa, bei 13.1 ccm intensiv roth.

Ber. auf $2\text{KOH}:\text{PO}_4\text{H}_3$ 0.5147. Gef. 0.5160 KOH.

c) Indikator: Cochenilleabkochung.

Bereits von Schlickum¹⁾ zum Titriren der Phosphorsäure empfohlen, wird durch Kali violett gefärbt; diese Färbung geht mit Phosphorsäure durch Roth in Gelb über. Letzterer Uebergang ist, namentlich wenn man wie oben angegeben, mit der durch einen Tropfen Phosphorsäure bewirkten Färbung vergleicht, ziemlich scharf zu beobachten.

10 ccm Kali: 7.4 ccm Phosphorsäure.
Gef. 0.4096. Ber. 0.407 KOH.

II. Phosphorsäure und Natron.

a) Lackmus:

10.15 ccm Phosphorsäure: bei etwa 7.5 ccm Natron Farbe ganz allmählich verändernd
für $2\text{NaOH}:\text{PO}_4\text{H}_3$: 14.8 ccm Natron blau.
Ber. 0.3393. Gef. 0.3476 NaOH.

b) Phenolphthalein:

10.2 ccm Phosphorsäure: 14.45 ccm Natron rosa, 14.6 ccm roth.
für $2\text{NaOH}:\text{PO}_4\text{H}_3$: Gef. 0.3441 NaOH.
Ber. 0.3409.

c) Cochenille.

14.6 ccm Natron: 20.5 ccm Phosphorsäure:
Gef. 0.3429. für $\text{NaOH}:\text{PO}_4\text{H}_3$. Ber. 0.3426 NaOH.
10 ccm Natron: 14.2 ccm. Phosphorsäure.
Gef. 0.2349. Ber. 0.237 NaOH.

Zur Controlle wurde noch die Reaction des gewöhnlichen Dinatriumphosphates geprüft. Die Lösung dieses Salzes bläut allerdings Lackmus, vergleicht man jedoch diese Färbung in oben angegebener Weise mit der durch einen Tropfen Alkali bewirkten, so unterscheidet sie sich von dieser noch durch einen wesentlich rötheren Stich. 10 ccm obiger Lösung (6) brauchten noch etwa 0,2 ccm Natron zur wirklichen Bläuung.

¹⁾ A. a. O.

Phenolphthalein wird von der verdünnten Lösung des Salzes nicht wie durch einen Tropfen Natron intensiv roth, sondern nur blass rosa gefärbt. Auf 10 ccm obiger Lösung waren ebenfalls mehrere Zehntel Natron zur nahezu gleichen Färbung wie durch einen Tropfen Alkali erforderlich. Die Rosafärbung in 10 ccm der Lösung verschwand durch 1 Tropfen Phosphorsäurelösung. Das Titiren mit Cochenille gab auch hier brauchbare Zahlen.

20 ccm phosphorsaures Natron: 5.75 Phosphorsäure (Lösung 2).
Ber. 0.4711. Gef. 0.4709 PO_4H_3 .

III. Phosphorsäure und Ammoniak.

a) Lackmus:

10 ccm Phosphorsäure (Lösung I): bei etwa 4.2 ccm beginnenden Farbenveränderung, sehr allmählich blau werdend, Grenze kaum zu erkennen. 7.9 ccm blau.
15.7 ccm.

20 ccm Phosphorsäure:
auf 2 $\text{NH}_3:\text{PO}_4\text{H}_3$.

Ber. 0.284

Gef. 0.306 NH_3 .

b) Phenolphthalein:

10 ccm Phosphorsäure: bei 7.5 ccm Ammoniak rosa, sehr allmählich röther werdend, erst bei etwa 10 ccm nahezu so intensiv, wie mit 1 Tropfen Ammoniak allein.

20 ccm Phosphorsäure:
auf 2 $\text{NH}_3:\text{PO}_4\text{H}_3$.

Ber. 0.142

14.6 ccm Ammoniak rosa.

Gef. 0.144 ccm NH_3 .

c) Cochenille.

10 ccm Ammoniak:

Gef. 0.195

27.3 ccm Phosphorsäure.

Ber. auf $\text{NH}_3:\text{PO}_4\text{H}_3$ 0.1939 NH_3 .

8 ccm Ammoniak:

Gef. 0.156

21.6 ccm Phosphorsäure.

Ber. 0.155 ccm NH_3 .

Ein Einfluss eines weiteren Wasserzusatzes auf die Reaktionen wurde bei obigen verdünnten Lösungen nicht beobachtet. Die durch Phenolphthalein rosa gefärbte Lösung des phosphorsauren Natrons wird, wie viele andere gefärbte Lösungen, beim Erhitzen erheblich intensiver und geht beim Erkalten auf die ursprüngliche Färbung zurück.

Das Dinatriumphosphat vermag bekanntlich in concentrirter Lösung noch Alkali aufzunehmen, fungirt also unter diesen Umständen in der That als saures Salz; dies sollte auch durch einen geeigneten Indikator nachweisbar sein.

Schmilzt man phosphorsaures Natron bei gelinder Wärme in seinem Krystallwasser und setzt eine durch freies Alkali intensiv roth gefärbte

Lösung von Phenolphthalein tropfenweise hinzu, so wird diese entfärbt, indem sich die Flüssigkeit durch ausgeschleudertes freies Phenolphthalein trübt. Führt man mit dem Zusatz fort, so lange noch Entfärbung stattfindet und erhitzt dann zum Sieden, so tritt eine, wenn auch nicht sehr intensive Rothfärbung ein, die aber beim langsamen Abkühlen wieder verschwindet; beim Erstarren jedoch färbt sich die ganze Masse intensiv roth und zwar bemerkt man, wenn der Alkalizusatz richtig gewählt war, dass die ersten sich abscheidenden Krystalle selbst fast farblos, aber von einer intensiv rothen Zone umgeben sind. Das Auskrystallisiren des Dinatriumphosphats bewirkt also die Dissociation. Die erwähnte schwache Rothfärbung beim stärkeren Erwärmen der Lösung mag auf der mit der Temperatur steigenden dissociirenden Wirkung des Wassers beruhen. Man kann den Versuch mit derselben Salzmenge beliebig oft wiederholen. Am anschaulichsten wird derselbe, wenn man eine Porzellanschale mit dem bei gelinder Wärme geschmolzenen und mit genügender Menge alkalischer Phenolphthaleinlösung versetzten Salze ausschwenkt und erkalten lässt; in dem Maasse, wie die Krystallisation fortschreitet, röthet sich bald die ganze Innenseite der Schale.¹⁾

Angesichts der Thatsache, dass die Wasserstoffatome der Phosphorsäure bei der successiven Vertretung durch Metalle nicht gleichwerthig sind, ist es nicht überraschend, dass Indikatoren von mehr oder minder saurem Charakter bei der Titrirung verschiedene Neutralisationspunkte anzeigen. Die relativ stark sauren Indikatoren werden nur durch freie Phosphorsäure, die schwach sauren schon durch das primäre Alkaliphosphat aus ihren Alkaliverbindungen abgeschieden. Die durch Phosphorsäure oder primäres Alkaliphosphat nur theilweise aus ihren Alkaliverbindungen verdrängten Indikatoren geben keine scharfen Farbenübergänge und sind deshalb zur Titration der Phosphorsäure ungeeignet. Von wesentlichem Einfluss auf die Reaktionen ist ferner, innerhalb gewisser Grenzen, die Concentration der Lösung.

Berlin, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

¹⁾ Beim Verwittern an der Luft wird die rothe Krystallmasse vollkommen weiss und beim Befeuchten mit Wasser wieder roth. Es ist dies zwar keine rein physikalische Erscheinung, hat aber auch mit der Natur des phosphorsauren Natrons nichts zu thun, denn andere verwitternde Salze, wie Glaubersalz, Soda u. s. w., selbst Glaspulver, zeigen dasselbe Verhalten; die Färbung des Phenolphthaleins durch Alkali scheint nur bei Gegenwart von Wasser oder eines anderen geeigneten Lösungsmittels einzutreten.

464. F. Urech: Ueber Massenwirkung und Zeitverbrauch bei der Inversion von Saccharose.

(Eingegangen am 10. Oktober.)

In der Fortsetzung dieser Untersuchungen beobachtete ich mittelst Calorimeter, dass die Inversion der Saccharose z. B. beim Mischungsverhältniss 16.35 g Saccharose 11.48 g HCl in 100 ccm wässriger Lösung, eine exothermische Reaktion ist. Da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für höheren Temperaturzustand der Reaktionsmasse grösser werden, so ist die Inversionswärme eine Ursache, dass sich für den ganzen Inversionsverlauf einer Mischung eine einzige Geschwindigkeitskonstante aus den Versuchswerthen auf Grundlage des Gesetzes der Massenwirkung nicht ableiten lässt, sondern kaum annähernd für kleinere Abschnitte der Inversionsdauer, wenn auch ein in dem den Versuchsapparat umgebenden Raum befindliches Thermometer gleichbleibende Temperatur zeigt. In der ersten Hälfte der Inversionsdauer wird sich mehr Reaktionswärme entwickeln als in der zweiten, wenn dem Gesetz der Massenwirkung der Saccharose gemäss in aufeinanderfolgenden gleichgrossen Zeitintervallen immer kleinere Mengen Saccharose in Reaktion treten. Durch diese grössere Wärmemenge erreicht die Mischung in der ersten Hälfte der Reaktionsdauer das Temperaturmaximum und es wird eben desshalb eine Geschwindigkeitskonstante in oben definirtem Sinn sich nicht aus den Versuchen berechnen lassen, die bezüglichen Zahlen nehmen gegen das Ende der Reaktion mehr und mehr ab mit dem Sinken der Temperatur der Reaktionsmasse, wenn man nicht die Temperaturvariation in die Gleichung für Berechnung einer Konstante für die ganze Serie einführt, diess kann formell leicht geschehen, hingegen bietet die experimentelle Bestätigung Schwierigkeiten. Ich versuchte deshalb seit meiner vorigen Publikation die beschleunigende Wirkung der Inversionswärme durch Abkühlen möglichst auszuschliessen, indem ich während der Zeitintervalle die Füllröhre des Polaristrobometers in viel Wasser von nahezu konstanter Temperatur legte. Auch schon die Bereitung der Mischung geschah so, dass ihre Wärmetönung möglichst gering war.

Die polaristrobometrische Methode war nur brauchbar für Mischungsverhältnisse, deren Inversionsdauer wenigstens einige Stunden betrug. Ich wandte aber auch eine Titrimethode folgender Weise an: Dem im Wasser stehenden Gefäss mit der säurehaltigen Zuckerlösung wurde nach bestimmten zur Vereinfachung des Calcüls meist gleichgrossen Zeitintervallen gemessene Mengen der Flüssigkeit entnommen; durch sogleiches rasches Eingiessen derselben in überschüssige Alkalilauge wurde das Weiterschreiten der Inversion unmöglich gemacht, auch konnte so die Neutralisationswärme auf letztere nicht mehr zur Einwirkung gelangen. Die Titration des Invertzuckers geschah mittelst

Fehling'scher Kupferlösung, bei Mischungsverhältnissen von kurzer Inversionszeit erst nachdem diese beendet war, sodass auf das genaue Abmessen kleiner Zeitintervalle und der entnommenen Zuckerlösung alle Aufmerksamkeit gerichtet werden konnte, es liessen sich so bei Mischungsverhältnissen von kurzer Inversionszeit mehr genaue Bestimmungen ausführen, als mittelst des benutzten Polaristrobometers. Folgendes sind die Resultate einiger Versuchsserien mit Beifügung der Quotienten aus der zu Anfang je gleichgrosser Zeitintervalle noch vorhandener und zu Ende derselben verschwundenen Saccharosemenge. Es bedeutet:

D die Zeitdauer vom Beginn der Inversion an;

J gleichgrosse Zeitintervalle, n die Anzahl der derselben;

R die zu Anfang jedes Zeitintervalls vorhandene Saccharose in Procenten;

o die während des Zeitintervalls verschwundene Saccharose;

$$\text{Quotient} = \frac{o}{R \cdot n \cdot J}$$

1. Titrimetrische Methode.

4.1 g Saccharose. 11.25 g HCl auf 100 ccm gelöst. J = 1 Zeitminute.
Temperatur 20° circa.

D Minuten	n J	R	o	$\frac{o}{R \cdot n \cdot J}$
0		100		
2.25	2.25	91.0	9.00	0.036
7	4.75	74.1	16.9	0.039
17	10	46.36	27.74	0.037
32	15	24.94	21.42	0.031
				0.036 Mittelw.

2. Strobometrische Methode.

Mischungsverhältnisse wie bei 1. Temperatur 21° circa.

D Minuten	n J	R	o	$\frac{o}{R \cdot n \cdot J}$
0		100		
3	3	88.86	11.14	0.037
5	2	80.30	19.70	0.0683
10	5	66.32	33.68	0.0448
15	5	51.46	48.54	0.0466
20	5	39.46	60.54	0.0407
35	15	21.37	78.63	0.0366
45	10	13.54	86.46	0.0514
55	10	6.57	93.43	0.0312
65	10	4.52	95.48	0.0234
				0.0422 Mittelw.

3. Titrimetrische Methode.

Mischungsverhältnisse wie bei 1. Temperatur 14° circa.

J = 5 Zeitminuten.

D Minuten	n J	R	o	$\frac{o}{R \cdot n \cdot J}$
0	1	100		
5	1	91.42	8.58	0.0356
10	1	83.88	7.54	0.0824
20	2 × 1	70.78	13.10	0.0781
25	1	64.82	5.96	0.0841
30	1	60.90	3.92	0.0604
40	2 × 1	51.39	9.15	0.0781
50	2 × 1	42.60	8.79	0.0855
				0.0792 Mittelw.

4. Strobometrische Methode.

16.35 g Saccharose. 0.14 g HCl auf 100 cem Lösung.

Temperatur 14° circa. J = 12 Stunden.

D Stunden	n J	R	o	$\frac{o}{R \cdot n \cdot J}$
0	1	100		
12	1	92.16	7.84	0.0784
24	1	85.37	6.79	0.0736
36	1	78.54	6.83	0.080
48	1	73.08	5.46	0.069
60	1	68.06	5.02	0.068
72	1	62.94	5.12	0.075
84	1	59.08	3.86	0.0614
96	1	55.03	4.05	0.0684
108	1	50.93	4.10	0.0746
132	2 × 1	43.89	7.04	0.0691
144	1	40.61	3.28	0.076
168	2 × 1	35.63	5.00	0.0616
180	1	33.13	2.50	0.0706
192	1	30.72	2.41	0.0726
204	1	28.04	2.68	0.0874
216	1	25.89	2.15	0.0769
228	1	24.11	1.78	0.0689
				0.0724 Mittelw.

D Stunden	n. J	R	o	$\frac{o}{R \cdot n \cdot J}$
240 ^{*)}	1	19.65	4.46	0.104
252	1	17.56	2.09	0.106
264	1	16.62	0.94	0.0587
276	1	14.94	1.68	0.104
288	1	13.59	1.35	0.091
300	1	12.08	1.51	0.114

Die Quotienten innerhalb der Serien nähern sich ziemlich einem mittleren Werthe, so dass die in gleichgrossen Zeitintervallen je verschwindenden Saccharosemengen nahezu gleichviel Procente von der zu Anfang des Zeitintervalles vorhandenen Saccharosemengen ausmachen, und doch nimmt die HCl_{aq} von Anfang bis zu Ende der Inversion in Bezug auf die stets abnehmende Saccharosemenge zu. Grössere Mengen HCl_{aq} von ein und derselben Concentration invertiren aber schneller als kleinere, wie in voriger Publication¹⁾ an Versuchs-Beispielen gezeigt wurde. Der Grund, warum diese Wirkung nicht innerhalb des Inversionsverlaufs einer Mischung auftritt, könnte etwa in der der relativen Zunahme von HCl_{aq}-Molekülen entsprechenden Zunahme der Invertzuckermoleküle bestehen, indem letztere einer relativen Zunahme von reaktionsfähigen Zusammenstössen der HCl_{aq}-Moleküle mit Saccharosemolekülen im Wege liegen.

Stuttgart, 7. Oktober 1882. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.

465. Br. Pawlowski: Ueber die kritischen Temperaturen der zusammengesetzten Ester.

(I. Abhandlung.)

(Eingegangen am 11. Oktober.)

Im Folgenden stelle ich in einem Auszuge²⁾ die Resultate von Bestimmungen der kritischen Temperaturen einiger zusammengesetzten Ester von der Formel $C_nH_{2n}O_2$ zusammen.

^{*)} Von hier an trat etwas Schimmelbildung in der Zuckerlösung auf.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2130; es sei hier ein durch Vergessen eines Punkts entstandener monströs unrichtiger Zahlenwerth corrigirt, pag. 2130, Zeile 15 von unten soll statt 25 pCt. 2.5 stehen.

²⁾ Kosmos. Lwów. 1882, No. 1, 3 i. 7.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in 4—6 cm langen Röhren von einem Durchmesser 4—5 mm gebracht. Die Röhren, deren Wanddicke $\frac{3}{4}$ —1 mm betrug, wurden an einem Ende zu einem dickwandigen Capillar zugeschmolzen. Das Capillar wurde zu einem Haken gebogen, vermittelt welchem die Röhren auf einem längst des Thermostates gezogenen Drahte aufgehängt wurden. Die Röhren wurden möglichst genau bis zu $\frac{1}{3}$ ihres Volumens mit Flüssigkeit gefüllt.

Der benutzte Thermostat bestand aus drei eisernen Kästchen, von denen eines in das andere eingeschoben wurde. Ein jedes Kästchen hatte seinen eigenen beweglichen Deckel; in den entgegengesetzten Wänden derselben waren Glasscheiben zur Beobachtung des Versuches angebracht. Die Abstände zwischen den Wänden der einzelnen Kästchen wurden mit Asbest ausgefüllt, um rapidem Temperaturwechsel vorzubeugen. In der Mitte der drei Deckel befanden sich runde Öffnungen, in welche ein in einem Kork befestigtes Thermometer angebracht wurde. Der Quecksilberbehälter des Thermometers befand sich in der Höhe des unteren Endes des aufgehängten Röhrens. Das Thermometer war durch einen genug breiten cylindrischen Mantel aus Eisenblech gegen Explosionsgefahren geschützt. Dieser Mantel, welcher nicht bis zum Boden des Kästchens reichte und rückwärts offen war, wurde an den Deckel des kleinsten Kästchens befestigt. Der ganze Thermostat war der Art construiert, dass die Wärme im ganzen Raume des inneren Kästchens gleichförmig vertheilt war und dass der obgleich nahe angebrachte Schutzmantel ein Steigen der Quecksilbersäule im Thermometer nicht bewirkte. Das Thermostat wurde mit Bunsen'schen Gaslampen erhitzt.

Im Therstate wurden auf ein Mal zwei bis vier Röhren aufgehängt und der Moment der Nebelbildung im Röhren notirt. Je zwei bis vier Röhren wurden vier bis fünf Mal erhitzt, aus den erhaltenen vier bis fünf Daten wurde das Mittel genommen. Mit derselben Flüssigkeit wurden circa zehn bis zwölf Röhren beschickt, so dass die in der nachstehenden Tabelle als kritische Temperaturen angegebenen Zahlen Durchschnittszahlen von 40 bis 60 einzelnen Beobachtungen sind. Den Null- und Siedepunkt des Thermometers verificirte man vor und nach jedem vier- bis fünfmaligen Erhitzen der Röhren.

Die durch das Thermometer angezeigte Temperatur wurde, der Einfachheit halber, nur nach der bekannten Kopp'schen Formel corrigirt und auf $B_0 = 760$ mm umgerechnet.

Die Reinheit der angewandten Präparate wurde durch Bestimmung des Siedepunktes, des specifischen Gewichtes, der Dampfdichte und in vielen Fällen durch Elementaranalyse geprüft.

In der hier beigefügten Tabelle (S. 2463) enthält die 1. Colonne die Angabe der mittleren Siedetemperatur (t) der untersuchten Flüssigkeit auf $B_0 = 760$ mm umgerechnet, die 2. Colonne — die Unterschiede zwischen den Siedetemperaturen ($t - t'$) zweier benachbarten, homologen Ester, die 3. Colonne — die corrigierte, kritische Temperatur (T), die 4. Colonne — die Unterschiede zwischen den kritischen Temperaturen ($T - T'$) zweier benachbarten homologen Ester, die 5. Colonne — die Unterschiede zwischen den kritischen und den Siedetemperaturen ($T - t$) eines und desselben Körpers, und endlich die 6. Colonne — die Zahl der untersuchten Röhren.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich:

1. Die kritischen Temperaturen (T) der Ester $C_n H_{2n} O_2$ sind in einem engen Zusammenhange mit den Siedetemperaturen (t) dieser Körper, d. h. sie können durch eine einfache Formel

$$T = t + \text{const.}$$

ausgedrückt werden, wo die Constante für die Ester der Formel $C_n H_{2n} O_2$ 182.3°C. beträgt.

2. Die Ester derselben Formel und analoger Structur scheinen gleiche oder sehr nahe kritische Temperaturen zu haben, wie z. B.

$$\begin{array}{lcl} C_3 H_6 O_2 & \left\{ \begin{array}{l} \text{Aethylformiat} = 238.6^\circ \\ \text{Methylacetat} = 239.8 \end{array} \right. \\ C_4 H_{10} O_2 & \left\{ \begin{array}{l} \text{Butylacetat} = 305.9 \\ \text{Propylpropionat} = 304.8 \\ \text{Aethylbutyrat} = 304.3 \text{ u. s. w.} \end{array} \right. \end{array}$$

obwohl anderseits die kritischen Temperaturen des Propylformiats und des Aethylacetats um ganze 10° differiren, was auch in den Siedetemperaturen stattfindet.

3. Die Unterschiede zwischen den kritischen Temperaturen zweier benachbarten homologen Ester und ihren Siedetemperaturen sind einander gleich, welcher Umstand die unter 1 angeführte Folgerung bestätigt.

4. Die Unterschiede zwischen den kritischen Temperaturen zweier Ester derselben Säure und desselben Alkoholradikals sind gleich den Differenzen ihrer Siedetemperaturen, wie z. B. bei Butyl und Isobutylacetaten, bei Propylbutyrat und -isobutyrat.

Die Bestimmung der kritischen Temperatur kann als Mittel zur Controlle des Siedepunktes dienen, denn falls wirklich ein Zusammenhang, welchen die Formel $T = t + \text{const.}$ zeigt, existirt, so ersieht man, dass die von Kopp angegebene Siedetemperatur ($t = 116^\circ$) des Isoamylformiats zu niedrig ist, was leicht durch einen Versuch bewiesen werden kann. Ich bin überzeugt, dass man durch blosse Be-

No.	Formel und Name der Ester	1. Colonne	2. Colonne	3. Colonne	4. Colonne	5. Colonne	6. Colonne
		t	(t-t')	T	(T-T')	(T-t)	Zahl der Röhren
1.	C ₃ H ₆ O ₂ . Aethylformiat	55.7	—	238.6	—	182.9	12
2.	C ₄ H ₈ O ₂ . Propylformiat	85.1	29.4	267.4	28.8	182.3	8
3.	C ₆ H ₁₂ O ₂ . Isoamylformiat	121.8	36.7	304.6	37.2	182.8	11
4.	C ₃ H ₆ O ₂ . Methylacetat	57.1	—	239.8	—	182.7	10
5.	C ₄ H ₈ O ₂ . Aethylacetat	75.0	17.9	256.5	16.7	181.5	12
6.	C ₅ H ₁₀ O ₂ . Propylacetat	100.3	25.3	282.4	25.9	182.1	12
7.	C ₆ H ₁₂ O ₂ . Normal-Butylacetat	123.7	23.4	305.9	23.5	182.2	12
8.	C ₆ H ₁₂ O ₂ . Isobutylacetat	114.6	—	295.8	—	181.2	10
9.	C ₄ H ₈ O ₂ . Methylpropionat	80.0	—	262.7	—	182.7	12
10.	C ₅ H ₁₀ O ₂ . Aethylpropionat	98.5	18.5	280.6	17.9	182.1	12
11.	C ₆ H ₁₂ O ₂ . Propylpropionat	122.3	23.8	304.8	24.8	182.5	12
12.	C ₇ H ₁₄ O ₂ . Isobutylpropionat	135.8	—	318.7	—	182.9	12
13.	C ₈ H ₁₆ O ₂ . Aethylbutyrat	121.7	—	304.3	—	182.6	12
14.	C ₇ H ₁₄ O ₂ . Propylbutyrat	144.3	22.5	326.6	22.3	182.3	12
15.	C ₅ H ₁₀ O ₂ . Methylisobutyryl	91.7	—	273.6	—	181.9	12
16.	C ₆ H ₁₂ O ₂ . Aethylisobutyryl	108.6	16.9	290.4	16.8	181.8	12
17.	C ₇ H ₁₄ O ₂ . Propylisobutyryl	133.4	24.8	316.0	25.6	182.6	12
Im Mittel						182.3	

stimmung der kritischen Temperatur des Isoamylacetats unter den ungleich angegebenen Siedetemperaturen desselben (125° Cahours, 138° Kolbe-Meyer, Hdb. 1880, 140° Schorlemmer) die richtige wählen können wird.

Lemberg, (Lwów. Oesterreich), Chemisch-technisches Laboratorium der k. k. technischen Hochschule, im October 1882.

466. Richard Möhlau: Ueber Bromacetophenon.

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

Im Verlauf meiner Untersuchung¹⁾ über die Einwirkung primärer aromatischer Aminbasen auf das Acetophenonbromid (Bromacetophenon) bin ich zu einer principiell allerdings nicht neuen, aber, wie mir scheint, einfacheren und besseren Darstellungsmethode des Bromacetophenons gelangt, welche ich mit Berücksichtigung seiner bisher gebräuchlichen Gewinnungsweisen nachstehend mittheile.

Die Einwirkung des Broms auf das Acetophenon ist zuerst von A. Emmerling und C. Engler²⁾ untersucht worden.

Diese Chemiker brachten die beiden Ingredienzen bei gewöhnlicher Temperatur im Verhältnisse molekularer Mengen zusammen und erhielten ein Reaktionsprodukt, aus welchem ihren Angaben gemäss Alkohol Acetobromphenon $C_6H_4 \cdot Br \cdot CO \cdot CH_3$ löste, während das Bromacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Br$ als eine syrupartige Masse zurückblieb.

Auf Veranlassung von C. Liebermann nahm sechs Jahre später (1877) H. Hunnius³⁾ diese Untersuchung wieder auf. Er zeigte nicht nur, dass sich durch direkte Bromirung des Acetophenons ein in der Phenylgruppe gebromtes Keton nicht gewinnen lasse, sondern wies auch nach, dass das Acetobromphenon mit dem Bromacetophenon identisch ist und lehrte zugleich die erste Darstellungsweise dieses Körpers kennen.

Die Methode, deren sich Hunnius bedient, besteht darin, dass er zu 1 Molekül in Schwefelkohlenstoff gelösten Acetophenons bei gewöhnlicher Temperatur 1 Molekül Brom tropfen lässt, nach Beendigung der Reaktion das Lösungsmittel verdunstet und die Krystalle, zu welchen die zurückbleibende braune Flüssigkeit alsbald erstarrt,

¹⁾ Diese Berichte XIV, 171.

²⁾ Diese Berichte VI, 1005.

³⁾ Diese Berichte X, 2006.

zwischen Fliesspapier abpresst, um sie durch Umlösen aus verdünntem Alkohol vollends zu reinigen.

Vor zwei Jahren hat W. Stadel¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass behufs Erlangung einer günstigen Ausbeute es vortheilhaft sei, die nascirende Bromwasserstoffsäure, da dieselbe augenscheinlich die Bildungsfähigkeit des Bromacetophenons beeinträchtigt, durch das Einleiten eines rapiden Stromes trocknen Kohlendioxyds zu verjagen. Wie ich gefunden habe, kann man, um diesem Uebelstande zu begegnen, sich mit gleichem Nutzen auch eines durch ein System von Chlorcalciumröhren getrockneten Luftstromes bedienen, den man mittelst einer Wasserstrahlpumpe durch die Flüssigkeit hindurchsaugt. Es ist in diesem Falle jedoch selbstverständlich geboten, die Mündung des Bromzuflussrohres in die Schwefelkohlenstofflösung eintauchen zu lassen, und zweckmässig, die Flüssigkeit während des Verlaufes der Reaktion durch Schwenken des Kolbens in kreisender Bewegung zu erhalten.

Aber wie sorgfältig man auch manipuliren, und wie sehr man sich bemüht haben mag, Schwefelkohlenstoff und Acetophenon im Zustande möglichster Trockenheit anzuwenden — eine Bedingung, von deren Erfüllung W. Stadel ein gutes Gelingen abhängig macht — man erfreut sich doch niemals einer genügenden Ausbeute. Insbesondere ist es das lästige Auftreten eines braungelben Oeles, das sich namentlich bei längerem Stehen an der Luft grün färbt und nicht unbedeutliche Mengen von Bromacetophenon in Lösung erhält, welches der Erzielung eines einheitlichen und reinen Produktes hindernd im Wege steht.

In dem folgenden Verfahren glaube ich eine ebenso einfache wie zweckentsprechende Darstellungsmethode des Bromacetophenons gefunden zu haben. Zu derselben brachte mich die Ueberlegung, dass, wenn in der That Wasser und Bromwasserstoffsäure das Bromacetophenon in statu nascendi zu zersetzen, bezüglich seine Bildung zu verhindern im Stande sind, dieselben durch ein Medium in ihrer schädlichen Wirkung gestört werden können, welches sie mit Leichtigkeit zu lösen vermag. Ein diesen Anforderungen entsprechendes Mittel bietet der Eisessig dar.

Die Innehaltung nachstehender Verhältnisse gewährt ein befriedigendes Resultat.

100 g Acetophenon werden in 500 g Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit 133.5 g Brom versetzt, welches man aus einer Hahnbürette unter Umrühren der Flüssigkeit zufließen lässt. Das Brom tritt mit dem Acetophenon zunächst nicht oder wenigstens nur zum geringsten Theil in Reaktion. Man lässt nach

¹⁾ Diese Berichte XIII, 837.

der Vereinigung ungefähr eine Stunde stehen, um eine möglichst innige Mischung aller Bestandtheile herbeizuführen, und erwärmt nach dem Verlaufe dieser Zeit gelinde auf dem Wasserbade. Es tritt dann ein Punkt ein, wo die Flüssigkeit plötzlich farblos wird, ein Beweis, dass kein freies Brom mehr vorhanden ist. Sofort giesst man sie in viel Wasser, welches man zweckmässig in mehrere Bechergläser vertheilt hat. Das gebildete Bromacetophenon scheidet sich zum grössten Theil in Form eines gelben Oeles ab, und nach 24 Stunden hat man das Vergnügen, es zu einer strahlig - krystallinischen Masse erstarrt zu sehen, während die darüberstehende wässrige Flüssigkeit von prächtigen, farblosen, langen, platten Prismen derselben Substanz erfüllt ist. Das so gewonnene Produkt wird auf dem Filter gesammelt, von etwas anhängendem Oel, dessen Auftreten auch hier stets beobachtet wurde, durch Abnutschen mit der Wasserstrahlpumpe befreit, und endlich zwischen Fliesspapier getrocknet.

In dieser Form besitzt es alle von seinen Entdeckern beobachteten Eigenschaften. Insbesondere der Schmelzpunkt, welcher übereinstimmend mit Emmerling und Engler, Hunnius, und Staedel bei genau 50° C. gefunden wurde, und eine Brombestimmung weisen unzweideutig auf ein reines Material hin.

Analyse:

0.7768 g gaben 0.7336 g AgBr entsprechend 40.18 pCt. Br.

	Berechnet		Gefunden
C ₈ H ₇ O	119	59.80	— pCt.
Br	80	40.20	40.18 „
	199	100.00	

Was die Ausbeute anbelangt, so lieferten 100 g Acetophenon, welches ich zu meinen Versuchen aus der Kahlbaum'schen Fabrik in vorzüglicher Reinheit bezog, durchschnittlich 133 g statt 165.8 g Bromacetophenon, entsprechend 80 pCt. der theoretischen Ausbeute.

467. Richard Möhlau: Zur Kenntniss des Acetophenon-anilids.

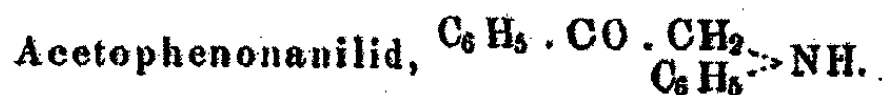
(Eingegangen am 18. September; verlesen i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand habe ich hervorgehoben, dass in der Wechselwirkung zwischen Bromacetophenon und Anilin sich zwei durchaus von einander abweichende, aber durch das Verhältniss der unmittelbaren Aufeinanderfolge verknüpfte Processe deutlich erkennen lassen, von welchen der eine, bei gewöhnlicher Tem-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 171.

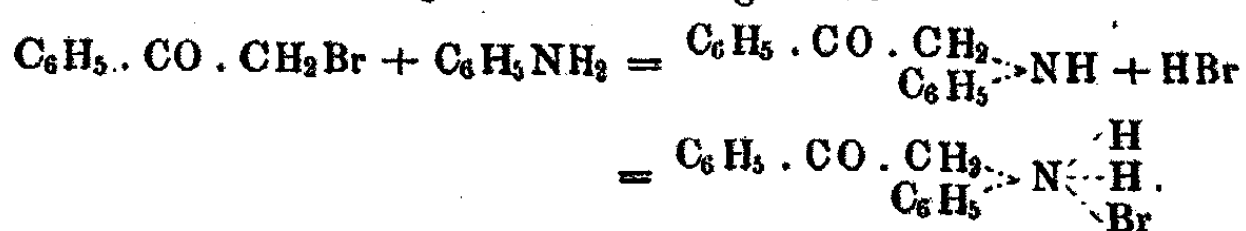
peratur verlaufend, der Bildung des Acetophenonanilids, der andere, bei höherer Temperatur vor sich gehend, derjenigen eines Körpers entspricht, welchen ich als Phenylisoindol bezeichnet habe.

In dieser und der folgenden Abhandlung finden sich die mittlerweile gesammelten hierauf bezüglichen Erfahrungen zusammengestellt.



Es liess sich erwarten, dass die erste Wirkung des Bromacetophenons auf das Anilin in einer gleichzeitigen Vereinigung des Bromatoms mit dem Amidwasserstoff einerseits, und des Acetophenonrestes mit dem Anilinreste andererseits, bestehen würde, worauf in zweiter Phase die Bildung von bromwasserstoffsaurem Acetophenonanilid vor sich gehen konnte.

Diesen Gedanken giebt die Gleichung wieder:



Dementsprechend wurden 5 g (1 Molekül) Bromacetophenon in einer Schale mit 2.5 g (1 Molekül) Anilin übergossen. Es trat, namentlich bei energischem Agitiren mit dem Glasstabe, unter ziemlich bedeutender Abkühlung völlige Lösung ein. Als bald jedoch erwärmte sich die Flüssigkeit und es begann gleichzeitig die Ausscheidung von Krystallen, welche die ganze Masse in wenigen Minuten erstarren liess. Aus einem später näher zu erörternden Grunde ist es zweckmässig, nachdem die Lösung eingetreten ist, die Schale zwei Minuten lang in Eiswasser zu setzen und dann die Reaktion sich abspielen zu lassen. Der krystallinische Kuchen hat, wenn man in dieser Weise verfährt, eine hellgelbe und nicht bräunlich gelbe Farbe. Er wurde gepulvert und mit einer Salzsäure vom specifischen Gewichte 1.12 erwärmt.

Der grösste Theil (A) ging in die salzsaure Lösung über, ein kleiner (B) blieb als unlöslich zurück. Nachdem W. Staedel bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über das Isoindol neben letzterem ein Gemenge zweier Chloride von der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ vorgefunden hatte, glaubte ich in dem Rückstande (B) die entsprechenden Bromide vermuthen zu dürfen.

In der That gelang es durch Auskochen desselben mit Alkohol, welcher etwas unverändertes Bromacetophenon und Harz entfernte, eine in farblosen Prismen krystallisirende Substanz zu isoliren, welche bromhaltig aber stickstofffrei war, beim Erhitzen auf dem Platinblech erst schmolz und dann unter Zersetzung einen dem Bromacetophenon die Schleimhäute ähnlich stark reizenden Dampf entwickelte. Die

Prismen schmolzen bei 195—196°, liessen sich zwar nicht umkrystallisiren, zeigten jedoch den Habitus einer reinen und einheitlichen Substanz. Gleichwohl ergaben die Analysen:

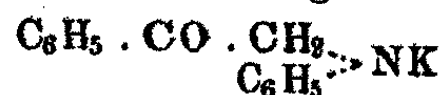
(gefunden C = 52.1 u. 52.6 pCt.; H = 4.01 u. 4.8 pCt.;
Br = 31.03 u. 31.35 pCt.)

die Formel $C_{16}H_{13}BrO_2$ bestätigende Zahlen nicht, und es muss die Aufklärung der Constitution dieses Körpers demnach einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Aus der salzsauren Lösung (A) krystallisirte während des Erhaltens das salzsaure (beziehungsweise bromwasserstoffsäure) Acetophenonanilid in farblosen Prismen theilweise aus. Da ich mich jedoch bald davon überzeugte, dass noch beträchtliche Mengen in Lösung blieben und es nicht ohne Zersetzung zu erleiden in salzsaurer Lösung eingedampft werden kann, so habe ich nach Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren der Säure mit Soda die freie Base mit Natronlauge gefällt.

Der früher aufgeführten Analyse und den Eigenschaften dieser Substanz ist noch hinzuzufügen, dass ich ihre Zersetzung durch Alkalilauge, als deren Produkte Phenylcarbylamin durch den Geruch und Anilin durch die Chlorkalkreaktion nachgewiesen wurden, durch ihr Verhalten gegenüber alkoholischer Kalilauge verständlich zu machen hoffte.

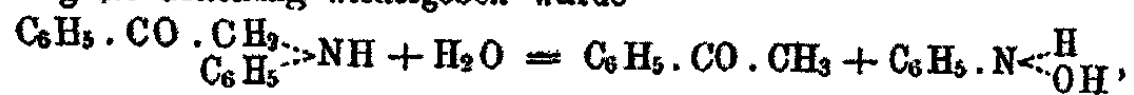
Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge bis zur Lösung tritt der Geruch nach Phenylcarbylamin gleichfalls sehr intensiv auf. Erkalte die Lösung, so fallen röthliche Krystalle aus, welche kaliumhaltig sind und vielleicht die Verbindung



repräsentiren.

Indessen habe ich dieselben ihrer leichten Veränderlichkeit wegen noch nicht im Zustande der Reinheit erhalten können¹⁾.

¹⁾ Wie es scheint, ist dieser nach Phenylcarbylamin riechende Körper gar nicht Phenylcarbylamin, sondern vielleicht Phenylhydroxylamin, dessen Bildung die Gleichung wiedergeben würde



während das gleichzeitige Auftreten von Anilin einer weiteren Zersetzung desselben zuzuschreiben sein würde.

Er lässt sich mit Wasserdämpfen, aber nicht ohne theilweise Veränderung, destilliren und zeigt reducirende Eigenschaften; so scheidet er aus ammoniakalischer Silberlösung Silber aus. Sein Geruch ist vollkommen identisch mit dem Geruch des öligen Nebenproduktes, welches sich bei der Darstellung des Azobenzols aus Anilin mittelst Chlorkalk nach der Schnitt'schen Methode stets neben Azobenzol bildet. Man könnte sich denken, dass des letzteren Ent-

Durch nasirenden Wasserstoff, aus Essigsäure und Zinkstaub entwickelt, wird das Acetophenonanilid in Acetophenon und Anilin gespalten.

Chlorwasserstoffsäures Salz, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{HCl}$.

Dasselbe wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Anilids als farbloses, krystallinisches Pulver gewonnen. Wohlausgebildete, glänzende, prismatische Krystalle mit zugespitzten Endflächen erhält man beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung des Anilids in rauchender Salzsäure. Nach dem Trocknen über Aetzkalk und Schwefelsäure im Exsiccator zeigten sie den von der Theorie geforderten Chlorgehalt.

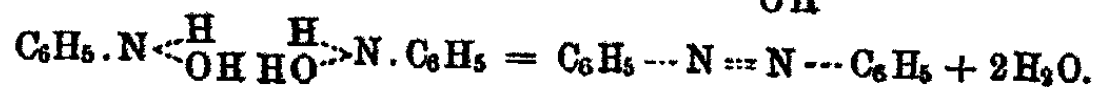
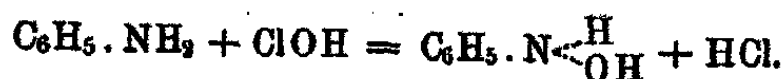
Analyse:

0.495 g ergaben 0.2913 g AgCl entsprechend 14.86 pCt. HCl.

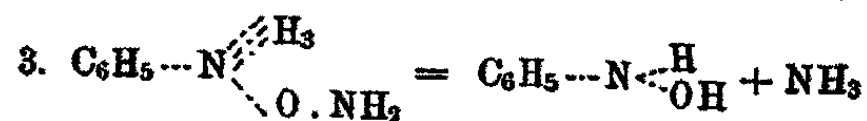
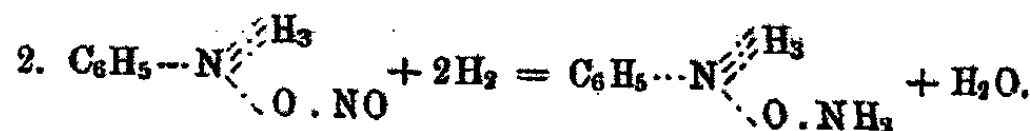
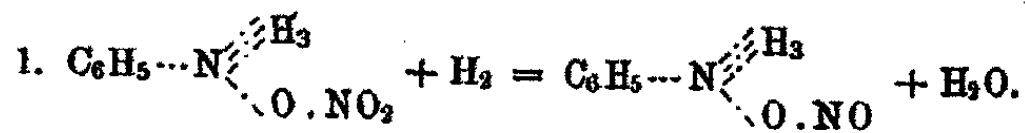
	Berechnet		Gefunden
$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$	211	85.25	— pCt.
HCl	36.5	14.75	14.86
	247.5	100.00	

Beim Erwärmen mit Wasser wird das Salz in seine Bestandtheile zerlegt.

stehung einer Zersetzung dieser Körper zuzuschreiben ist, wie es die Gleichungen ausdrücken.



Ich fand, dass sich derselbe Geruch bemerklich macht, wenn man salpetersaures Anilin in essigsaurer Lösung mittelst Zinkstaub reducirt und dann mit Natronlauge übersättigt. Hier könnte sich das Phenylhydroxylamin in folgender Weise bilden:



Es ist mir zwar bis jetzt nicht gelungen, die Verbindung völlig zu isoliren, gleichwohl werde ich nicht säumen, meine Bestrebungen zur Erreichung dieses Zieles fortzusetzen.

Bromwasserstoffsäures Salz, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{HBr}$
 C_6H_5

Dieses Salz bildet sich bei der Einwirkung des Bromacetophenons auf Anilin bei gewöhnlicher Temperatur. Im Zustande der Reinheit wird es durch Lösen des Anilids in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Wärme, dem salzsauren Salze analog, erhalten, dessen Eigenschaft, durch Wasser zersetzt zu werden, es mit diesem theilt. Es krystallisirt in Form polysynthetischer Prismen.

Analyse:

0.572 g ergaben 0.371 g AgBr entsprechend 27.94 pCt. HBr.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$	211	72.26	— pCt.
HBr	81	27.74	27.94 »
	292	100.00	

Platindoppelsalze konnten nicht erhalten werden. Beim Erwärmen der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung schied sich metallisches Platin ab.

Acetylacetophenonanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
 C_6H_5

Zur weiteren Charakterisirung des Acetophenonanilids als Imidbase wurde die Acetverbindung dargestellt. Zur Gewinnung derselben erwärmt man die molekularen Mengen von Acetophenonanilid und Acetylchlorid am Rückflusskühler, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht.

Die krystallinische Masse wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so farblose, derbe, harte, rhombische Prismen vom Schmelzpunkte 126—127° C., welche unzersetzt destillirbar sind.

Elementaranalyse:

- I. 0.339975 g ergaben 0.94 g CO_2 entsprechend 75.45 pCt. C und 0.18375 g H_2O entsprechend 6.00 pCt. H.
 II. 0.5505 g ergaben bei 11° C. und 750 mm, 28 ccm entsprechend 5.98 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{16}	192	75.89	75.45	— pCt.
H_{15}	15	5.93	6.00	— »
N	14	5.53	—	5.98 »
O_2	32	12.65	—	— »
	253	100.00		

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, in Alkohol schwerer löslich als in Aether, Benzol und Eisessig.

Benzoylacetophenonanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Die Benzoylverbindung entsteht analog der vorigen beim Digeriren molekularer Mengen von Acetophenonanilid und Benzoylchlorid. Aus heissem Alkohol wird sie in Form langer, farbloser, glänzender Prismen mit geraden Endflächen gewonnen vom Schmelzpunkte 144 bis 145° C.

Elementaranalyse:

- I. 0.22525 g ergaben 0.656 g CO_2 entsprechend 79.87 pCt. C und 0.11 g H_2O entsprechend 5.43 pCt. H.
 II. 0.37175 g ergaben bei 11° und 750 mm, 15 ccm entsprechend 4.77 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden		
	I.	II.	I.	II.	
C_{21}	252	80.00	79.87	—	pCt.
H_{17}	17	5.40	5.43	—	„
N	14	4.44	—	4.77	„
O_2	32	10.16	—	—	„
	315	100.00			

Das Benzoylacetophenonanilid ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es lässt sich nicht unzersetzt destilliren und zeigt damit Neigung zur Condensation. Hierfür spricht ferner, dass beim Erhitzen mit Chlorzink eine krystallisirende Verbindung erhalten wird, die aber noch nicht näher untersucht worden ist.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Vor sechs Jahren entdeckte O. Fischer¹⁾ eine interessante Gruppe von Nitrosoverbindungen, welche ihren Ursprung den Säureamiden verdanken. Da letztere keine basischen Eigenschaften mehr besitzen, so erscheint die Existenz dieser Nitrosoderivate um so bemerkenswerther.

Ihre grössere Unbeständigkeit gegenüber den gewöhnlichen Nitrosaminen steht allerdings mit der den ganzen chemischen Charakter variirenden Wirkung im Einklang, welche der Eintritt eines Säureradikals in die Verbindung verursacht, und die sich in diesem Falle in einer Affinitätsverminderung zwischen dem Imidstickstoff und der Nitrosogruppe äussert.

Mit Rücksicht hierauf war es interessant, das Verhalten des Acetophenonanilids gegenüber der salpetrigen Säure zu studiren. Denn da ersteres in der That als ein in der Methylgruppe benzoylirtes Methyl-

¹⁾ Diese Berichte IX, 463; X, 959.

anilin betrachtet werden darf, so musste dasselbe seiner entschieden basischen Eigenschaften wegen ein Nitrosoprodukt liefern; es konnte jedoch an der Existenzfähigkeit einer Hydrazinverbindung mit Recht gezweifelt werden. Voraussichtlich auch zeigte die entstehende Nitrosoverbindung dem Fischer'schen Nitrosoacetanilid gegenüber eine grössere Beständigkeit.

Diese Erwartungen haben eine vollständige Bestätigung durch das Experiment gefunden.

a) *Acetophenonanilid und salpetrige Säure in Gegenwart von Alkohol.*



Uebergiesst man reines Acetophenonanilid mit 95procentigem Alkohol und leitet unter Abkühlung so lange salpetrige Säure — aus Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3 und Arsentrioxyd entwickelt — in die Flüssigkeit ein, bis alles Anilid in Lösung übergegangen ist, so fällt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser die Nitrosoverbindung in Form von Nadeln oder auch in gelben Oeltröpfchen aus, die alsbald erstarren. Das Produkt, welches in quantitativer Ausbeute erhalten wird, wurde zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und nach dem Trocknen im Exsiccator der Analyse unterworfen.

Elementaranalyse:

I. 0.32 g ergaben 0.817 g CO_2 entsprechend 69,62 pCt. C und 0.14625 g H_2O entsprechend 5.08 pCt. H.

II. 0.278 g ergaben bei 12° C. und 754 mm, 28 ccm entsprechend 11.85 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{14}	168	70.00	69.62	— pCt.
H_{12}	12	5.00	5.08	— „
N_2	28	11.67	—	11.85 „
O_2	32	13.33	—	— „
	240	100.00.		

Die Verbindung krystallisirt in gelblichen, glänzenden, prismatischen Nadeln. Sie schmilzt bei 73° C. und zersetzt sich beim Erhitzen im Röhrchen unter Entwicklung rother Dämpfe. Sie ist unlöslich im Wasser, in welchem sie beim Erwärmen desselben zu einem gelben Oel schmilzt.

Das Nitrosoacetophenonanilid (Benzoylmethylphenylnitrosamin) löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure oder mit Natronlauge wird es unter Gasentwicklung zersetzt. In alkoholischer Kalilauge löst es

sich unter Gasentwicklung mit rother Farbe. Aus der warmen Lösung krystallisirt beim Erkalten dieselbe rothe Kaliumverbindung, von welcher beim Acetophenonanilid die Rede war. Der Geruch nach Phenylcarbylamin machte sich auch hier in sehr intensiver Weise bemerklich. Es zeigt in jeder Beziehung das Verhalten der Nitrosokörper. So giebt es in sehr schöner Weise mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction, bei deren Ausführung folgende Beobachtungen gemacht wurden. Trägt man es in die Lösung von Phenol in concentrirter Schwefelsäure ein, so löst es sich mit grünlicher Farbe auf, die allmählich in ein schönes Blau übergeht. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe in Kirschroth um, und auf Zusatz von Natronlauge erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit. Erst beim mehrfach wiederholten Schütteln mit Luft tritt die charakteristische blaue Farbe auf.

Das Nitrosoacetophenonanilid verhält sich daher genau so wie das E. Fischer'sche Phenylnitrosohydrazin¹⁾, und ich glaube die Reduktion des Farbstoffes der Bildung des hypothetischen Phenylhydroxylamins durch die Zersetzung des regenerirten Acetophenonanilids durch das Alkali zuschreiben zu sollen.

Reduktion des Nitrosoacetophenonanilids.

Durch die schönen Untersuchungen E. Fischer's über die Hydrazinverbindungen weiss man, dass die Reduktion der Nitrosokörper je nach dem in Anwendung kommenden Reduktions- und Lösungsmittel, je nach den innegehaltenen Temperaturverhältnissen, zu durchaus verschiedenen Basen führt. Denn während die besonders zur Reduktion der Nitrokörper gebräuchliche Roussin'sche Methode²⁾ mit Zinn und Salzsäure die Rückbildung des entsprechenden Amins veranlasst, erzeugen Natriumamalgam und Wasser oder Alkohol, oder Zinkstaub und Essigsäure vorwiegend Hydrazine.

Bei dem Nitrosoacetophenonanilid war die Anwendung der Roussin'schen Methode in der Form von vornherein ausgeschlossen, weil dasselbe, wie erwähnt, durch Salzsäure zersetzt wird. Es wurde deshalb nach den etwas modificirten Limpricht'schen Angaben³⁾ verfahren, d. h. die alkoholische Lösung des Acetophenonanilids wurde mit einem geringen Ueberschusse einer salzsauren Zinnchlorürlösung versetzt, entsprechend der Gleichung



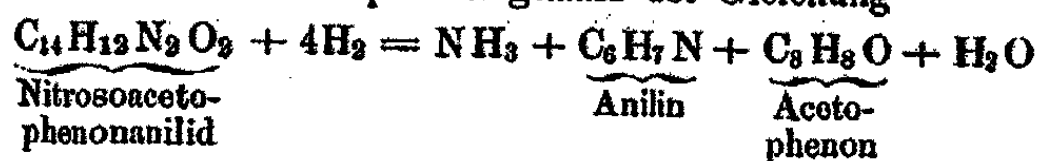
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 90.

²⁾ Jahresberichte d. Chemie 1861, 637.

³⁾ Diese Berichte XI, 35.

Nach einiger Zeit wurde mit Wasser verdünnt, von einer geringen Trübung abfiltrirt und, da immer wieder eine Trübung eintrat, einige Stunden stehen gelassen. Es hatten sich Krystalle ausgeschieden, welche alle Eigenschaften des Acetophenonanilids zeigten; da ferner sich in der Lösung nach dem Uebersättigen mit Natronlauge Ammoniak in üblicher Weise erkennen liess, so konnte nicht daran gezweifelt werden, dass bei der Reduktion des Nitrosoacetophenonanilids nach dieser Methode einfach ein Ersatz des Nitrosyls durch Wasserstoff stattgefunden hatte.

Auch die beiden anderen Methoden haben mich kein Hydrazin des Acetophenonanilids auffinden lassen. Entweder wurde das Anilid regenerirt, oder die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs äusserte sich in einer Spaltung des ganzen Moleküls, als deren Produkte Ammoniak, Anilin und Acetophenon gemäss der Gleichung



austraten und nachgewiesen wurden.

b) *Acetophenonanilid und salpetrige Säure in Gegenwart von Eisessig.*



Die Methode, mittelst welcher O. Fischer das Nitrosoacetanilid u. s. w. erhielt, hat, auf das Acetophenonanilid angewendet, zu einer von der eben beschriebenen durchaus verschiedenen Verbindung geführt. Leitet man einen mässigen Strom von salpetriger Säure in durch Eis gut gekühlten und Acetophenonanilid suspendirt enthaltenden Eisessig bis zur Grünfärbung des letzteren, und lässt man nun die grüngefärbte, vollständig klare Lösung bei gewöhnlicher Temperatur noch einige Zeit stehen, so scheiden sich Blättchen ab, welche, auf dem Filter gesammelt, durch Auswaschen mit verdünnter Essigsäure und mit Wasser vom Eisessig gänzlich befreit, und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurden.

In diesem Zustande der Reinheit erschien die Substanz in Form farbloser, rechteckiger, glänzender Blättchen.

Dieselben sind in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Alkohol, selbst in siedendem, aber leicht löslich in Aether. Ihr Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da sie sich zwischen 135 und 145° C. total zersetzten. In alkoholischer Kalilauge lösten sie sich unter Gasentwicklung mit rother Farbe; von Salzsäure wurden sie gleichfalls zersetzt.

Im Exsiccator getrocknet ergab die Verbindung diejenige procentale Zusammensetzung, welche die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ verlangt.

Elementaranalyse:

- I. 0.282 g ergaben 0.6145 g CO_2 entsprechend 59.07 pCt. C und 0.09975 g H_2O entsprechend 3.93 pCt. H.
 II. 0.313 g ergaben bei 12°C . und 766 mm, 38.7 ccm entsprechend 14.79 pCt. N.

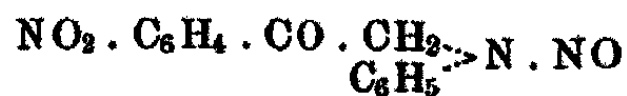
	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	pCt.
C ₁₁	168	58.95	59.07	—	
H ₁₁	11	3.86	3.93	—	„
N ₃	42	14.74	—	14.79	„
O ₄	64	22.45	—	—	„
	285	100.00.			

Vergleicht man diese Formel mit derjenigen des Acetophenonanilids $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$, so findet man, dass beide um die Bestandtheile des Stickstofftrioxyds vermindert um ein Molekül Wasserstoff von einander differiren, so dass demnach die Bildung des Körpers durch die Gleichung

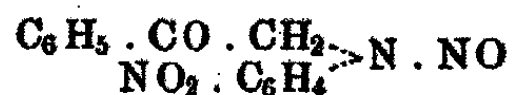


wiedergegeben werden kann.

Die Definition dieser Verbindung bot in dem Augenblicke keine Schwierigkeiten mehr, als durch die Liebermann'sche Reaktion erkannt worden war, dass eine Nitrosoverbindung vorliege. Der Rest $\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3 - \text{NO}$ konnte dann nur eine Nitrogruppe sein, und es war nunmehr die Frage zu entscheiden, in welches der beiden Phenyle des Acetophenonanilids dieselbe substituierend eingetreten war, ob in dasjenige des Benzoylradicals, oder in dasjenige des Anilids, ob dem Körper also die Strukturformel



oder



zukommt.

Zunächst habe ich die Anwesenheit der Nitrosogruppe, welche die Liebermann'sche Reaktion schon unzweideutig anzeigte, noch dadurch bewiesen, dass ich die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ in die um $\text{NO} - \text{H}$ ärmere $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ verwandelte und letztere wiederum in erstere mittelst salpetriger Säure überführte.



Kocht man die alkoholische Lösung des Nitrosoacetophenonnitrilanilids unter Zugabe einiger Tropfen concentrirter Salzsäure kurze Zeit am Rückflusskühler, so scheiden sich alsbald, noch während des

Siedens, verfilzte, goldgelbe Nadeln aus. Ueberraschend gestaltet sich das Experiment, wenn man das Nitrosoacetophenonnitranilid in Alkohol nur suspendirt und unter Zugabe von concentrirter Salzsäure erwärmt. Man sieht alsdann unter Gasentwicklung die gelben Nadeln aus den farblosen Blättchen, die immer mehr verschwinden, gleichsam herauswachsen.

Die Reaktion vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



Zur Reinigung wurde das Acetophenonnitranilid, da es sich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln als fast unlöslich erwies, aus Eisessig umkrystallisirt, und so in Form langer, glänzender, goldgelber, bei 167° C. schmelzender Nadeln erhalten.

Elementaranalyse:

0.31325 g ergaben 0.75575 g CO₂ entsprechend 65.79 pCt. C und 0.138 g H₂O entsprechend 4.89 pCt. H.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₄	168	65.62	65.79 pCt.
H ₁₂	12	4.69	4.89 »
N ₂	28	10.94	— »
O ₃	48	18.75	— »
	256	100.00.	

Umwandlung des Acetophenonnitranilids in Nitrosoacetophenonnitranilid.

Das Aethophenonnitranilid geht unter dem Einflusse der salpetrigen Säure wieder in das Nitrosoacetophenonnitranilid über. Um diese Reaktion auszuführen, braucht man dasselbe nur in Eisessig von 0° C. zu suspendiren und salpetrige Säure einzuleiten. Alsbald erfolgt eine reichliche Ausscheidung farbloser, rechteckiger Blättchen, welche das Nitrosoacetophenonnitranilid in quantitativer Ausbeute und chemischer Reinheit darstellen.

Auf dem Filter gesammelt und mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen, ergaben sie nach dem Trocknen im Exsiccator folgenden Werth bei der

Stickstoffbestimmung:

0.107 g ergaben bei 12° C. und 755 mm, 13.5 ccm entsprechend 14.87 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₄ H ₁₁ O ₃	243	85.26	— pCt.
N ₃	42	14.74	14.87 »
	285	100.00.	

Oxydation des Acetophenonnitranilids.

Das Acetophenonnitranilid wurde mit einer fünfprocentigen wässrigen Chromsäurelösung mehrere Stunden erhitzt. Hierauf wurde filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess beim Verdunsten farblose Krystalle, welche sich in verdünntem Ammoniak leicht lösten, nach dem Filtriren von einer geringen Verunreinigung, mit Salzsäure wieder gefällt, und aus Aether umkrystallisirt wurden. Dieselben stellten farblose, bei 120° C. schmelzende, sublimirbare, zackige Blättchen dar, welche ausserdem noch durch die zum Husten reizende Wirkung ihres Dampfes und durch den röthlichen Niederschlag, welchen die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes mit Eisenchlorid zeigte, als Benzoëssäure erkannt wurden.

Reduktion des Acetophenonnitranilids.

Wird das Acetophenonnitranilid in Eisessig suspendirt und allmählich mit Zinkstaub versetzt, so tritt zunächst eine prächtige Fuchsinfarbe auf, die einem blassen Gelb dann Platz macht. Nach dem Abfiltriren vom Zink erhält man eine klare Lösung. Dieselbe wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten desselben hinterblieben ein gelbes Oel, welches sich als Acetophenon erwies, und farblose Krystalle einer Base.

Dieselbe erhält man in besserer Ausbeute und frei von Acetophenon, wenn man die Reduktion mittelst Zinn und heisser concentrirter Salzsäure ausführt.

Wenn das Nitroprodukt verschwunden ist, so verdünnt man die vom überschüssigen Zinn abfiltrirte Lösung mit Wasser und kocht so lange, als der Geruch nach Acetophenon noch wahrnehmbar ist. Hierauf übersättigt man mit Natronlauge und extrahirt mit Aether, welcher beim Verdunsten die Base in Form schwach rosa gefärbter Schuppehen vom Schmelzpunkt 140° C. hinterlässt.

Dieser Schmelzpunkt stimmt mit demjenigen des Hofmann'schen Paraphenylendiamins¹⁾ überein.

Die Rothfärbung, welche die Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid zeigte, das Auftreten von Chinon beim Kochen, die Bildung des Krause'schen Chinondichlordiimids²⁾, auf Zusatz von Chlorkalksolution, und die Bildung des blauen Farbstoffs auf Zugabe einer alkalischen Phenollösung, eine Reaktion, welche für alle Chinonchlorimide charakteristisch ist³⁾, beseitigen jeden Zweifel an der Identität der Base mit dem Paraphenylendiamin.

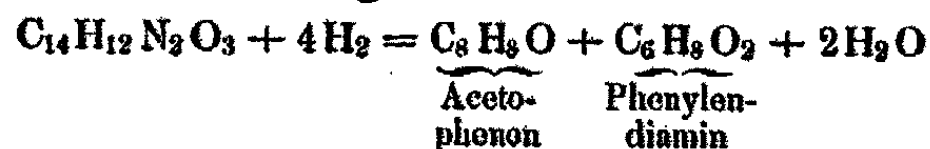
¹⁾ Jahresberichte d. Chemie 1863, 422.

²⁾ Diese Berichte XII, 47.

³⁾ Vergl. R. Hirsch, diese Berichte XIII, 1909. Die von Hirsch vermuthete Strukturformel $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdots \text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$ für den blauen, nicht isolir-

Constitution des Acetophenonnitrilanilids und Nitrosoacetophenonnitrilanilids.

Aus dem Umstande, dass das Acetophenonnitrilanilid bei der Oxydation Benzoesäure und bei der Reduktion Acetophenon und Phenylendiamin gemäss der Gleichung

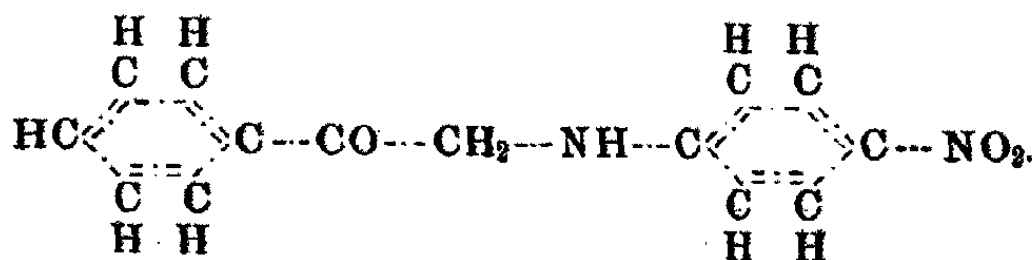


liefert, geht hervor, dass es, wie der Name schon besagt, die Nitrogruppe im Anilidrest enthält, und aus der Thatsache, dass dieses Phenylendiamin ein Paraphenylendiamin ist, folgt, dass die Nitrogruppe zum Imidstickstoff in Parastellung sich befindet.

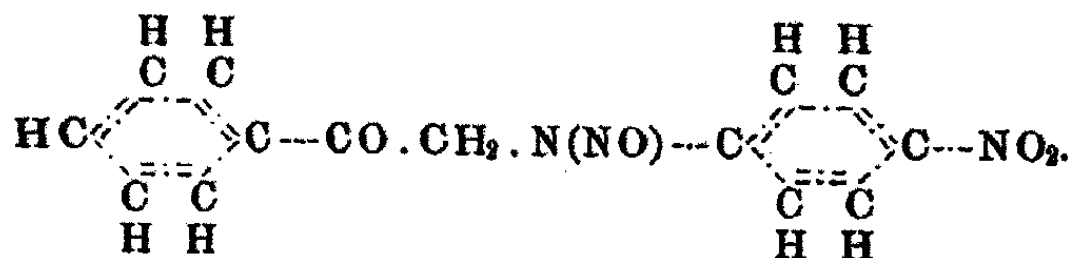
Mit der Erkenntniss des Acetophenonnitrilanilids als eines Acetophenonparanitrilanilids ist aber zugleich auch die Constitution des Körpers $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ aufgeklärt. Er ist Nitrosoacetophenonparanitrilanilid.

Folgende beiden Schemata gestatten einen klaren Einblick in die atomistischen Verhältnisse beider Verbindungen.

Acetophenonparanitrilanilid, (Benzoylmethylparanitrilanilin).



Nitrosoacetophenonparanitrilanilid, (Benzoylmethylparanitrilanilinnitrosamin).



baren Farbstoff aus Chinonchlorimid und Phenolnatrium ist mir für den aus Dibromchinonchlorimid entstehenden, schön krystallisirten, welcher die Con-

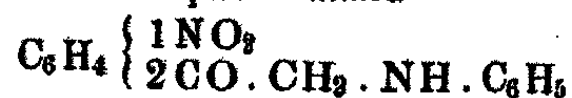
stitution $\text{O} \begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{Br} \end{array} \text{ONa}$ besitzt, zu beweisen gelungen. Ich werde

über denselben im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen über Farbstoffe demnächst berichten.

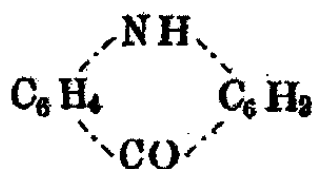
Einwirkung der Salpetersäure.

A. Baeyer hat durch seine ausgedehnten Untersuchungen über die Gruppe des Indigblau und verwandte Körper nachgewiesen, dass ausschliesslich Orthonitroverbindungen zu Gliedern dieser Gruppe führen, indem sie bei der Reduktion eine neue Form der Condensation zeigen, welche zum Theil als innere Anhydridbildung bezeichnet wird.

Von diesem Gesichtspunkte aus war es von Interesse, die Wirkung der Salpetersäure auf das Acetophenonanilid zu studiren. Dem gelang es, ein Orthonitroacetophenonanilid



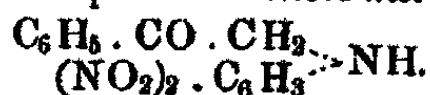
zu erhalten, so konnte man an die Möglichkeit der Existenz eines Isooxindols



denken.

Der Versuch hat jedoch zu einem ganz anderen Resultat geführt.

Acetophenondinitranilid,



Wird eine Lösung von Acetophenonanilid in Eisessig allmählich und bei gewöhnlicher Temperatur mit dem gleichen Volumen rother rauchender Salpetersäure versetzt, so tritt eine lebhaft, durch starke Erwärmung sich bemerklich machende Reaktion ein, und beim Abkühlen fallen alsbald gelbe Krystalle aus, deren Menge durch Wasserzusatz vermehrt wird.

Dieselben zeigten eine ausserordentliche Schwerlöslichkeit gegenüber allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und wurden aus siedendem Eisessig im Zustande der Reinheit erhalten. Sie stellten goldgelbe Prismen vom Schmelzpunkte 171—172° C. dar.

Elementaranalyse:

- I. 0.32925 g ergaben 0.675 g CO₂ entsprechend 55.91 pCt. C und 0.12 g H₂O entsprechend 4.04 pCt. H.
 II. 0.13475 g ergaben bei 20° C. und 752 mm, 16.4 ccm entsprechend 14.09 pCt. N.

	Berechnet	Gefunden		
C ₁₄	168	55.82	55.91	— pCt.
H ₁₁	11	3.65	4.04	— „
N ₃	42	13.95	—	14.09 „
O ₅	80	26.58	—	— „
	301	100.00.		

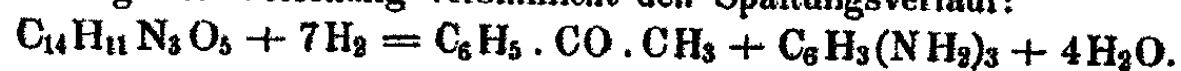
Eine Vergleichung der Formel dieses Körpers mit derjenigen des Acetophenonnitrilanilids lässt ihn unter Berücksichtigung seiner Unfähigkeit, die Liebermann'sche Reaktion einzugehen, als ein zweifach nitrirtes Acetophenonanilid erscheinen. Es war zu untersuchen, welche Stellung die beiden Nitrogruppen im Molekül einnehmen.

Die Oxydations- und Reduktionsversuche haben darüber Klarheit verschafft.

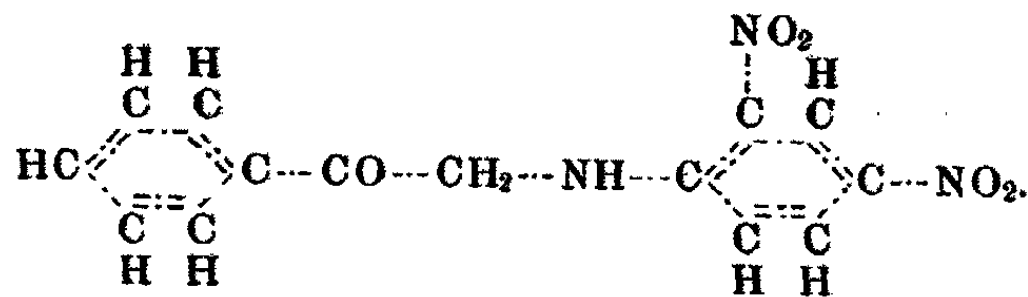
Oxydation. Die Oxydation, in derselben Weise wie beim Acetophenonnitrilanilid beschrieben, ausgeführt, ergab als Resultat Benzoesäure.

Reduktion. Die auf zweierlei Weise wie ebendasselbst bewirkte Reduktion lieferte ein aromatisch riechendes Oel, nämlich Acetophenon, und eine ausserordentlich unbeständige Base, die eben deshalb nicht isolirt werden konnte, die aber ihren Reaktionen nach identisch ist mit dem Triamidobenzol, welches O. N. Witt¹⁾ bei der Reduktion des Chrysoïdins erhielt.

Folgende Gleichung versinnlicht den Spaltungsverlauf:



Es unterliegt somit keinem Zweifel mehr, dass der Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$ ein Acetophenondinitranilid (Benzoylmethyldinitranilin) ist, und in Folge des Umstandes, dass das Witt'sche Triamidobenzol die Amidgruppen in der Stellung 1.2.4 enthält, erscheint für das Acetophenondinitranilid folgende Strukturformel sehr wahrscheinlich:



Alle Bemühungen, eine Nitrosoverbindung darzustellen, blieben erfolglos.

468. Richard Möhlau: Ueber Diphenyldiisindol.

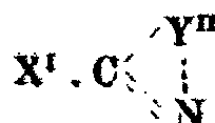
(Eingegangen am 18. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon früher habe ich auf die Gleichartigkeit hingewiesen, welche im Allgemeinen in der Wirkungsweise des Bromacetophenons auf das Ammoniak und das Anilin zu erwarten war. Dass dieselbe jedoch keine durchgreifende sein würde, lehrte schon die einfache Ueberlegung,

¹⁾ Diese Berichte X, 658.

dass das Ammoniak drei substituierbare Wasserstoffatome besitzt, während das Anilin deren nur noch zwei hat.

Ein nach dem Schema $X^I \cdot CO \cdot Y^{II} \cdot NH_2$ zusammengesetzter Körper, wie das (hypothetische) Acetophenonamid und das Benzoanilin, liess allerdings die Möglichkeit eines Condensationsvorganges voraussehen, dessen Resultat eine nach dem Schema



constituirte Verbindung war. In Verfolgung dieses Calcüls gelangte bekanntlich O. Doebner von seinem Benzoanilin zum Benzophenyl-nitril. Die Bildung des Staedel'schen Isoindols, welches mit letzterer Substanz eine Körpergruppe vertritt, die O. Wallach¹⁾ im Jahre 1877 prognosticirte und mit dem Namen Metanitrile belegt hat, kann analog interpretirt werden.

Aber mit einer gewissen Berechtigung zu vermuthen, in welcher Weise sich ein Körper vom Schema



wie das Acetophenonanilid, condensiren würde, dafür fehlte thatsächlich jedes Analogon, wenn auch dem theoretischen Blicke sich manche Aussichten eröffneten.

Einzig und allein das Experiment konnte hier entscheiden.

Bei der Darstellung des Acetophenonanilids machte ich, als ich einmal statt 5 g 20 g Bromacetophenon und die entsprechende Quantität Anilin in Arbeit nahm, die sehr unliebsame Beobachtung, dass sich die Masse stark und unter Entwicklung von Wasserdämpfen erhitzte, und aus dem rothbraunen Produkt kein Acetophenonanilid mehr gewonnen werden konnte. Offenbar war eine andere Reaktion vor sich gegangen, und ich zögerte nicht, zu versuchen, was entstehen würde, wenn man das Bromacetophenon in siedendes Anilin eintrug.

In der That waren damit die Bedingungen zur Erzielung einer neuen und interessanten Verbindung erfüllt.

Beim Versetzen von 20 g siedenden Anilins mit 10 g Bromacetophenon in kleinen Portionen fand jedesmal eine lebhafte Reaktion statt, die sich durch ein zischendes Geräusch und gleichzeitige Entwicklung von Wasserdämpfen äusserte.

Schon ehe alles Bromacetophenon eingetragen war, schieden sich blättrige Krystalle von bromwasserstoffsauerm Anilin ab, und nach dem Erkalten war das überschüssige Anilin mit diesen Krystallen durchsetzt. Zur Gewinnung des in ersterem gelösten neuen Körpers wurde nun einfach in der Weise verfahren, dass man das Anilin durch verdünnte Salzsäure in Lösung brachte, wobei die Verbindung als

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 120.

unlöslich zurückblieb. Sie wurde auf dem Filter gesammelt, mit Wasser völlig vom Anilinsalz befreit und getrocknet. In diesem Zustande erschien sie als eine hellgelb gefärbte krystallinische Masse, welche sich in Alkohol und Aether gänzlich löste, aber auch selbst durch vielfaches Umkrystallisiren aus diesen Mitteln nicht absolut analysenrein erhalten wurde. Stets haftete den Krystallen eine gelbe Farbe an, die augenscheinlich geringen Beimengungen eines anderen Körpers zuzuschreiben war.

Die Destillation der Substanz führte endlich zu einer Reinigungsmethode.

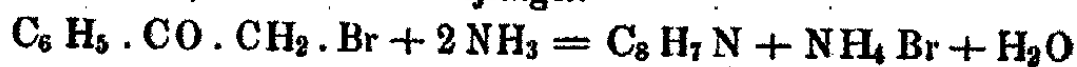
Es ist zweckmässig, diese Destillation in mit freier Flamme erhitzten kleinen Glasretorten und in luftverdünntem Raume vorzunehmen. Da der Siedepunkt der Substanz bei normalem Druck über 360° C. liegt, so condensiren sich die Dämpfe schon im obern Theile der Retorte zu einer gelben Flüssigkeit, die im Halse strahlig krystallisirt.

Aus 10g Bromacetophenon gewinnt man, in dieser Weise operirend, durchschnittlich 8g des Körpers, d. i. eine Ausbeute von 80 pCt.

Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhielt ich das Produkt nunmehr im Zustande vollkommener Reinheit in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 181° C.

Das Auftreten von bromwasserstoffsauerm Anilin, verbunden mit der Entwicklung von Wasserdämpfen bei seiner Bildung, machte es wahrscheinlich, dass letztere sich durch die Gleichung $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Br + 2C_6H_5 \cdot NH_2 = C_{14}H_{11}N + C_6H_5 \cdot NH_2Br + H_2O$ ausdrücken liess.

Man sieht, dieselbe ist derjenigen



vollkommen analog, welche die Entstehung des Isoindols aus Bromacetophenon und Ammoniak versinnlicht.

In der That schien die Analyse diese Auffassung durchaus zu bestätigen, indem sie die von der Formel $C_{14}H_{11}N$ angezeigten Procentzahlen ergab¹⁾.

Ein Körper dieser Zusammensetzung konnte durch eine intramolekulare Wasserabspaltung aus dem Acetophenonanilid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ entstanden sein.



Und zwar konnte diese in doppelter Weise stattgefunden haben.

Nämlich einerseits dadurch, dass sich der Sauerstoff des Carbonyls mit den beiden Wasserstoffen des Methylens vereinigte und ablöste.

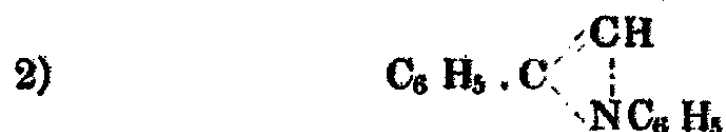
¹⁾ Diese Berichte XIV, 174. Die Verbrennung dieser Substanz und der nachstehend beschriebenen Verbindungen wurde wegen deren Schwerverbrennlichkeit mittelst Bleichromat ausgeführt und im Sauerstoffstrom beendigt.

Es würde sich die Constitution der Verbindung alsdann in der Formel



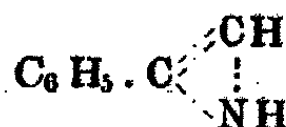
wiederspiegeln.

Andererseits konnte sich der Sauerstoff des Carbonyls mit einem Wasserstoff des Methylens und dem Imidwasserstoff des Anilids zu Wasser verbunden haben, um einen Körper von der Constitution



hervorzubringen.

Eine in dieser Weise zusammengesetzte Verbindung war als ein dem Staedel'schen Isoindol isomeres Isoindol



zu betrachten, in welchem das Radical Phenyl den Wasserstoff der Imidgruppe ersetzte, und sie war demnach als Phenylisoindol anzusprechen, wie ich in meiner ersten Publication über diesen Gegenstand schon ausführte.

Für diese Anschauung spricht ihre Beständigkeit gegen glühenden Aetzkalk und bis zu einem gewissen Grade auch gegen schmelzendes Aetzkali.

Aber weder mit Formel 1) noch mit Formel 2) ist die Unmöglichkeit in Einklang zu bringen, die dreifache, resp. doppelte Kettung der beiden Kohlenstoffatome zu sprengen, sei es durch nascenten Wasserstoff, wie derselbe mittelst Natriumamalgam in alkoholischer und mittelst Zinkstaub in essigsaurer Lösung entwickelt wird, sei es durch Erhitzen der Substanz im geschlossenen Rohre mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor mehrere Stunden hindurch auf 200° C., sei es durch Anlagern von Brom oder Bromwasserstoffsäure. Die Bestimmung der Dampfdichte sollte für diese sonderbaren Verhältnisse eine sehr einfache Erklärung geben.

Die Molekulargrösse des Körpers (C₁₄H₁₁N)_x.

Angesichts des hohen Siedepunktes der in Rede stehenden Verbindung waren alle diejenigen Methoden der Volumgewichtsbestimmung ausgeschlossen, welche nicht die Anwendung einer hohen Vergasungstemperatur gestatteten.

Ein Versuch, die Molekulargrösse nach der von J. W. Brühl modificirten Hofmann'schen Methode festzustellen, ergab ein durchaus negatives Resultat. Die Substanz blieb bei der Temperatur des siedenden Anilins zum grössten Theil unvergast. Aber auch die V. Meyer'schen Methoden konnten keine zweckentsprechende Berücksichtigung finden,

da ich die Beobachtung machte, dass sich die Verbindung, wenn sie bei gewöhnlichem Druck destillirt wird, stets etwas zersetzt. Indessen belehrte mich ein aus diesem Grunde allerdings von Misserfolg begleiteter Versuch, den ich nach der sogenannten Luftverdrängungsmethode ausführte, indem ich als Vergasungsmittel den Dampf des siedenden Schwefels benutzte, dass dessen Temperatur hoch genug ist, um eine vollständige Verdampfung herbeizuführen.

Ich überzeugte mich bald, dass die Temperatur des siedenden Schwefels und Verminderung des Druckes die Bedingungen sind, welche erfüllt werden müssen, um eine normal verlaufende Dampfdichtebestimmung des Körpers zu ermöglichen. Eine diesen Anforderungen genügende Methode besitzen wir in dem von Habermann¹⁾ modificirten Dumas'schen Verfahren, welches von Sommaruga²⁾ für hochsiedende Substanzen noch weiter ausgebildet hat.

Da die Anordnung des von mir benutzten Apparates im wesentlichen diejenige war, welche Habermann und von Sommaruga beschreiben, so mag für diesen speciellen Fall nur Folgendes erwähnt werden.

Der Glasballon besass eine Capacität von circa 100 ccm und eine Wandstärke von 0.5 mm. Die Rohrfortsetzung wurde nach dem Einbringen der Substanz bis auf etwa 1.5 mm ausgezogen. Die Evacuation geschah mittelst einer Wasserstrahlpumpe, die Erhitzung des hessischen Tiegels durch einen grossen Neunbrenner. Kurz bevor alle Substanz verdampft war, wurde die Manometerquecksilbersäule gemessen. Das Abschmelzen wurde mittelst einer kleinen LÖthrohrgasflamme bewirkt. Noch ist zu bemerken, dass die in den Theil hinter der Verengung überdestillirende Substanz durch Annähern einer Flamme flüssig erhalten wurde, dass es ferner zweckmässig war, nicht zu viel Substanz (nicht mehr als 0.1 g) zu verwenden, möglichst schnell zu vergasen und den Ballon nicht länger als nothwendig im Schwefeldampf zu belassen. Die Erfüllung dieser Bedingungen, welche durch einige Uebung sich leicht erreichen liess, sicherte ein gutes Gelingen.

Bei dem Herausnehmen des Ballons aus dem Tiegel nach dem Abschmelzen war noch alle Substanz darin in Dampfform. Im nächsten Augenblick bedeckte sich die untere Hälfte der inneren Wandung mit den farblosen Krystallen. Das Abbrechen der Spitze wurde unter 40° C. warmem, vorher ausgekochtem, destillirtem Wasser vorgenommen und der bis auf eine sehr kleine Luftblase (deren Volumen vernachlässigt werden konnte) sich füllende Ballon in diesem Wasser so lange gelassen, bis dasselbe die Temperatur des Wagezimmers zeigte. Die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 341.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 302.

Temperatur des siedenden Schwefels habe ich der von Weinhold¹⁾ berechneten Tabelle entnommen.

Dampfdichte.

Angewandte Menge Substanz	0.1 g
Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons	12.4370 g
Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons	12.3730 g
Gewicht des mit Wasser gefüllten Ballons	114.3395 g
Temperatur des Schwefeldampfes	447.64° C.
Manometerquecksilbersäule	687 mm
Temperatur des Wageraums	22° C.
Barometerstand während des Versuches	751 mm
Barometerstand beim Wägen des Ballons mit Dampf	748 mm
Dichte der Luft	0.001178

Berechnet $C_{28}H_{22}N_2$	Gefunden
p 13.36	13.33 pCt.

Die Molekulargrösse ist demnach $C_{28}H_{22}N_2$ und nicht $C_{14}H_{11}N$. Dieser Umstand mag auch in dem Namen Diphenyldiisindol seinen Ausdruck finden.

Ueberführung des Acetophenonanilids in Diphenyldiisindol.

Oben wurde der Möglichkeit gedacht, dass der Körper $C_{14}H_{11}N$ durch intramolekulare Wasserabspaltung aus dem Acetophenonanilid entstanden sei. Nach der jetzt gewonnenen Anschauung mussten sich in diesem Falle zwei Moleküle Acetophenonanilid zu einem Molekül Diphenyldiisindol condensiren.



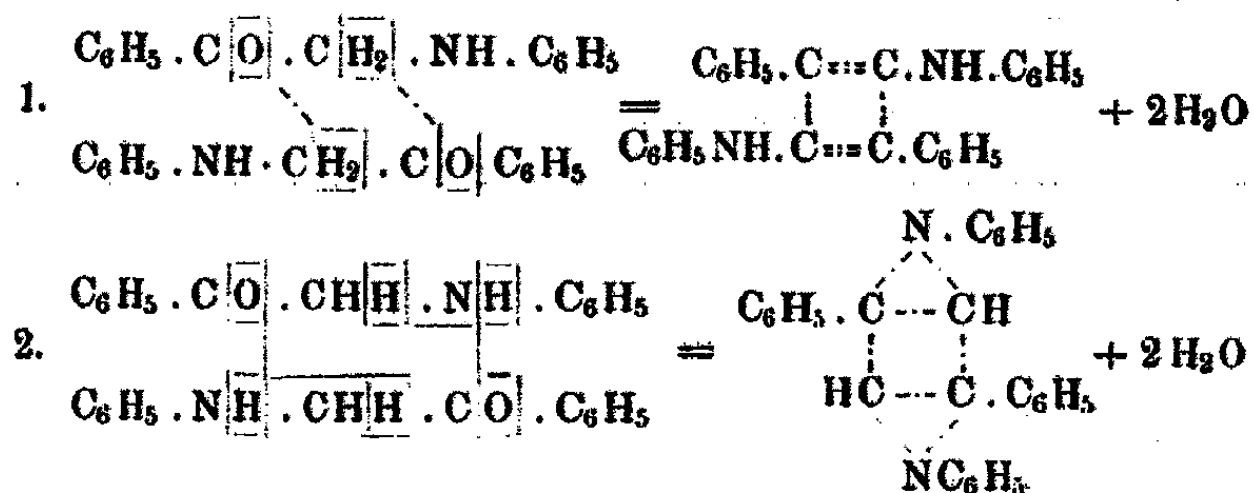
Dieser Gedanke hat durch das Experiment seine vollständige Bestätigung gefunden.

Die Condensation nimmt den glatteiten Verlauf, wenn man 1 Theil Acetophenonanilid allmählich in 1 Theil siedenden Anilins einträgt, und im übrigen wie früher angegeben wurde, verfährt. Das Produkt ist in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnenes Diphenyldiisindol.

Constitution des Diphenyldiisindols.

Ueberlegt man, in welcher Weise zwei Moleküle Acetophenonanilid unter Bildung eines Körpers $C_{28}H_{22}N_2$ zweimal die Elemente des Wassers verlieren können, so eröffnen sich alsbald zwei Aussichten, die in den beiden nachstehenden Schematen wiedergegeben sind.

¹⁾ Pogg. Ann. 149, 231.



Die Erfolglosigkeit der Bemühungen, die mehrfache Kohlenstoffbindung zu lösen, und die Beständigkeit der Substanz sprechen offenbar für die zweite Formel.

Dann aber ist das Diphenyldiisindol der erste Repräsentant einer neuen Gruppe stickstoffhaltiger Körper, in welchen der Stickstoff mit seinen drei Affinitäten an drei verschiedene Kohlenstoffsphären gekettet ist, zugleich der erste Repräsentant der Paranitriole, deren Existenzfähigkeit O. Wallach¹⁾ vorhersagte.

Die folgenden Versuche sind in der Absicht angestellt worden, für diese Auffassung weitere Belege beizubringen.

Das Diphenyldiisindol und seine Derivate.

Das Diphenyldiisindol stellt, aus Schwefelkohlenstoff krystallisiert, in dem es am schwierigsten löslich ist, farblose, glänzende Schüppchen dar, welche bei 181° C. schmelzen, aber schon unter dieser Temperatur theilweise sublimiren. Es siedet über 360° C. und ist bei einem Druck von 64 mm Quecksilbersäule unzersetzt destillirbar. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Eisessig und unlöslich in Wasser. Von ganz concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure wird es in der Siedehitze aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser aber wieder abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte schon. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich Flocken der unveränderten Substanz ab.

Das Diphenyldiisindol hat den Charakter einer tertiären Base und zeigt in seinem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Dimethylanilin. So beobachtet man beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und Chlorzink das Auftreten eines blaugrünen, beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit derjenigen von Chinonchlorimiden die Bildung violetter Farbstoffe, und beim Erwärmen der angesäuerten alkoholischen Lösung mit Diazokörpern die Bildung von Azofarbstoffen. Das Produkt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 119.

der Oxydation mittelst Chromsäure in heisser eisessigsaurer Lösung ist Benzoesäure.

Diphenyldiisindolpikrat, $C_{38}H_{32}N_2 + 2C_6H_2(NO_2)_3(OH)$.

Dasselbe krystallisirt aus einer heissen alkoholischen Lösung von 1 Theil (1 Mol.) Diphenyldiisindol und 1.2 Theilen (2 Mol.) Pikrinsäure in Form mennigrother Prismen vom Schmelzpunkt $127^\circ C$. Dieselben sind in Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht löslich und werden durch Wasser in ihre Componenten gespalten.

Elementaranalyse.

0.173 g ergaben 0.359 g CO_2 entsprechend 56.59 pCt. C und
0.058 g H_2O entsprechend 3.72 pCt. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{40}	480	56.87	56.59 pCt.
H_{28}	28	3.32	3.72 »
N_8	112	13.27	—
O_{14}	224	26.54	—
	844	100.00.	

Nitrosoderivat des Diphenyldiisindols $C_{38}H_{30}N_2(NO)_2$.

Die Aehnlichkeit, welche das Diphenyldiisindol bis zu einem gewissen, durch seine eigenthümliche Constitution begrenzten Grade mit dem Dimethylanilin in seinem ganzen Verhalten zur Schau trägt, tritt in den folgenden Reaktionen ganz besonders deutlich hervor.

Werden 10 Theile (1 Mol.) in concentrirter Essigsäure gelösten Diphenyldiisindols allmählich mit 3.6 Theilen (1 Mol.) gepulverten Natriumnitrits versetzt, so scheiden sich alsbald gelbe, prismatische Kryställchen aus, welche durch grosse Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln charakterisirt sind.

Indessen gelang es, dieselben aus einem Gemisch von 1 Theil Anilin und 2 Theilen Eisessig umzukrystallisiren. So wurden sie in Form gelber, spitzer, rhombischer Blättchen gewonnen, welche bis $230^\circ C$. stabil waren, darüber erhitzt sich jedoch dunkler färbten und gegen $244^\circ C$. schmolzen.

Aus der Analyse geht hervor, dass dieselben die Zusammensetzung des Dinitrosodiphenyldiisindols besitzen.

Elementaranalyse:

I. 0.39 g ergaben 1.08 g CO_2 entsprechend 75.52 pCt. C und
0.1705 g H_2O entsprechend 4.86 pCt. H.

II. 0.239 g ergaben bei $18^\circ C$. und 759 mm, 25.5 ccm entsprechend
12.55 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₂₈	336	75.68	75.52	—
H ₂₀	20	4.50	4.06	—
N ₄	56	12.61	—	12.55
O ₂	32	7.21	—	—
	444	100.00		

Sehr charakteristisch ist dessen Verhalten gegen Mineralsäuren.

Salzsaures Dinitrosodiphenyldiisindol,
 $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2 \cdot (HCl)_2$.

Beim Uebergiessen mit concentrirter rauchender Salzsäure färbt sich die Verbindung prächtig mennig- bis zinnoberroth, ohne sich jedoch zu lösen. Es hat sich ein salzsaures Salz gebildet, welches prismatisch krystallisirt. Dasselbe ist an der Luft beständig, wird aber beim Erwärmen mit Wasser in Salzsäure und Dinitrosodiphenyldiisindol gespalten.

Nach dem Trocknen über Aetzkalk und Schwefelsäure im Exsikator wurde es analysirt.

Chlorbestimmung:

0.1282 g ergaben 0.0706 g AgCl entsprechend 14.01 pCt. HCl.

	Berechnet		Gefunden
$C_{28}H_{20}N_4O_2$	444	85.88	— pCt.
2 HCl	73	14.12	14.01 »
	517	100.00	

Salpetersaures Dinitrosodiphenyldiisindol,
 $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2 \cdot (HNO_3)_2$.

Dieses Salz entsteht wie das vorige, wenn die Nitrosoverbindung mit einer Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.18 übergossen wird. Gegen Wasser verhält es sich gleichfalls dem salzsauren Salze analog. Wird es mit dieser Salpetersäure erwärmt, so löst es sich auf; aber im nächsten Moment erfolgt eine Krystallisation von gelben gekrümmten Nadelchen, welche ein Mono- oder Dinitroprodukt repräsentiren dürften, ein Vorgang, welcher der Umwandlung des Nitrosodimethylanilinnitrates in Dinitrodimethylanilin¹⁾ entsprechen würde.

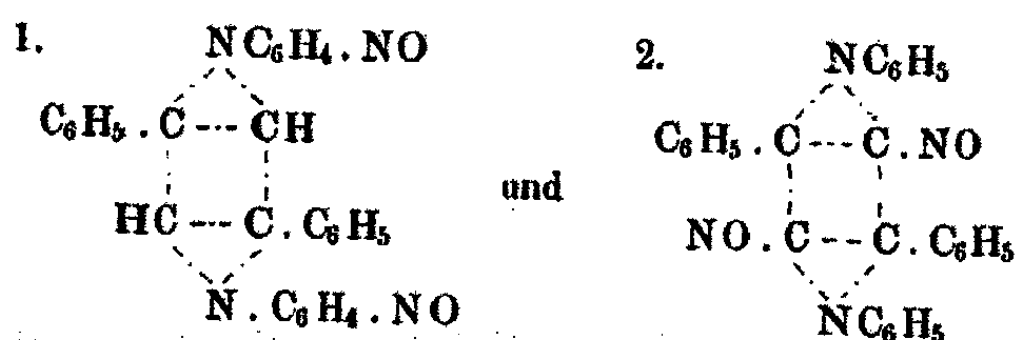
In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Nitrosoverbindung mit orangegelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich unverändert ab; gegenüber verdünnter Schwefelsäure zeigt sie dasselbe Verhalten wie gegen Salzsäure und Salpetersäure.

¹⁾ C. Schraube, diese Berichte VIII, 621.

Mit Kalilauge erwärmt, zersetzt sie sich.

Bei der Reduktion mit Zinn und concentrirter Salzsäure bildet sich eine Base, welche das Diamidodiphenyldiisoindol zu sein scheint.

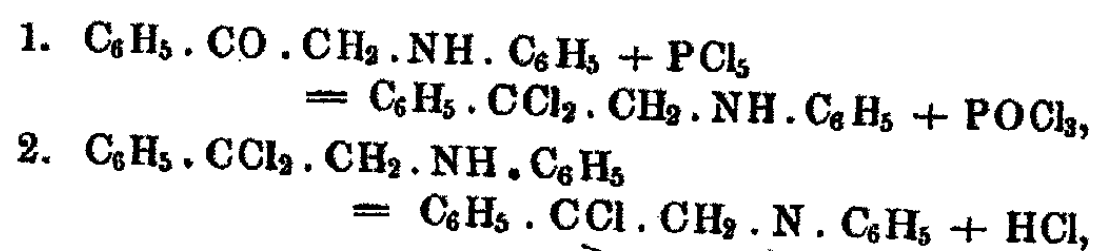
Hinsichtlich der Constitution des Nitrosokörpers kann man, da er auf keine Weise die Liebermann'sche Reaktion zeigt, im Zweifel darüber sein, welche von den beiden Formeln



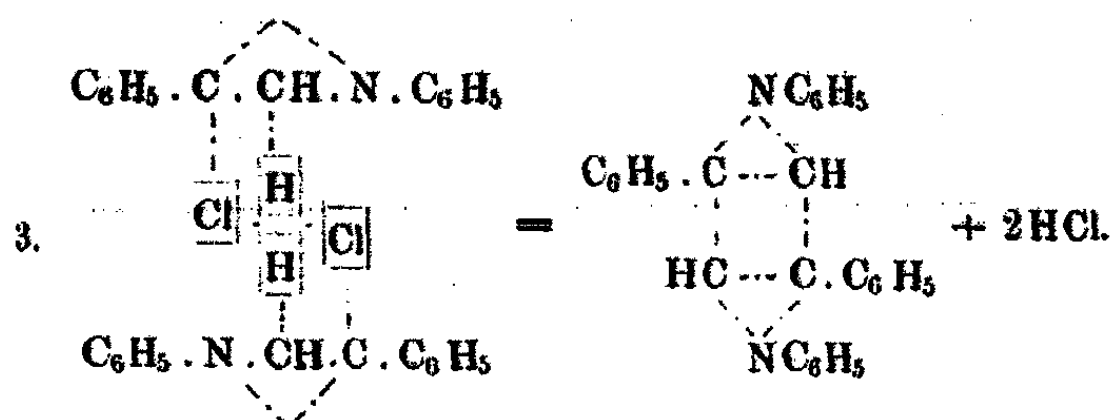
ihm zukommt. Im letzteren Falle würde das Dinitrosodiphenyldiisoindol zu derselben Gruppe von Nitrosoverbindungen gehören wie das Nitrosoindoxyl Baeyer's¹⁾; im ersteren würde es mit dem Nitrosodimethylanilin in Analogie zu stellen sein. Ich glaube nun, dass die eigenthümliche Constitution des Diphenyldiisoindols das Ausbleiben der Liebermann'schen Reaktion bei dem Nitrosoderivat, welche das Nitrosodimethylanilin bekanntlich sehr schön zeigt, wenn man es vorher mit Phenol erhitzt, einigermaassen erklärlich machen kann, und neige einstweilen auch deshalb mehr zur Formel 1, weil das Diphenyldiisoindol, wie das Dimethylanilin, zur Bildung von Azofarbstoffen Veranlassung giebt.

Es wurde somit der Nachweis dafür erbracht, dass das Acetophenonanilid unter gewissen Bedingungen eine eigenthümliche Condensation erleidet, als deren Produkt das Diphenyldiisoindol resultirt.

Die für letzteres wahrscheinlich gemachte Constitution lässt in ihm den ersten Vertreter einer neuen Körpergruppe, der Paranitrile, erkennen. Es muss indessen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, für diese Ansicht ein sichereres Fundament zu schaffen. In dieser Beziehung dürfte besonders die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Acetophenonanilid einiges Interesse beanspruchen; denn es steht zu erwarten, dass es gelingen wird, folgende Reaktionen zu verwirklichen:



¹⁾ Diese Berichte XV, 782.



Ein Vorversuch, welchen ich mit einem Rest noch vorhandenen Acetophenonanilids unternehmen konnte, hat mich in meinen Erwartungen bestärkt. Ich hoffe bald in der Lage zu sein, über Resultate berichten zu können, welche obige Betrachtungen verwirklicht zeigen.

Auch das Studium des Verhaltens des Bromacetophenons gegenüber anderen primären Aminen wird vermuthlich ein helleres Licht auf den Mechanismus der Anilinreaktion in ihrer zweiten Phase zu werfen, und weitere Glieder der Paranitrile zu Tage zu fördern, geeignet sein.

469. Richard Möhlau: Ueber Diphenyldiisindolasofarbstoffe.
(Eingegangen am 18. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1877 hat zuerst P. Griess¹⁾ zwei Glieder einer Gruppe von Azofarbstoffen beschrieben, welche einer von R. Meyer²⁾ angewendeten Nomenklatur gemäss als tertiäre Monamidoazokörper bezeichnet werden können.

Diese beiden Glieder sind das aus Dimethylanilin und Diazobenzolnitrat entstehende Dimethylamidobenzol



und die aus Dimethylanilin und Diazosulfanilsäure entstehende Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure



Der tertiär-basische Charakter, welchen das Diphenyldiisindol besitzt, liess mich hoffen, dass dasselbe, ebenso wie das Dimethylanilin, der Synthese neuer Azofarbstoffe zugänglich gemacht werden könnte.

Ich habe mich in dieser Erwartung nicht getäuscht.

Aus der grossen Zahl darstellbarer Azofarbstoffe sind drei ausgewählt worden, welche als Typen betrachtet werden mögen.

¹⁾ Diese Berichte X, 528.

²⁾ Bolley's Handb. d. chem. Techn. Bd. V, Lfg. 4, 728.

1. Tertiärer Amidoazokörper: Diphenyldiisindolazotribrombenzol, aus Diphenyldiisindol und salzsaurem Tribromdiazobenzol.

2. Phenolazokörper: Diphenyldiisindolazodibromphenol aus Diphenyldiisindol und freiem Paradiazodibromphenol.

3. Benzolsulfonsäureazokörper: Diphenyldiisindolazobenzolsulfonsäure aus Diphenyldiisindol und Diazosulfonsäure.

1. Diphenyldiisindolazotribrombenzol, $C_{40}H_{24}N_6Br_6$.

Wird eine alkoholische Lösung von 1 Theil Diphenyldiisindol mit 2 Theilen Tribromdiazobenzolchlorhydrat versetzt und nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure einige Zeit stehen gelassen oder gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, so bräunt sich die Flüssigkeit und es scheiden sich feine Nadelchen von gelbbrauner Farbe ab, welche sich aus Eisessig umkrystallisiren lassen, doch wie es scheint nicht ganz ohne Veränderung. Sie stellen das salzsaure Salz des Azokörpers dar von der Zusammensetzung $C_{40}H_{24}N_6Br_6 \cdot 2HCl$.

Elementaranalyse:

0.3703 g ergaben 0.58 g CO_2 entsprechend 42.71 pCt. und 0.0905 g H_2O entsprechend 2.71 pCt. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{40}	480	42.07	42.71 pCt.
H_{24}	26	2.28	2.71 „
N_6	84	7.36	— „
Br_6	480	42.07	— „
Cl_2	71	6.22	— „
	1141	100.00	

Dasselbe ist weder in Wasser noch in Alkohol löslich.

Durch Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung wird die Chlorwasserstoffsäure entfernt und es bleibt das Diphenyldiisindolazotribrombenzol ungelöst zurück.

Ich erhielt diese Verbindung gut krystallisirt dadurch, dass ich das salzsaure Salz in Anilin löste und dann Eisessig zugab. Hierauf wurde erwärmt und mit dem mehrfachen Volumen 50procentigen Alkohols versetzt.

Beim Erkalten schieden sich schöne, orangegelbe Prismen vom Schmelzpunkte $149-150^\circ C$. ab, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, leicht löslich sind.

Elementaranalyse:

I. 0.215 g ergaben 0.355 g CO_2 entsprechend 45.02 pCt. C und 0.4775 g H_2O entsprechend 2.47 pCt. H.

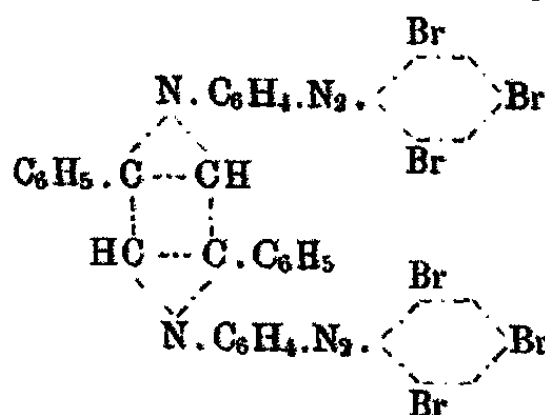
II. 0.303 g ergaben bei 12° und 754 mm 20 ccm entsprechend 7.88 pCt. N.

III. 0.2263 g ergaben 0.2373 g AgBr entsprechend 44.61 pCt. Br.

	Berechnet		Gefunden			
	I.	II.	I.	II.	III.	
C ₄₀	480	44.94	45.02	—	—	pCt.
H ₂₄	24	2.25	2.47	—	—	»
N ₆	84	7.87	—	7.88	—	»
Br ₄	480	44.94	—	—	44.61	»
	1068	100.00				

Die alkoholische Lösung absorbiert gleichmässig alle Strahlen vom Grün bis zum Violett einschliesslich.

Da das Tribromdiazobenzolchlorhydrat aus dem gewöhnlichen oder symmetrischen Tribromanilin erhalten worden war, so kommt der Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Constitution zu:



2. Diphenyldiisindolazodibromphenol, C₄₀H₂₆N₆Br₄O₂.

Diese Verbindung wird als salzsaures Salz gewonnen, wenn man eine alkoholische Lösung von 1 Theil Diphenyldiisindol mit 1.5 Theilen Paradiazodibromphenol versetzt und unter Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Die sich ausscheidenden braunen Nadelchen erscheinen nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig als kurze, metallisch glänzende, olivfarbene Prismen, welche das Licht mit gelbrother Farbe durchlassen. Sie sind in Wasser ebenfalls unlöslich. Werden sie in Wasser suspendirt und giebt man einige Tropfen Natronlauge zu, so nehmen sie eine gelbgrüne Farbe an, indem sich unter Salzsäureverlust der freie Phenolazofarbstoff bildet. Auf Zusatz von mehr Matronlauge geht derselbe mit gelbrother Farbe in Lösung.

Ich habe ihn im Zustande der Reinheit durch Lösen des salzsauren Salzes in Anilin, Versetzen dieser Lösung mit Eisessig, Füllen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen.

Elementaranalyse:

I. 0.3258 g ergaben 0.61 g CO_2 entsprechend 51.06 pCt. C und 0.0895 g H_2O entsprechend 3.04 pCt. H.

II. 0.137 g ergaben bei 19°C . und 761 mm, 10.5 ccm entsprechend 8.00 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C_{40}	480	50.96	51.06	—	
H_{28}	26	2.76	3.04	—	
N_6	84	8.91	—	8.90	
Br_4	320	33.97	—	—	
O_2	82	3.40	—	—	
	942	100.00			

Das Diphenyldiisindolazodibromphenol krystallisiert aus Alkohol in gelbgrünen Prismen, welche unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 198° schmelzen.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes färbt Wolle orange und Seide gelb.

Das Spektrum derselben zeigt eine bei der E-Linie beginnende vollkommene Absorption eines Theiles der grünen und aller blauen und violetten Strahlen.

Constitution des Diphenyldiisindolazodibromphenols.

Das zur Darstellung desselben verwendete Paradiazodibromphenol wurde durch Diaziren des salzsauren Dibromparamidophenols erhalten. Letzteres war das Reduktionsprodukt eines Dibromparanitrophenols, welches in fast theoretischer Ausbeute (90 pCt.) durch Eintragen von 1 Molekül Paranitrophenol in 2 Moleküle Brom erhalten wird.

Dieses Paradiazodibromphenol nun erwies sich als vollkommen identisch mit demjenigen Diazokörper, welchen C. Böhmer¹⁾ ebenfalls durch Diazirung eines salzsauren Amidodibromphenols dargestellt hat. Letzteres aber ist das Reduktionsprodukt des durch direkte Bromirung des Paradiazophenolchlorids gewonnenen Paradiazodibromphenols.

Es krystallisiert in braungelben Prismen, verpufft genau bei 145°C . und zeigt überhaupt die von C. Böhmer beschriebenen Eigenschaften. Bei der Verbrennung bildet sich eine sehr voluminöse, bromhaltige Kohle, weshalb die Analyse mit grosser Vorsicht ausgeführt werden muss.

¹⁾ J. f. pr. Ch. N. F. 24, 470.

Stickstoffbestimmung:

0.34 g ergaben bei 19° C. und 746 mm 30.8 ccm entsprechend 10.21 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden
C_6H_3BrO	250	89.93	— pCt.
N_2	28	10.07	10.21 »
	278	100.00.	

Da die Stellung der Bromatome in diesem Körper nicht bekannt ist, so blieb mir nichts anderes übrig, als ihn in eine der Constitution nach völlig erforschte Dibromverbindung überzuführen. Der nächstliegende Gedanke war der, die beiden Stickstoffe durch Wasserstoff zu ersetzen.

Dibromphenol, $C_6H_3Br_2(OH)$.

Zu dem Ende wurde das Paradiazodibromphenol in Alkohol gelöst und unter Zugabe einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das beim Verdünnen mit Wasser ausfallende, rothe Oel wurde mit Wasserdämpfen destillirt und das Produkt schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das so gewonnene Dibromphenol stellt lange, dünne, verfilzte Nadeln dar, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 55° C. schmelzen und bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren.

Elementaranalyse:

- I. 0.24 g ergaben 0.2524 g CO_2 entsprechend 28.68 pCt. C und 0.04125 g H_2O entsprechend 1.91 pCt. H.
 II. 0.3531 g ergaben 0.5237 g AgBr entsprechend 63.11 pCt. Br.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_6	72	28.57	28.68	— pCt.
H_4	4	1.59	1.91	— »
Br_2	160	63.49	—	63.11 »
O	16	6.35	—	— »
	252	100.00.		

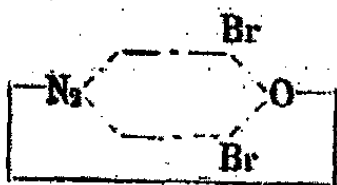
Es ist demnach identisch mit demjenigen Dibromphenol, welches A. Baeyer¹⁾ als Spaltungsprodukt des Tetrabromphenolphthaleins beobachtete und welches die beiden Bromatome und die Hydroxylgruppe in der Stellung



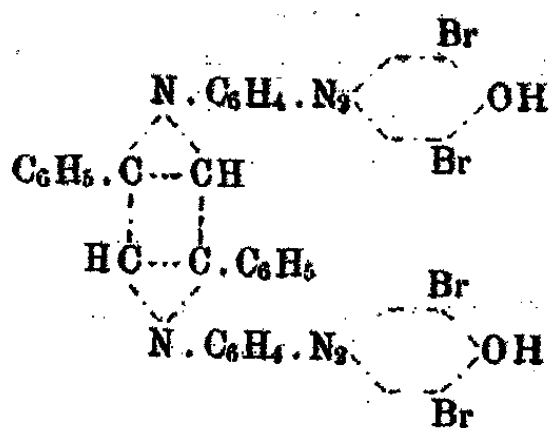
enthält.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 138.

Hieraus folgt, dass die Constitution des Paradiazodibromphenols durch das Schema



und diejenige des Diphenyldiisindolazodibromphenols durch das Schema



wiedergegeben ist.

3. Diphenyldiisindolazobenzolsulfonsäure, $C_{40}H_{30}N_6S_2O_6$.

Dieser Farbstoff entsteht, wenn die alkoholische Lösung von 1 Theil Diphenyldiisindol mit 1 Theil Diazosulfanilsäure versetzt und nach Zugabe von Salzsäure auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wird. Zur Reinigung wurde er in das Natriumsalz verwandelt und in dessen Lösung in verdünntem Alkohol Salzsäuregas in der Wärme eingeleitet.

Er fällt alsdann in rothbraunen, metallisch glänzenden Schüppchen aus, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich sind.

Die ihrer Hygroskopieität halber bei 150° getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen.

Elementaranalyse:

- I. 0.1645 g ergaben 0.382 g CO_2 entsprechend 63.33 pCt. C und 0.064 g H_2O entsprechend 4.32 pCt. H.
- II. 0.1315 g ergaben bei 12° und 754 mm 13 ccm entsprechend 11.48 pCt. N.
- III. 0.3955 gr ergaben 0.2508 g $BaSO_4$ entsprechend 8.71 pCt. S.

	Berechnet		Gefunden		
C_{40}	480	63.66	63.33	—	pCt.
H_{30}	30	3.98	4.32	—	»
N_6	84	11.14	—	11.48	»
S_2	64	8.49	—	—	8.71 »
O_6	96	12.73	—	—	»
	754	100.00.			

Das Natriumsalz, $C_{40}H_{28}N_4S_2O_4(O Na)_2$, durch Digeriren der freien Säure mit Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung gewonnen, krystallisirt in gelben, wasserhaltigen Blättchen, welche indess schon im Exsiccator unter Rothfärbung ihr Krystallwasser verlieren.

Natriumbestimmung:

0.6725 g ergaben 0.129 g Na_2SO_4 entsprechend 6.02 pCt. Na.

	Berechnet		Gefunden
$C_{40}H_{28}N_4S_2O_4$	752	94.24	— pCt.
Na	46	5.76	6.02
	798	100.00	

Das Silbersalz fällt aus der warmen, ammoniakalischen Lösung der Sulfonsäure in zinnoberrothen Prismen aus.

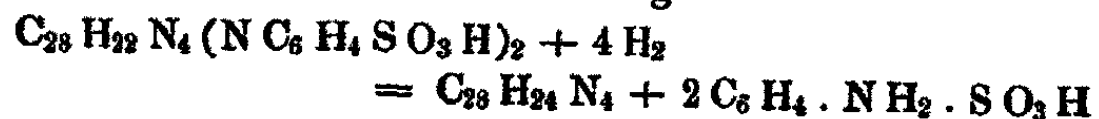
Die wässrige Lösung des Natriumsalzes färbt Wolle und Seide etwas schwächer als das Diphenyldiisindolazodibromphenolnatrium, und ungefähr in der Nüance des Chrysoidins.

Reduktion. Beim Kochen mit einem Gemisch von Zinn und concentrirter Salzsäure geht die Diphenyldiisindolazobenzolsulfonsäure allmählich unter Entfärbung in Lösung. Beim Verdünnen derselben mit Wasser fällt Sulfanilsäure und regenerirtes Diphenyldiisindol zu Boden. In der wässrigen Lösung befindet sich das salzsaure Salz einer Base, welche durch Ausscheidung mittelst Natronlauge und Destillation mit Wasserdämpfen, mit welchen sie flüchtig ist, im Zustande der Reinheit erhalten werden kann. Das geringe Material, welches mir zur Verfügung stand, erlaubte mir nicht, eine Elementaranalyse auszuführen.

Diese Base krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, bei $48^{\circ} C$. schmelzenden Prismen. In verdünntem Zustande erinnert der Geruch ihres Dampfes lebhaft an denjenigen des jungen Blattgrüns. Ihre ätherische Lösung besitzt in Folge partieller Oxydation der Substanz eine prächtige, blaue Fluorescenz.

Die schlechte Ausbeute der Base und die Regeneration des Diphenyldiisindols kann nicht auffallen, wenn man die Beobachtung gemacht hat, dass auch das Nitrosodimethylanilin bei energischer Reduktion eine fast verschwindend kleine Ausbeute an Amidodimethylanilin ergibt, ein Umstand, der in der Rückbildung von Dimethylanilin seine Erklärung finden dürfte.

Immerhin jedoch muss es weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben zu constatiren, ob die Reduktion der Diphenyldiisindolazobenzolsulfonsäure im Sinne der Gleichung:



in der That verläuft, und ob die Base $C_{28}H_{24}N_4$ ein Diamidodiphenyl-diisoindol ist.

Noch bleibt zu bemerken, dass dieselbe mit dem Reduktionsprodukt des Dinitrosodiphenyl-diisoindols ein durchaus gleiches Verhalten und dieselben Eigenschaften zeigt.

Der Einführung dieser Azofarbstoffe in die Technik bereitet die Kostspieligkeit des Acetophenons, bezüglich des Bromacetophenons, ein wesentliches Hinderniss.

470. Richard Möhlau: Ueber die Einwirkung des Bromacetophenons auf Phenole.

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

In Folge des Eintrittes des Benzoylradikals in das Molekül des Methylbromids, als dessen Resultat das Benzoylmethylbromid oder Bromacetophenon betrachtet werden kann, trägt dasselbe den Charakter eines Säurebromids zur Schau.

Durchaus im Einklang mit dieser Anschauung steht die Leichtigkeit, mit welcher das Bromacetophenon auf primäre Amine einwirkt und, das Anilin als Typus genommen, die Art und Weise, in welcher diese Einwirkung sich — in erster Phase wenigstens — vollzieht.

Es konnte indessen zweifelhaft erscheinen, ob dieser säurebromidartige Charakter auch solchen Verbindungen gegenüber zum Ausdruck gelangen würde, welche, wie die Phenole, den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch einen Säurerest etwas schwerer zulassen.

Für die nachstehend beschriebenen Versuche war die Entscheidung dieser Frage der leitende Gedanke.

Es hat sich dabei gezeigt, dass das Phenol die Substitution des Hydroxylwasserstoffs durch den Acetophenon- (Benzoylmethyl-) Rest nicht gestattet, wenn es mit dem Bromacetophenon einer Reaktion unterworfen wird, welche zu den Säureestern des Phenols zu führen pflegt und die in dem Erhitzen des molekularen Gemenges der beiden Bestandtheile (Phenol und Säurechloridbromid) bis zum Aufhören der Halogenwasserstoffentwicklung besteht; dass diese Substitution indessen mit bemerkenswerther Leichtigkeit vor sich geht, wenn das betreffende Wasserstoffatom durch ein Alkalimetall vertreten ist, und das Phenol in dieser Form gemeinschaftlich mit dem Bromacetophenon einer Reaktion unterzogen wird, welche die Synthese der Phenolalkylderivate zur Folge hat.

Wird ein molekulares Gemenge von Phenol und Bromacetophenon bis zum Sieden erhitzt, so bemerkt man nicht die geringste Reaktion,

und nach dem Erkalten lässt sich das unveränderte Phenol durch Natronlauge in Lösung bringen, wobei das Bromacetophenon gleichfalls unverändert zurückbleibt. Es findet also unter diesen Umständen gar keine Einwirkung der beiden Substanzen auf einander statt.

Ganz anders stellt sich die Sache, wenn das Phenol in der Form von Phenolnatrium der Einwirkung des Bromacetophenons überlassen wird.

Alsdann entsteht der

Acetophenonphenyläther, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$.

Darstellung: 100 ccm einer 20procentigen, alkalischen Phenollösung werden mit 40 g Bromacetophenon versetzt und in einem Kolben am Rückflusskühler so lange gekocht, bis der spezifische Geruch des Bromacetophenons verschwunden ist. Beim Erkalten erstarrt das den Boden bedeckende, gelbbraune Öl krystallinisch. Es hat sich der Benzoylmethyläther des Phenols gebildet.

Derselbe wird aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert und so in farblosen Prismen erhalten.

Eigenschaften: Der Acetophenonphenyläther ist in Alkohol leicht löslich. In kaltem Wasser löst er sich nicht, in heissem etwas und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Er schmilzt bei $72^\circ C$. und ist unter geringer Zersetzung destillierbar.

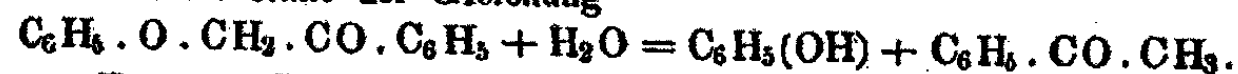
Elementaranalyse:

0.188 g ergaben 0.54575 g CO_2 , entsprechend 79.16 pCt. C, und 0.1015 g H_2O , entsprechend 5.99 pCt. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	79.25	79.16 pCt.
H_{14}	12	5.66	5.99 „
O_2	32	15.09	— „
	212	100.00	

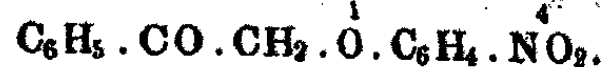
Gegen Natronlauge zeigt sich die Verbindung sehr stabil.

Beim Eintragen in schmelzendes Aetzkali zersetzt sie sich, vermuthlich im Sinne der Gleichung



Es wurde Benzoësäure als weiteres Zersetzungsprodukt des Acetophenons aufgefunden.

Acetophenonparanitrophenyläther,



Die Umwandlung der Nitrophenole in Aether des Acetophenons bot ein gewisses Interesse dar.



Es ist mir gelungen, aus dem Paranitrophenol einen solchen Aether zu gewinnen, während alle Versuche, aus dem Orthonitrophenol eine analoge Verbindung zu erzeugen, erfolglos geblieben sind.

Zur Darstellung des Paranitroäthers wird eine concentrirte, wässrige Lösung von 1 Theil Paranitrophenolnatrium mit 10 Theilen Bromacetophenon so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis alles Oel sich in eine krystallinische Masse verwandelt hat.

Zur Reinigung wird das Produkt mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Eigenschaften: Der Acetophenonparanitrophenyläther krystallisirt in schwach gelbgefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 144° C. Er ist sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und lässt sich nicht destilliren.

Elementaranalyse:

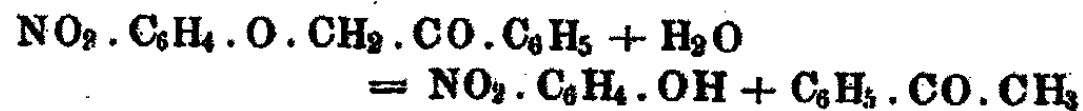
- I. 0.33475 g ergaben 0.8023 g CO₂, entsprechend 65,36 pCt. C, und 0.1365 g H₂O, entsprechend 4,53 pCt. H.
 II. 0.2525 g ergaben bei 16° C. und 749 mm: 12 ccm, entsprechend 5,56 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₄	168	65.37	65.36	— pCt.
H ₁₁	11	4.28	4.53	— „
N	14	5.45	—	5.56 „
O ₄	64	24.90	—	— „
	257	100.00		

Bei der Reduktion in essigsaurer Lösung verwandelt sich der Aether unter Spaltung des Moleküls theilweise in Paramidophenol und Acetophenon.

Trägt man ihn in schmelzendes Aetzkali ein, so färbt sich die Masse orangegelb und enthält dann Nitrophenolkalium und Benzoesäure, die offenbar ein weiteres Zersetzungsprodukt des Acetophenons ist. Ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass Acetophenon durch schmelzendes Kali in der That unter Bildung von Benzoesäure zersetzt wird.

Die Spaltung des Acetophenonparanitrophenyläthers kann demnach durch die Gleichung



wiedergegeben werden.

Wie schon erwähnt, lässt sich das Orthonitrophenol mit Erfolg nicht der gleichen Reaktion wie die Paraverbindung unterwerfen. Man erhält nur Verharzungen, aus welchen kein charakterisirtes, chemisches Individuum isolirt werden kann.

Aus diesen Versuchen, welche sich ohne Zweifel noch auf andere Phenole oder phenolartige Körper ausdehnen lassen werden, geht hervor, dass solchen Verbindungen gegenüber das Bromacetophenon mehr das Verhalten eines Alkylbromids zeigt, aber eines Alkylbromids, dessen chemischer Charakter durch den Eintritt eines Wasserstoffatoms in das Molekül eine entsprechende Aenderung erfahren hat. So erklärt sich die Leichtigkeit, mit welcher das Bromacetophenon mit alkalischen Lösungen von Phenol und Paranitrophenol reagiert. Denn auch bei Anwendung grösserer Substanzmengen genügt einstündiges Erhitzen, um die Bildung der Acetophenonäther zu vollenden.

Ich kann diese Mittheilungen nicht schliessen, ohne Hrn. Prof. Schmitt, dessen Assistent zu sein ich die Ehre hatte, meinen herzlichen Dank für die Liebenswürdigkeit auszusprechen, mit welcher derselbe mir die Mittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte.

Dresden, Organ.-Chem. Laboratorium des Polytechnikums.

471. Edv. Hjelt und Uno Collan: Ueber die Zusammensetzung des sogenannten Ledumcamphers.

(Eingegangen am 15. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus dem ätherischen Oele aus russischem Sumpfporsch (*Ledum palustre*) erhielt Grassmann¹⁾ im Jahre 1831 einen krystallinischen Körper, den er unter dem Namen Porschcampher beschrieb. Fröhde²⁾ publicirte 1861 eine Arbeit über das ätherische Oel derselben Pflanze (aus Deutschland). Es gelang ihm aber kein Stearopten daraus zu bekommen. Dieser Ledumcampher ist indessen später von Trapp³⁾ und Ivanov⁴⁾ untersucht worden. Die Eigenschaften dieser Verbindung werden von den beiden Verfassern übereinstimmend beschrieben, aber die Angaben über ihre Zusammensetzung sind von einander sehr abweichend. Trapp schreibt ihr die Formel $C_{28}H_{48}O$ zu⁵⁾, Ivanov dagegen $C_8H_8O_2$.

Um diesen noch wenig untersuchten »Campher« näher kennen zu lernen, haben wir nicht unbedeutende Mengen von *Ledum palustre*,

¹⁾ Repert. f. Pharm. v. Buchner 38, 53.

²⁾ Journ. pr. Chem. LXXXII, 181.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, 350 und diese Berichte VIII, 542.

⁴⁾ Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 577 (Jahresb. 1876).

⁵⁾ Trapp hat drei Analysen gemacht. Von diesen stimmen zwei ungefähr mit obiger Formel, die dritte aber gar nicht.

welche Pflanze in den Sümpfen Finnlands reichlich vorkommt, gesammelt und den genannten Körper dargestellt. Der Gehalt der Pflanze an ätherischem Oel und Stearopten scheint von dem Vegetationsverhältnisse sehr abhängig zu sein. Aus einer auf verhältnissmässig trockenem Boden wachsenden Pflanze haben wir nur eine ganz minimale Menge des festen »Camphers« erhalten und kein ätherisches Oel, aus einer anderen, welche auf nassem Boden gewachsen war, wurde reichlich sowohl ätherisches Oel als von dem festen Körper erhalten. Die Ausbeute aus der letzterwähnten Pflanze an Oel und »Campher« betrug 0.7 pCt., berechnet auf ungetrocknete Pflanze.

Bei der Destillation mit Wasser wurde zuerst ein gelbes Oel erhalten, und aus dieser setzte sich der Campher als nadelförmige Krystalle ab. Bei Abkühlung der Mutterlauge wurden noch weitere Mengen von Krystallen erhalten. Diese besitzen anfangs den charakteristischen Geruch der Pflanze, aber einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt, sind sie fast geruchlos. Der Geruch scheint von anhängendem Oel herzu-rühren.

Bei der Verbrennung¹⁾ des reinen Körpers wurden unter sich stimmende Zahlen, aus welchen sich die Formel $C_{25}H_{44}O_2$ berechnen lässt, erhalten. Diese Formel kommt der von Trapp angegebenen nahe. Ivanov's Zahlen sind offenbar ganz falsch.

	Berechnet		Gefunden	
C_{25}	79.79	79.16	78.96	79.53 pCt.
H_{44}	11.70	11.92	11.99	11.93 »
O_2	6.51	—	—	— »
	100.00			

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer (Diphenylaminbad) gab:

	Berechnet	Gefunden
D	13.02	12.33

Der Schmelzpunkt (101°), sowie die übrigen physikalischen Eigenschaften des Körpers stimmen mit den von Trapp und Ivanov angegebenen überein. Die besten Umkrystallisierungsmittel sind Alkohol und Benzol. Auch durch Sublimiren lässt sich die Verbindung leicht reinigen. Sie sublimirt ausserordentlich leicht in langen, weissen Nadeln.

Aus dem chemischen Verhalten dieses sogenannten Ledumcamphers haben wir bis jetzt noch keinen Schluss auf seine Natur ziehen können, doch zeigt er keine Aehnlichkeit mit den Campherarten.

¹⁾ Wegen der äusserst leichten Sublimirbarkeit des Körpers muss die Verbrennung sehr vorsichtig geleitet werden.

472. N. Menschutkin: Ueber die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser.

(Eingegangen am 16. Oktober; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem soeben mir zugekommenen Heft No. 13 der Berichte finde ich eine »kleine Bemerkung« von Hrn. Lothar Meyer, meine Abhandlung über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids betreffend. Aus dieser Bemerkung ersehe ich, dass meine, auf zahlreichen, quantitativen Bestimmungen gefusste Untersuchung der Bildung des Acetanilids »übereinstimmt« mit den Versuchen, die im Laboratorium des Hrn. L. Meyer ausgeführt waren, obgleich dieselben, wie es scheinen will, bloss qualitativer Natur waren. In »einem, nicht unwesentlichen Punkte« weichen die Wahrnehmungen des Hrn. L. Meyer von den meinigen ab: »Hr. Dr. Steudel fand, dass reines Acetanilid mit Wasser längere Zeit auf 130° erhitzt keine Spur saurer Reaktion liefert, also gar nicht zersetzt wird.« Zu dieser Aeusserung kann ich bemerken, dass Dr. Steudel richtig beobachtet hat, dass mir ein solches Ergebniss der Reaktion des Wassers auf Acetanilid nicht nur bekannt ist, sondern schon in meiner ausführlichen, russischen Abhandlung (Juniheft des Journals der russischen, physicochemischen Gesellschaft, S. 273) abgedruckt ist. Ob man aber den Schluss machen kann, dass überhaupt Acetanilid durch Wasser nicht zersetzt wird, werden folgende Zeilen zeigen.

Zunächst erlaube ich mir die Uebersetzung der die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser betreffenden Stelle meiner russischen Abhandlung zu geben¹⁾:

»Die Einwirkung des Wassers auf Acetanilid erwies sich sehr unbequem zu untersuchen in Folge der Einwirkung des Wassers auf Glas bei der hohen Versuchstemperatur. Die Versuche werden ungenau, da die Bestandtheile des Glases daran Theil nehmen und bei längerer Erwärmung während etwa 150 Stunden die Röhren ausnahmslos in Stücke zerfallen. Dieses hat mich bewogen, statt reinen Wassers ein solches zu gebrauchen, zu welchem $\frac{1}{1000}$ Essigsäure zugegeben wurde. Bei kleinen Quantitäten Wassers (28—30 mg), die man für jeden Versuch der Acetanilidzersetzung in Arbeit nimmt, kann die beigegebene Essigsäuremenge nicht durch Titriren bestimmt werden. Diese Aenderung hat im Ganzen wenig geholfen und aus einigen Dutzenden der Versuche konnten nur zwei nach geraumer Zeit untersucht werden.«

¹⁾ Anfang Juli ist die deutsche ausführliche Abhandlung der Redaktion des Journals für praktische Chemie zugegangen, ist aber, soviel mir bekannt, noch nicht veröffentlicht.

»Die Mischungen von Acetanilid (Schmp. 113°) und Wasser waren bereitet, wie ich es bei der Untersuchung der Aether starrer Säuren gemacht habe (J. d. russ.-chem. Gesellschaft 12, 82). Die Mischungen waren im molekularen Verhältniss; die Temperatur 155°. Beim Oeffnen der Röhren, die Acetanilid und Wasser (ohne 1/1000 Essigsäure) enthielten, wurde während zwei sogar drei Tagen keine Einwirkung bemerkt, oder war vielleicht die gebildete Essigsäure durch die Basen des Glases neutralisirt. Die beiden, nach längerem Erwärmen untersuchten Röhren, die mit Wasser und 1/1000 Essigsäure beschickt waren, ergaben folgendes Resultat:

1. Mischung: 1 Molekül Acetanilid und 1.03 Moleküle Wasser 72 Stunden bei 155°. Zersetzt 19.75 pCt. Acetanilid; unzersetzt geblieben oder die Grenze = 80.25 pCt.¹⁾

2. Mischung: 1 Molekül Acetanilid und 1 Molekül Wasser. 192 Stunden bei 155°. Zersetzt 19.57 pCt. Acetanilid; Grenze = 80.43 pCt.

»Eine kleine Abweichung dieser Zahlen, von der Grenze 79.60 gefunden bei der umgekehrten Reaktion (Anilin und Essigsäure) erklärt sich durch die kleine Zahl der Versuche, sowie durch deren geringere Genauigkeit.«

»Man könnte die Einwirkung des Wassers auf das Glas auch derart bei diesen Versuchen zu vermeiden suchen, dass man molekulare Quantitäten Acetanilids, der Essigsäure und des Wassers erwärmt, was dem System $C_6H_7N + 2C_2H_4O_2$ entsprechen würde. Solche Versuche habe ich nicht ausgeführt, weil die Grenze eines solchen Systems sehr hoch ist und die Zersetzung des Acetanilids sehr gering, etwa 3.12 pCt. sein würde.«

Soweit aus dem Journal der russischen, physicochemischen Gesellschaft. Den angeführten zwei Bestimmungen der Zersetzung des Acetanilids durch Wasser kann ich noch folgende drei hinzufügen, aus der Serie entnommen, bei welcher man den Einfluss der Menge des Wassers auf die Zersetzung des Acetanilids zu studiren die Absicht hatte. Aus der Serie sind wiederum nur 3 Versuche gerettet. Sie sind mit 1/1000 Essigsäure bei 155° ausgeführt.

Stunden	Verhältniss des Acetanilids zum Wasser	Acetanilid zersetzt	Grenze
144	1 Mol. : 0.87 Mol.	13.50 pCt.	86.50 pCt.
240	1 » : 0.88 »	15.59 »	84.41 »
312	1 » : 0.90 »	18.69 »	81.31 »

¹⁾ Bei diesem Versuch, zur Neutralisirung der gebildeten Essigsäure, hat man nicht weniger als 4.05 ccm titrirten Barytwassers verbraucht.

Die kleinere Wassermenge hatte auch eine kleinere Zersetzung des Acetanilids zur Folge.

Alle angeführten Versuche lehren, dass Acetanilid bei 155° durch Wasser zersetzt wird und geben das möglichst unter Umständen genaue Maas, in welchem diese Einwirkung erfolgt. Entgegen dem, was Hr. L. Meyer meint, ist die Anilidbildung eine umkehrbare Reaktion, was durch die Gleichheit der Grenzen der beiden Systeme: Anilin und Essigsäure, Acetanilid und Wasser, bewiesen wird.

Bei 130° habe ich die Einwirkung des Wassers auf Acetanilid nicht studirt. Diese Versuche, wie aus obigem ersichtlich, sind nicht leicht auszuführen und vermuthlich wird man bei dieser Temperatur nicht nur mehrere Stunden, sondern mehrere Tage, ein paar Wochen brauchen, um die Zersetzung zu vollziehen. Hat nun Hr. Dr. Steudel genügend lange den Versuch fortgesetzt?

Nicht nur in den Versuchen von Hrn. Dr. Steudel, sondern sogar in den meinigen erblickt Hr. L. Meyer, dass die Anilidbildung keine umkehrbare Reaktion ist, das sie nicht unter das Guldberg-Waage'sche Gesetz der Massenwirkung fällt. Nach diesem Gesetz soll »der Ueberschuss des einen Stoffes genau so wie ein gleich grosser des anderen wirken.« Bei meinen Versuchen ist das nicht Fall — ein Ueberschuss der Essigsäure wirkt sehr viel günstiger als ein äquivalenter von Anilin.

2 Mol. Anilin + 1 Mol. Essigsäure; Grenze = 91.65 pCt. }	
1 Mol. » + 2 Mol. » ; Grenze = 96.88 » }	
4 Mol. Anilin + 1 Mol. Essigsäure; Grenze = 96.17 pCt. }	
1 Mol. » + 4 Mol. » ; Grenze = 99.80 » }	

Ohne auf die Besprechung der Guldberg-Waage'schen Theorie eingehen zu wollen, möchte ich die Bemerkung machen, dass der von Hrn. L. Meyer angeführte Satz der gleichen Wirkung des Ueberschusses der Componenten nur für solche Reaktionen gilt, bei denen die secundären Wirkungen ausser Betracht gelassen werden können. Eine solche ist aber die Anilidbildung, so wie übrigens die Aetherbildung, nicht. Ganz meinen Versuchen entsprechend, haben auch die Hrn. Berthelot und Péan de St. Gilles gefunden, dass ein Ueberschuss der Essigsäure günstiger für die Aetherificirung, als ein entsprechender an Alkohol sich erweist. Aus ihrer berühmten Arbeit entnehme ich folgende Zahlen (Ann. chim. et phys. 3. Serie, 68, p. 285):

1 Mol. Alkohol + 2 Mol. Essigsäure; Grenze = 85.8 pCt. }	
2 Mol. » + 1 Mol. » ; Grenze = 82.8 » }	
1 Mol. Alkohol + 5 Mol. Essigsäure; Grenze = 96.6 pCt. }	
5 Mol. » + 1 Mol. » ; Grenze = 91.5 » }	

Wie man sieht, sind die Grenzen nicht gleich, auch stimmen sie nicht mit den theoretischen Grenzen, die nach Guldberg-Waage'scher Theorie sich berechnen, überein. War der Schluss, dass die Aetherbildung keine umkehrbare Reaktion, richtig?

Nach dem Gesagten glaube ich die Bestimmungen und Behauptungen, die ich in meiner Abhandlung über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids niedergeschrieben habe, aufrecht erhalten zu sollen.

Am Schlusse seiner Bemerkung sagt Hr. L. Meyer, dass er die Bildung der Amide, da ich daran arbeite, zunächst nicht weiter bearbeiten lassen wird. Ich möchte meinen geehrten Opponenten bitten, dies nicht zu thun. Wird die Frage über die Amidbildung von verschiedenen Seiten durch selbstständige, quantitative Methoden in Angriff genommen, so kann es nur fördernd für die Wissenschaft sein.

Petersburg, den 13. Oktober 1882.

473. H. Schwarz: Vorlesungsexperimente mit Zinkstaub und Schwefel.

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

Man pflegt in den Vorlesungen als Erläuterung der direkten Vereinigung von Elementen oder der Eigenschaften des Schwefels gewöhnlich die Verbindung desselben mit Kupferfolie oder feinen Eisenspähen vorzuführen. Viel brillanter und wahrhaft überraschend ist der Erfolg, wenn man ein inniges Gemisch von Zinkstaub und Schwefel anwendet. Wird das bekannte Nebenprodukt der Zinkdarstellung, der Zinkstaub, nach dem Durchsieben innig mit gepulvertem Schwefel oder gewaschenen Schwefelblumen im Atomgewichtsverhältnisse, 65 Gewichtstheile Zink, 32 Gewichtstheile Schwefel (etwa 2 Theile Zinkstaub auf 1 Theil Schwefel) in einer Reibschale innig aber vorsichtig (s. u.) gemischt, so lässt sich das Gemenge durch ein Zündhölzchen leicht entzünden und brennt schiesspulverartig mit einer mächtigen, hellleuchtenden, etwas grünlichen Flamme ab. Es bleibt nur ein geringer hellgelblichweisser Rückstand von Schwefelzink; das meiste davon verbreitet sich als Wolke in der Luft und überzieht die nahe liegenden Gegenstände mit einem weissen Beschlag. Ich kam zu dem Versuche, als ich das neuerdings von England als gut deckend erkannte Gemisch von schwefelsaurem Baryum (Blanc fixe) und Schwefelzink nachbilden wollte, und war sehr überrascht, als beim Erhitzen des Porcellantiegels mit der Zinkschwefelmischung eine nicht unbedeutende Explosion eintrat. Die Zündung kann übrigens auch durch

den Induktionsfunken leicht erfolgen, die durch den galvanisch glühenden Platindrath indessen gelingt nicht so gut, da bei der Berührung desselben mit dem Pulver Ableitung des Stromes erfolgt. Sehr interessant ist es ferner, dass sich das Zinkschwefelpulver auch bei einem kräftigen Schlage mit dem Hammer theilweise entflammt. Man muss analog verfahren, wie bei der Entzündung des gewöhnlichen Schiesspulvers durch den Schlag, was auch nur dann möglich ist, wenn man das Pulverhäufchen zuerst durch leichtes Klopfen zusammendrückt und dann einen kräftigen Schlag folgen lässt. Gewöhnlich entflammt sich nur der gerade getroffene Theil des Zinkpulvers; es tritt dabei ein grünlich weisser Blitz auf. Am überraschendsten erscheint es indessen, dass man mit diesem Zinkpulver auch mechanische Wirkungen erzielt, dass man damit schiessen kann. In einem Pulverprobirapparate, bei welchem ein zwischen zwei Säulen geführtes, schweres Eisenstück als Verschluss eines kleinen Probirmörsera dient, der die Pulverladung aufnimmt, zeigte sich beim Abfeuern durch eine Steppine 2 g des Zinkpulvers etwa so merksam als $\frac{1}{2}$ g gewöhnlichen Sprengpulvers.

Gewöhnlich erklärt man die Wirkung der Explosivmittel dadurch, dass sich aus einer festen oder flüssigen Substanz durch die Zersetzung ein grosses Volumen Gas bildet. Diese werden gleichzeitig durch die entwickelte Wärme sehr stark ausgedehnt und nehmen daher im abgeschlossenen Raume eine hohe Spannung an.

Ich wurde dadurch zu der Annahme geführt, dass im Zinkstaube vielleicht occludirte oder an der Oberfläche gebundene Gase, Wasserstoff und Kohlenoxyd vorhanden seien und dass auch die Wirkung des Zinkstaubes auf organische Substanzen, z. B. die Reduktion des Alizarins zu Anthracen auf diesen occludirten Wasserstoff zurückzuführen sei. Um dies zu prüfen, wurde bei 100° zur Constanz getrockneter Zinkstaub in einem beiderseits offenen Verbrennungsrohre (mit gekörntem Kupferoxyd) im Sauerstoffstrome verbrennt.

Ein vorgelegter gewogener Chlorcalcium- und Kaliapparat nahmen dabei indessen nur unbedeutend an Gewicht zu.

3.01 g Zinkstaub gaben 0.013 g $H_2O = 0.00144$ g H = 0.056 pCt.
 0.013 » $CO_2 = 0.003545$ g C = 0.13 »

Wahrscheinlich rührt dieses Wasser und diese Kohlensäure von beigemischtem Zinkoxydhydrat und Carbonat oder letztere von beigemengtem Kohlenstaub her.

Wenn nun auch diese Verbindungen bei der Explosion etwas Gas abgeben können, möglicher Weise auch die anhaftende Luft oder das Zinkoxyd schweflige Säure bildet, so fällt doch die Hauptexplosionswirkung der Tension des entstehenden Schwefelzinks zu. Wir haben also ein Analogon der Knallgasexplosion, wo auch allein die hohe Temperatur die hohe Spannung hervorbringt. Bekanntlich reagirt der

Schwefel auf geschmolzenes Zink sehr wenig; es ist sogar eine Reinigungsmethode desselben von Blei und Eisen auf die Behandlung mit Schwefel basirt.

Ich glaube, dass hier eine Wirkung, analog der des Leidenfrost'schen Phänomens vorliegt. Der Schwefel verbindet sich nicht mit dem geschmolzenen Zink, weil er durch die Hitze desselben rasch verdampft und nur sehr wenig damit in Berührung kommt. Es mag sich auch eine dünne Schicht Zinkoxyd oder Schwefelzink zwischen Metall und Schwefel legen.

Gebundener Schwefel dagegen, wie im Kaliumpolysulfuret und Zinnober, geht mit Zink beim Erhitzen energische Verbindung ein. (Gmelin III, S. 16.)

Die leichte Verbindungsfähigkeit des Zinkstaubes mit Schwefel führte zu weiteren Versuchen.

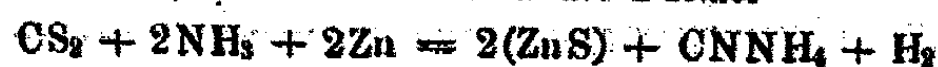
Leitet man Schwefelkohlenstoffdampf aus einer kleinen Retorte durch ein mit Zinkstaub gefülltes, schwach erhitztes Verbrennungsrohr, so tritt ein Erglühen des Zinkstaubes ein, sobald der Schwefelkohlenstoffdampf damit in Berührung tritt, es bildet sich reichlich Schwefelzink und es scheidet sich russartiger Kohlenstoff in reichlicher Menge ab. Um das Vorhandensein von Kohlenstoff im Schwefelkohlenstoff den Zuhörern zu demonstrieren, giebt es kaum einen prägnanteren Versuch. Derselbe kann auch leicht so angestellt werden, dass man den Zinkstaub in einem Kolben erhitzt und durch ein gebogenes Glasrohr den Dampf des Schwefelkohlenstoffs darauf leitet.

Dass Kohlenstoff in *Statu nascendi* sich leicht mit ebenfalls nascentem Wasserstoff verbindet, zeigt folgendes Experiment. Aus einem Schwefelwasserstoffentwickler leitet man das Gas durch eine mit Schwefelkohlenstoff beschickte Waschflasche und dieses Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Schwefelwasserstoff dann über mässig erhitzten Zinkstaub, der ebenfalls in einem schwer schmelzbarem Glasrohr enthalten ist. An dieses schliesst sich ein Waschapparat mit Kalilauge zum Zurückhalten des unzersetzten Schwefelwasserstoffs und endlich ein Auffanggasometer. Es tritt auch hier ein Erglühen des Zinkstaubes indessen ein geringerer Absatz von Kohle ein, und im Gasometer sammelt sich ein Gas, welches neben freiem Wasserstoff reichliche Mengen Methan enthält, mit schwach leuchtender Flamme brennt, mit Luft gemischt beim Anzünden detonirt und Kohlensäure bildet. Es genügt, einen aliquoten Theil durch ein erhitztes Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd zu leiten, so eine Art Elementaranalyse zu machen und aus der gebildeten Kohlensäure und dem Amid die Zusammensetzung des Gases abzuleiten.

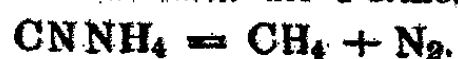
Es wurden auf diese Art in zwei Analysen

CH ₄	70.68	69.72 pCt.
H	29.32	30.28 »

frei gefunden, was nicht Wunder nehmen kann, da überschüssiger Schwefelwasserstoff ebenfalls Schwefel abgibt und Wasserstoff hinterlässt. Wird der Schwefelwasserstoff bei diesem Experiment durch Ammoniak ersetzt, so bildet sich nach der Formel

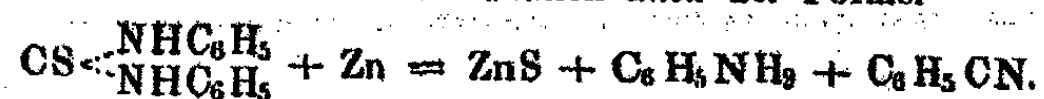


in der That etwas Cyanammonium, das sich leicht durch die Berlinerblaureaktion constatiren lässt; daneben entsteht aber noch viel brennbares Gas (Methan), vielleicht nach der Formel



Auch organische Schwefelverbindungen werden leicht durch erhitzten Zinkstaub entschwefelt. Was Merz und Weith mittelst Kupferpulver erreichten¹⁾, erzielt man ebenso bequem mit Zinkstaub.

Thiocarbanilid in Dampfform über den erhitzten Zinkstaub geleitet, zerfällt in Anilin und Benzonitril nach der Formel



Wenn man das überdestillierte Oel mit Aether auflöst, diesen mit verdünnter Salzsäure schüttelt, die abgesonderte wässrige Lösung aber nach dem Zusatz von Aetzalkali wieder mit Aether schüttelt, so behält man in der ersten Aetherportion das Benzonitril, in der zweiten das Anilin.

Aus dem ersteren lässt sich leicht durch die Verseifung mit alkoholischem Kali Benzoësäure mit ihrem Schmelzpunkt von 121° und der charakteristischen Krystallisation darstellen, während die zweite Portion alle Anilinreaktionen giebt.

Thiocarbtoluidid, aus Paratoluidin dargestellt, gab in gleicher Art regenerirtes Paratoluidin, das aus alkoholischer Lösung durch alkoholische Oxalsäurelösung vollkommen gefällt wird — und Tolumitril, welches mit Wasserdampf übergeht, aus Aether krystallisirt, kurz genau die angegebenen Kennzeichen bietet.

Aus Allylsenöl endlich wurde Cyanallyl und aus diesem durch alkoholisches Kali Ammoniak und Crotonsäure erhalten.

Man sieht, wie instruktiv diese Entschwefelung mittelst Zinkstaub auch in den Vorlesungen über organische Chemie verwerthet werden kann.

¹⁾ Diese Berichte VI, 967 u. o. O.

474. F. Mauro und R. Panebienco: Ueber Fluoride und Oxyfluoride des Molybdäns.

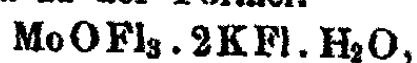
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bekannt, dass das Molybdän sich mit anderen Elementen zu den Combinationstypen MoX_8 , MoX_6 , MoX_4 , MoX_3 , MoX_2 und MoX_nA vereinigen kann. Die Verbindungen vom Typus MoX_6 und MoX_nA sind schon wiederholt Gegenstand eingehender Studien gewesen, hingegen wurden die anderen bis jetzt nur wenig untersucht.

In der Absicht, die Beziehungen festzustellen, welche zwischen dem Molybdän, der Gruppe des Niobiums (Vanadium, Niobium und Tantal), des Titans (Zirkonium, Titan und Zinn) und dem Chrom bestehen, haben wir das Studium der Verbindungen MoX_8 , MoX_4 , MoX_3 , MoX_2 unternommen und vorläufig namentlich jener, welche als Verbindungen der Fluormetalle mit den Fluorderivaten des Molybdäns betrachtet werden können. Da diese Untersuchungen, der vielen Schwierigkeiten halber, die sie bieten, eine längere Zeit beanspruchen werden, so möchten wir uns durch diese kurze Mittheilung dieses Untersuchungsgebiet vor fremden Eingriffen sichern.

Wenn man das Pentachlormolybdän in einer concentrirten Lösung von Kaliumfluorhydrat löst, so erhält man eine in grünblauen Blättern krystallisirende Verbindung, welche auch noch leichter durch Lösen des Molybdändioxydhydrats in einer siedenden, concentrirten Fluorwasserstofffluorkaliumlösung, bereitet werden kann. Im letztgenannten Falle erhält man ausser der grünblauen Verbindung, welche sich in der Kälte krystallinisch abscheidet, noch eine Sesquioxydverbindung, die man aus dem purpurfarbenen Filtrate durch Einengung erhalten kann. Der grünblaue Körper bildet sehr feine, perlmutterglänzende Blätter, welche, mit Ausnahme der Farbe und des Krystallsystems, die Krystalle sind rhombisch, durchaus dem Nioboxyfluorkalium, dem Molybdänoxyfluorkalium, dem Wolframoxyfluorkalium und dem Titanfluorkalium ähnlich erscheinen. Die neue Verbindung löst sich in Säuren mit einer der Kupfersulfatlösung ähnlichen Farbe; ihre wässrige Lösung ist rothbraun, enthält aber nicht mehr dieselbe Substanz. Sie wirkt auf Kaliumpermanganat und auf eine ammoniakalische Silberlösung reducirend ein. Mit Ammoniak erhält man einen Niederschlag von Molybdänbioxyd, während die Lösung Molybdänsäure enthält. Unsere Analysen führen zu der Formel:



welche jener des Nioboxyfluoridkaliums:



vollkommen entspricht.

Wenn man die beschriebene Verbindung in Fluorwasserstoffsäure löst, so erhält man himmelblaue, dünne Kryställchen, welche meistens zu kleinen, kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Die Lösungen dieses Salzes haben auch reducirende Wirkungen; beim Lösen desselben in verdünnter Fluorwasserstoffsäure erhält man wieder die ursprüngliche Substanz.

Wird das Molybdändioxydhydrat in eine heisse, aber verdünnte Lösung von Fluorwasserstofffluorkalium eingetragen, so erhält man eine rothbraune Lösung, welche beim Erkalten ein röthliches Pulver absetzt, welches in Wasser gelöst, nach längerem Stehen rothbraune Krystalle liefert. Die auf diese Art erhaltene Menge dieser Verbindung war so gering, dass wir sie nicht genauer untersuchen konnten, nur soviel können wir sagen, dass dieselbe dem Typus MoX_4nA angehören muss.

Wenn man anstatt des Fluorwasserstofffluorkalium das Fluorwasserstofffluorammonium in heisser, sehr concentrirter Lösung anwendet, so erhält man beim Stehen prachtvolle, rothbraune, stark glänzende Krystalle, welche ihrer Zusammensetzung nach der Form MoX_4nA entsprechen müssen. Dieselben können auch durch Behandlung des Molybdänpentachlorids mit Ammoniumfluorhydrat erhalten werden. Beim Lösen dieses Körpers in concentrirter Fluorwasserstoffsäure erhält man eine himmelblaue Flüssigkeit, aus welcher grünblaue Krystalle, die der ersten, und nadelförmige Krystalle, die der zweiten der oben beschriebenen Kaliumverbindungen ähnlich erscheinen.

Wie schon früher gesagt wurde, erhält man durch Behandlung des Molybdändioxydhydrats mit einer concentrirten Lösung von Fluorwasserstofffluorkalium eine in grünblauen Blättern krystallisirende Verbindung und eine purpurfarbene Flüssigkeit, aus welcher nach langem Stehen sich violette Schüppchen absetzen, die in ihrer Farbe an den Chromalaun erinnern. In diesem Falle geschieht etwas Aehnliches, wie beim Erhitzen des Molybdäntetrachlorids:



Die Lösungen dieser violetten Verbindung geben beim langsamen Zusetzen von Ammoniak einen Niederschlag von einem Oxydhydrat, sie bleiben hingegen vollkommen klar, wenn man Ammoniak im Ueberschuss zusetzt. Beim Vertreiben der Fluorwasserstoffsäure mit Schwefelsäure behalten die Lösungen durch lange Zeit hindurch ihre Färbung bei. Diese Beständigkeit und das beschriebene Verhalten gegen Ammoniak lassen uns diese Verbindung in besonderer Weise der Beachtung Werth erscheinen.

Die Resultate, die wir beim Molybdän erhalten haben, haben uns angeregt, ähnliche Versuche mit dem Wolfram zu unternehmen, über welche wir demnächst in einer ausführlichen Abhandlung berichten werden.

Die vorliegende Mittheilung wurde in den *Transunti dell'Accademia dei Lincei* (2. April 1882) abgedruckt und ist am 20. Mai 1882 in der *Gazzetta Chimica* erschienen.

Wir können heute Folgendes über jene Untersuchungen über das Wolfram mittheilen, die wir uns damals vorbehalten hatten.

Zur Reduktion der Wolframsäure oder der wolframsauren Salze haben wir Fluorwasserstoffsäure und Zink oder Cadmium angewendet. Man erhält auf diese Art eine schön violettgefärbte Lösung, die bei Behandlung mit Ammoniak Wolframdioxyd liefert. Die Lösung entfärbt sich auf Zusatz von Kaliumpermanganat und diese Reaktion kann zur volumetrischen Bestimmung der Wolframsäure verwendet werden, so dass wir jetzt damit beschäftigt sind, die Bedingungen herauszufinden, unter welchen die analytischen Resultate am genauesten ausfallen.

Reducirt man wolframsaures Ammon, erhalten durch freiwillige Verdunstung einer Lösung von Wolframsäure in überschüssigem Ammoniak, mit Zinn und Fluorwasserstoffsäure, so erhält man eine stark gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich nach langer Zeit gelbe, metallglänzende Krystalle ausscheiden, welche an Wöhler's Natriumwolframbronze lebhaft erinnern. Diese Krystalle verlieren beim Aufbewahren nach einiger Zeit ihren metallischen Glanz und nehmen eine blaue Färbung an. Ihre Zusammensetzung konnte bis jetzt nicht mit Zuverlässigkeit ermittelt werden, wegen der Schwierigkeiten, die in der Reindarstellung und bei der Analyse derselben zu überwinden sind.

Wir haben uns nur deshalb entschlossen, die vorliegende, unvollständige Mittheilung über das Wolfram zu veröffentlichen, weil in einer Mittheilung¹⁾ des Hrn. Frhr. v. d. Pfordten dieser die Absicht äussert, sich mit dem Studium der niederen Oxydationsstufen des Wolframs und des Molybdäns beschäftigen zu wollen, da Hr. Clemens Zimmermann ihm diese Untersuchungen, die er sich gelegentlich seiner Arbeiten über das Uran²⁾ vorbehalten, abgetreten habe. Wir möchten uns hierdurch das unbehinderte Studium der Fluoride und der daraus sich ableitenden Oxyde der niederen Oxydationsstufen des Wolframs sichern, um die Beziehungen, welche zwischen den Elementen der VI. Gruppe des Mendelejeff'schen Systems und den Elementen der anderen benachbarten Gruppen bestehen, genauer zu durchforschen; umsomehr, als wir diese Absicht schon oft in den letzten zwei Jahren in unseren Arbeiten hervorzuheben Gelegenheit hatten.³⁾

Roma, Istituto Chimico.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1925 (Heft 13).

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 314 (Juli 1882).

³⁾ Mauro e Panebianco: »Biossido di Molibdeno«. Gazz. chim. ital. XI, 501. — Mauro e Danesi: »Nuovo Metodo per la valutazione volumetrica del Molibdeno«. Gazz. chim. ital. XI, 286. Zeitschr. f. analyt. Chem. XX, 507.

475. N. Menshutkin: Ueber die Zersetzung des tertiären Amylacetats durch Wärme.

(Eingegangen am 24. Oktober.)

Die Aetherifizierung der tertiären Alkohole und Essigsäure verläuft nicht normal, es wird sehr wenig Aether gebildet und es bilden sich Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. Bei der Aetherifizierung des Trimethylcarbinols wurde erwiesen, dass nicht nur die Bildung des Aethers, sondern auch die des Isobutylens begrenzt ist und die Grenze mit der Temperaturerhöhung sich erhöht. Es wurde ferner ermittelt, dass nicht aus den tertiären Alkoholen selbst Kohlenwasserstoffe entstehen, sondern aus dem Essigsäureäther. Aus diesen Daten habe ich den Schluss gezogen, dass die essigsauren Aether der tertiären Alkohole beim Erwärmen dissociirt werden. Vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen.

Die Versuche wurden mit dem Essigsäureäther des tertiären Amylalkohols, Aethyldimethylcarbinol, $(C_2H_5)(CH_3)_2C(HO)$, ausgeführt. Der Aether wurde durch Erwärmen des Alkohols mit dem Essigsäureanhydrid bereitet und wie üblich gereinigt, wobei viel Amylen entweicht. Bei den Destillationen des getrockneten Aethers, wie oft man sie wiederholen mag, bekommt man immer einige Tropfen niedriger siedender Produkte; der Siedepunkt der möglichst gereinigten Verbindung war von 124.5° bis 125.5° . Auch vollkommen neutral liess sich der Aether nicht bekommen: auf 0.35 gr Aether fand ich $\frac{1}{2}$ mg freier Essigsäure. Aus dem letzten Versuch kann man sehen, dass der zur Untersuchung verwendete Aether 99.8 pCt. reinen Aether enthielt. Die weiter unten beschriebenen Versuche werden alle diese Einzelheiten vollkommen erklären. Der Grund warum ich so ausführlich beschreibe ist der, dass die Zersetzung des Aethers von den Bedingungen ungemein stark beeinflusst wird.

Die Untersuchung wurde auf dieselbe Weise und mit denselben Apparaten, welche bei der Untersuchung der Aetherbildung angewandt wurden, ausgeführt. Das essigsaure tertiäre Amyl wurde in kleine Glasröhren eingeschmolzen, etwa 0.3 gr in jede, was die Röhre etwa bis zur Hälfte füllte. Es hat sich ergeben, dass alle zu einer Serie der Versuche verwendeten Röhrchen aus einer und derselben Glasröhre hergestellt sein müssen, damit sie möglichst identisch sind. Das Glas muss gegen Essigsäure widerstandsfähig sein. Die vorbereiteten Röhrchen werden in demselben Glycerinbad (früher beschrieben) bei constanter Temperatur erwärmt. Nach gewissen Zeitintervallen wurden die Röhrchen aus dem Bade genommen und rasch abgekühlt. Die abgekühlten Röhrchen wurden in Glasflaschen mit eingeschliffenen Glasstöpseln, welche etwa 10 ccm Alkohol (95°) enthielten, zertrümmert

und die freie Säure mit Barytwasser, unter Verwendung der Kiesel-
säure oder des Phenolphthaleins, alkalimetrisch bestimmt. Die gefun-
dene Menge freier Säure liess die Quantität des zersetzten Aethers
berechnen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



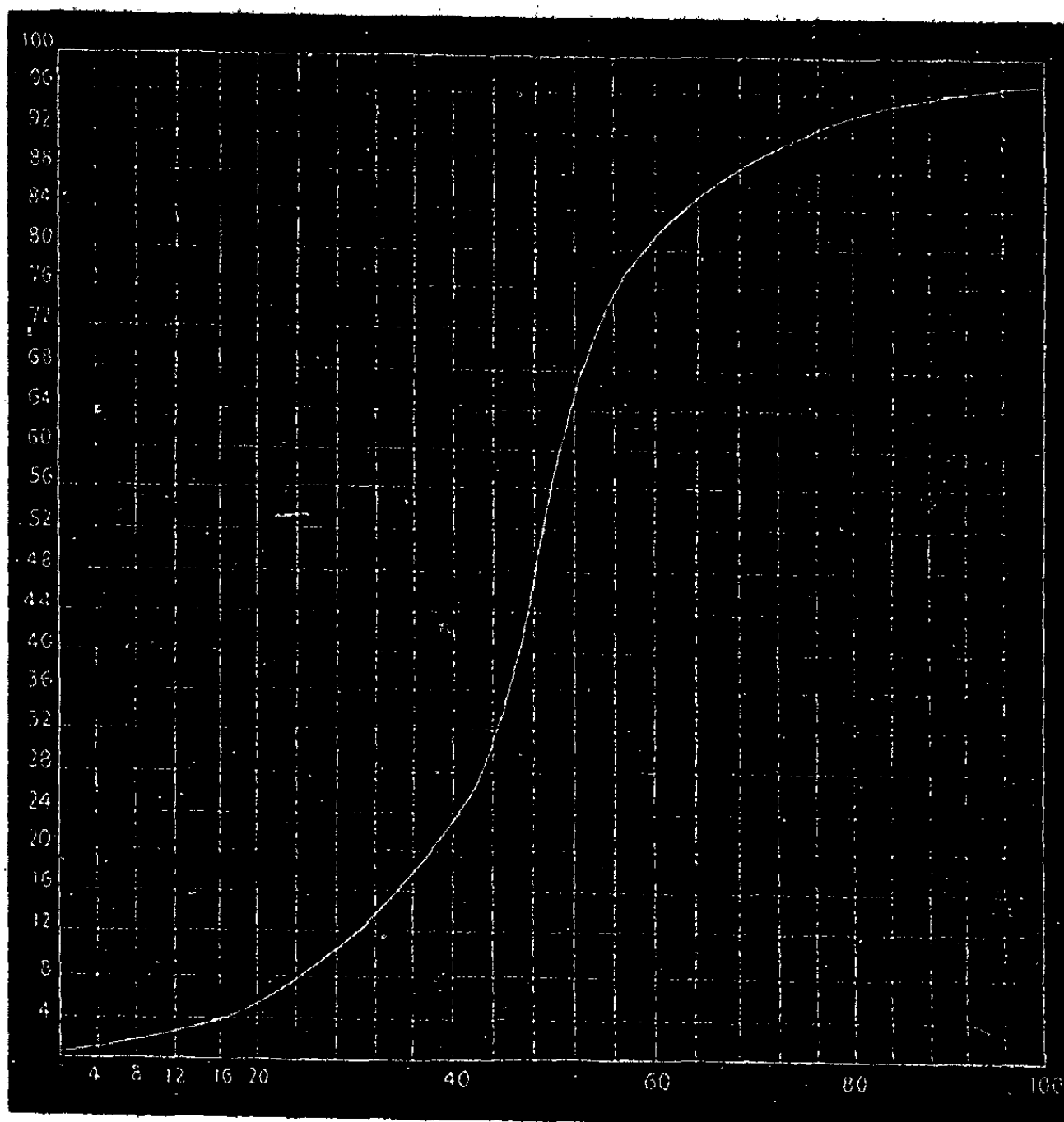
I. Serie. Temperatur 155°. Bei dieser Temperatur sind auch
die Aetherificierungsversuche ausgeführt worden. Die Tabelle giebt
die ganze Menge des zersetzten Aethers in Procenten in betreffender
Anzahl von Stunden, sowie die Menge, welche in je 4 Stunden zer-
setzt wird.

Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers	Zersetzt in je 4 Stunden	Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers	Zersetzt in je 4 Stunden
2	1.25		48	48.18	15.05
4	1.45	1.45	52	61.68	13.50
8	2.28	0.78	56	74.51	12.83
12	2.44	0.21	60	82.70	8.19
16	3.58	1.28	64	85.07	2.87
	3.87		72	89.16	2.04
20	3.91	0.19	76	92.02	2.86
24	6.22	3.32	80	95.18	3.16
	8.24		84	94.98	—
28	10.87	3.64	88	95.21	0.28
32	14.67	3.80	92	95.81	0.60
36	19.58	4.91	144	97.56	—
40	25.46	5.88	216	96.61	—
44	33.13	7.67			

Diese Tabelle bietet manches Bemerkenswerthe dar. Sehen wir
auf die Gesamtmenge des zersetzten Aethers, so erblicken wir, dass
ungeachtet des langen Erwärmens die Zersetzung keine vollständige
ist. Die Höhe der Grenze, sowie die Ursache, die sie hervorruft,
werden wir weiter ermitteln, sobald das ganze Experimentmaterial vor-
handen sein wird. Wenden wir uns zur Betrachtung der dritten Colonne
dieser Tabelle, welche uns die Geschwindigkeit der Zersetzung des
essigsauren Amyls darstellt. Obgleich die Versuchstemperatur voll-
kommen constant bleibt, verändert sich die Geschwindigkeit der Zer-
setzung und die Veränderung ist äusserst charakteristisch. Zunächst
ist die Geschwindigkeit etwa bis zur 20ten Stunde sehr klein, sodann
wächst sie rasch; bei 48 Stunden erreicht die Zersetzungsgeschwin-
digkeit ihr Maximum, sodann fällt die Geschwindigkeit zunächst
langsam, gegen Ende der Zersetzung wird sie wieder sehr klein. In

der mittleren Periode der Zersetzung, von der 44. bis zur 60. Stunde, werden 57.24 pCt. Aether zersetzt.

Folgendes ist die graphische Darstellung dieser Versuche, die Axe der Abscissen stellt Stunden, die der Ordinaten die Gesamtmenge des zersetzten Aethers in Procenten dar.



Die Curve bietet eine concave und eine convexe Krümmung; der Inflexionspunkt der Curve entspricht der maximalen Geschwindigkeit der Zersetzung.

Zwei charakteristische Merkmale begleiten somit die Zersetzung des essigsauren tertiären Amyls bei 155°: 1) die eigenthümliche Vertheilung der Geschwindigkeit der Zersetzung und 2) die Zersetzung zeigt eine Grenze. Um diese Eigenthümlichkeiten noch besser zu constatiren, wurden zwei folgende Serien der Versuche ausgeführt (chronologisch gingen diese Serien der ersten voran).

II. Serie. Temperatur 155°.

Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers	Zersetzt in je 4 Stunden	Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers	Zersetzt in je 4 Stunden
4	2.65	2.65	40	58.42	22.24
8	4.82	2.17	44	63.63	5.21
12	6.09	1.27	48	77.22	13.59
16	9.79	3.70	52	88.07	10.85
24	18.76	4.98	64	91.56	1.24
28	19.87	1.11	68	92.84	0.78
32	25.68	5.81	72	93.14	0.80
36	33.18	10.50	96	94.11	

Wenn wir die 28stündigen, sowie die 44stündigen Beobachtungen als vermuthlich fehlerhaft fortlassen, so sehen wir, dass auch in dieser Serie die Zersetzungsgeschwindigkeit ein Maximum bei 40 Stunden zeigt. Bei der graphischen Darstellung würde man auch hier eine Curve derselben Form bekommen wie die vorige, nur mit dem Unterschiede, dass der Inflexionspunkt etwas früher zu liegen kommt. Ich glaube, dass eine grössere Geschwindigkeit in diesem Falle vielleicht von Temperaturschwankungen herrührt (ein Unterschied von 2 oder 3° der Temperatur des Bades ist genügend, diese Acceleration zu erklären), vielleicht wäre es gut die Versuche mit einem anderen Präparat zu wiederholen. Bis zur Grenze bin ich in dieser Serie nicht gekommen; die Grenze sowie die letzte Phase der Zersetzung ist in folgender Serie bestimmt worden.

III. Serie. Temperatur 155°.

Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers	Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers
8	3.94	68	94.58
12	5.35	76	93.45
16	7.71	80	94.10
28	25.82	88	94.66
32	33.01	92	97.47
52	92.58	96	98.78
56	92.96	144	96.63
60	93.46	216	97.49
64	95.00		

Aus den vier letzten Bestimmungen dieser Serie, sowie den zwei letzten Bestimmungen der ersten Serie ist die Grenze im Mittel = 97.42 pCt. Bei so hoher Grenze ist es vielleicht nicht überflüssig zu

zeigen, dass die Zersetzung keine totale ist. Mit meinen titrirten Lösungen (ungefähr $\frac{1}{10}$ normal), wäre die Zersetzung total, müsste man 1 ccm mehr verbrauchen bei den Grenzebestimmungen, also eine Quantität, die um das zwanzigfache den möglichen Ablesungsfehler übersteigt.

Aus den Aetherificirungsversuchen des essigsauren Systems des tertiären Amylalkohols (obgleich unter etwas anderen Bedingungen verlaufend) kommt man zu derselben Grenze: es wurde nämlich gefunden, dass die Aetherificirungsgrenze des angeführten Systems bei $155^{\circ} = 2.53$ pCt. ist, was die Menge des gebildeten Aethers angiebt. Bei den Zersetzungsversuchen habe ich, wie soeben aufgeführt, die Zersetzungsgrenze zu 97.42 pCt. gefunden, folglich ist bei 155° die Menge des unzersetzten Aethers $= 2.58$ pCt., was mit obiger Zahl zusammenfällt. Es scheint mir hiernach die Existenz einer Grenze sowie deren Grösse ermittelt. Man muss annehmen, dass sie durch die entgegengesetzte Reaktion — die Verbindung des Amylens mit der Essigsäure bedingt wird. Dass diese Reaktion aber ganz unbedeutend ist, zeigt eben die hohe Zersetzungsgrenze des essigsauren, tertiären Amyls.

Für die Beurtheilung der Zersetzung des essigsauren, tertiären Amyls durch Wärme habe ich den Einfluss der Temperatur auf diese Zersetzung studirt, wozu folgende Serien von Versuchen angestellt wurden.

IV. Serie. Temperatur 145° .

Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers	Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers
24	2.96	120	90.98
76	21.38	144	94.91
100	60.54		95.48
104	70.66	168	96.22
108	81.44	264	96.70
116	88.90	312	96.84

Die Vertheilung der Geschwindigkeit der Zersetzung zeigt auch bei 145° dieselben Eigenthümlichkeiten wie bei 155° . Klein im Anfang, wird die Geschwindigkeit immer grösser, um nach dem Maximum wieder allmählig kleiner zu werden. Jedoch ist bei 145° die Geschwindigkeit der Zersetzung viel kleiner als bei 155° : so z. B. ist bei 155° die Zersetzung bis auf 60 pCt. höchstens nach 50 Stunden, wohingegen man bei 145° 100 Stunden verwenden muss, um dieselbe Quantität Aether zu zersetzen. Den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Zersetzung werden wir noch weiter und besser sehen; ob die Temperatur einen Einfluss auf die Zersetzungsgrenze ausübt, ist schwie-

riger definitiv festzustellen. Die Versuche bei 145° geben für die Zersetzungsgrenze im Mittel 96.59 pCt., gegen 97.42 pCt. bei 155°. Diese Zahlen liegen zu nahe an einander, um diese Frage zu entscheiden. Unglücklicherweise verläuft die Zersetzung bei noch niedrigeren Temperaturen so langsam, dass ich, wie man sehen wird, lange nicht zur Grenze kommen konnte. Ich gedenke diese Frage bei der Untersuchung der Zersetzung essigsaurer Aether anderer tertiären Alkohole nochmals zu prüfen.

V. Serie. Temperatur 140°. Ich kann nur 3 Versuche anführen: am siebenten Tage, nachdem die Versuche angefangen waren, war der Apparat durch eine, unerklärt gebliebene Explosion zertrümmert.

Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aether
24	1.89
48	3.74
96	4.23

Verglichen mit der Serie IV. ist ungeachtet des kleinen Intervalles der Temperatur (5°) eine sehr starke Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit zu bemerken. In folgender Serie ist die Zersetzung schon so langsam, dass die Zersetzungszeit in Tagen ausgedrückt werden muss.

VI. Serie. Temperatur 125°.

Zeit in Tagen	Gesamtmenge des zersetzten Aethers	Zeit in Tagen	Gesamtmenge des zersetzten Aethers
6	2.06	17	6.49
10	3.70	22	7.02
12	5.64	27	8.00
15	6.36	37	9.52
16	6.45	46	11.24

Nach 46 Tagen wurden die Versuche wegen der überaus langsamen Zersetzung abgebrochen.

VII. Serie. Temperatur 100°. Nach 22 Tagen ist noch keine Zersetzung zu bemerken und der Versuch wurde abgebrochen. Ob bei dieser Temperatur der Aether bei längerer Erwärmung gar nicht zersetzt wird, bleibt dahingestellt.

Wenden wir uns jetzt zur Besprechung der beschriebenen Versuche und stellen zunächst die Merkmale zusammen, die die Zersetzung des essigsauren, tertiären Amyls durch Wärme zeigt.

1. Die Zersetzung fordert einen gewissen Wärmegrad über 100°.
2. Die Zersetzung vollzieht sich bei einer und derselben Temperatur.

3. Je nach der Höhe der Temperatur bemerkt man die angefangene Zersetzung mehr oder weniger bald nach dem Beginn des Versuches; im günstigsten Fall wurde die beginnende Zersetzung erst nach zwei Stunden bemerkt.

4. Ist die Zersetzung begonnen, so ist ihre Geschwindigkeit zunächst sehr klein, wird aber mit der Zeit grösser, erreicht ein Maximum, sodann verlangsamt sie sich und endlich wird gleich Null.

5) Je höher die Versuchstemperatur, desto grösser ist die Zersetzungsgeschwindigkeit während aller angedeuteten Phasen der Zersetzung.

6) Die Zersetzung zeigt eine Grenze.

Die angeführten Merkmale der Zersetzung des tertiären Amylacetats sind am meisten denen der Dissociation ähnlich. Einen näheren Vergleich erschweren die eigenthümlichen Bedingungen meiner Versuche. Folgende Merkmale der Dissociation treffe ich bei der von mir beobachteten Zersetzung wieder: a) dass die Zersetzung nicht unter einer gewissen Temperatur beginnt und b) dass sie eine Grenze zeigt. Nur betreffs der Geschwindigkeit der Zersetzung stellt sich ein Unterschied ein. Bei meinen Versuchen wird das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Zeit erreicht, während die Temperatur dieselbe bleibt; bei der Dissociation flüssiger Verbindungen stellt sich dieses Maximum mit dem Steigen der Temperatur her. Die Form der Zersetzungscurven ist dieselbe, aber auf der Abscissenaxe ist bei meinen Versuchen die Zeit, bei den Dissociationszersetzungen die Temperatur aufgetragen.

Was die Dissociation flüssiger, organischer Verbindungen betrifft, so stützen wir uns auf die Versuche von Hrn. A. Würtz, ausgeführt mit dem tertiären Jod- und Bromamyl. Die Untersuchungsmethode war die Dampfdichtebestimmung (nach der Methode von Dumas) bei verschiedenen Temperaturen; aus der Verminderung der Dampfdichte wurde der Dissociationsgrad berechnet. Bei dieser Methode macht man die Annahme, dass, indem der Dampf in der kurzen Zeit des Versuches auf eine gewisse Temperatur erwärmt wird, sofort auch die dieser Temperatur entsprechende Dissociationsspannung erreicht wird. Diese Annahme muss aber erst bewiesen werden. Ich gedenke die Versuche von Hrn. A. Würtz zu wiederholen, entsprechend modificirt, und andererseits die Einwirkung der Temperatur auf das tertiäre Amylacetat im Dampfzustand zu untersuchen.

Petersburg, Oktober 1882.

476. L. F. Nilson: Untersuchungen über Thorit und über das Aequivalent des Thoriums.

[Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm den 13. September 1882 mitgetheilt¹⁾.

(Eingegangen am 12. Oktober; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Ueber Thorit von Arendal.

Unter verschiedenen seltenen Mineralien von Arendal in Norwegen beobachtete Freiherr Nordenskjöld²⁾ 1876 ein Silikat von ungefähr derselben Zusammensetzung wie Thorit von Brewig, welches in grossen, rothbraunen, fettglänzenden, quadratischen Prismen krystallisirt vorkam; eine Krystallform, die mit der des Zirkons übereinstimmte. In Bezug auf das Verhältniss der Bestandtheile giebt seine Analyse an, dass ein grösserer Gehalt von Uran, Eisen und Blei darin vorkommt als in dem bisher bekannten Thorit, und überdies wurden geringe Mengen Phosphorsäure und Ceritoxyde darin angetroffen, Verbindungen, welche im Brewigmineral entweder, nach vorhandenen Analysen, nicht vorgefunden oder auch darin möglicherweise übersehen sind.

Der Unterschied in der Zusammensetzung der beiden Mineralien war folglich so unbedeutend, dass das neue Silikat nicht als eine besondere Mineralspecies angesehen werden konnte. Die Verschiedenheit hängt augenscheinlich nur von einer Einmischung accessorischer Bestandtheile, wie von Apatit, Ferrihydrat und irgend einem Bleimineral ab. Ein neuer und willkommener Fundort war indessen angetroffen für den seltenen Thorit in einer Abänderung, die sich hauptsächlich durch ihren bedeutenden Urangehalt in der Form von Oxydul kennzeichnete.

Nachher hat man dasselbe Mineral auch bei Hitterö in Norwegen gefunden, nach einer Analyse von G. Lindström³⁾, der beobachtete, dass auch Yttererden darin vorkommen. Auch der sogenannte Uranothorit, der nach Collier⁴⁾ aus der Eisenerzregion von Champlain in New-York stammt, dürfte ohne Zweifel mit dem Arendalsmineral identisch sein. Ein Blick auf die Analysen der erwähnten Verfasser dürfte genügen, um dies darzuthun; der Uebersicht wegen ist auch die Analyse des Brewigminerals von Berzelius⁵⁾ beigelegt:

¹⁾ Öfvers. af k. Svenska Vet. Akad. Förhandl. 1882, No. 7.

²⁾ Geolog. Fören i. Stockholm Förhandl. III, No. 7.

³⁾ Dasselbst V, 500; Zeitschr. f. Krystallogr. u. Mineral. VI, 513.

⁴⁾ Zeitschr. f. Krystallogr. u. Mineral. V, 515.

⁵⁾ K. Svenska Vet. Akad. Handl. 1829, 1.

	I. Årendal	II. Hitterö	III. Champlain	IV. Brewig
Kieselsäure . . .	17.04	17.47	19.38	19.31
Phosphorsäure . .	0.86	0.93	—	—
Thorerde	50.06	48.66	52.07	58.91
Uranoxydul . . .	9.78	9.00	—	—
Uranoxyd	—	—	9.96	1.64
Manganoxyd . . .	Spuren	0.43	—	2.43
Zinnoxyd	—	—	—	0.01
Bleioxyd	1.67	1.26	0.40	0.82
Eisenoxyd	7.60	6.59	4.01	3.46
Thonerde	—	0.12	0.33	0.06
Ceritoxyde	1.39	1.54	—	—
Yttererden	—	1.58	—	—
Kalk	1.99	1.39	2.34	2.62
Magnesia	0.28	0.05	0.04	0.36
Natron	—	0.12	0.11	0.11
Kali	—	0.18	—	0.15
Wasser	9.46	10.88	11.31	9.66
	100.13	100.20	99.95	99.54

Dieser uranreiche Thorit scheint mir in chemischer Hinsicht von nicht unbedeutendem Interesse zu sein, insofern die beiden erst angeführten Analysen zeigen, dass der Urangehalt darin als Oxydul vorhanden ist, was ich auch meinstheils bestätigen kann. Es ist nämlich durch Zimmermann's¹⁾ vor Kurzem ausgeführte Untersuchung des metallischen Urans ausser jedem Zweifel, dass das fragliche Oxyd der Formel UO_2 entspricht, und da es aus chemischen Gründen sehr wahrscheinlich ist, dass auch die Thorerde eine entsprechende Zusammensetzung hat, so würde man daraus den Schluss ziehen können, dass Uranoxydul und Thorerde im Minerale einander in wechselnden Verhältnissen vertreten können; eine Annahme, welche durch die Thatsache bewährt wird, dass die Molekularvolumen der beiden Oxyde fast durch eine und dieselbe Zahl repräsentirt sind. Nach Peligot²⁾ ist nämlich das specifische Gewicht des Uranoxyduls = 10.15; dasselbe der Thorerde

¹⁾ Diese Berichte XV, 847.

²⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. II, 2, 375.

nach meinen unten angeführten Messungen = 10.22¹⁾). Daraus berechnen sich folgende Molekularvolumina:

UO ₂	26.79
ThO ₂	25.87.

In vollster Uebereinstimmung mit der Ansicht, welche Freiherr Nordenskjöld aus mineralogischen Gründen ausgesprochen hat, würde der Arendalsthorit, dem Gesagten nach, auch in chemischer Hinsicht nur eine uranreichere Abänderung des seit 1829 bekannten Thorits sein. Es wird zwar angegeben, dass das Brewigsmineral ebensowohl wie der Uranothorit von Champlain (siehe die Analyse oben) Uran als Trioxyd UO₃ enthalten sollte; da aber, wie Berzelius²⁾ gefunden hat, der Thorit von Brewig mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt, was auf dem Gehalt von 2.43 pCt. Manganoxyd beruht, so ist daraus einleuchtend, dass die Lösung des Minerals in dieser Säure nur Urantrioxyd enthalten kann, sobald die Menge desselben nicht grösser als 1.64 pCt. ist, auch wenn Uran ursprünglich im Minerale als Bioxyd vorkommt. Was endlich die Angabe von Collier anbetrifft, dass Thorit von Champlain Urantrioxyd enthält, so dürfte dieselbe vielleicht eine Bestätigung erfordern, da das Mineral seiner Zusammensetzung und übrigen Eigenschaften nach vollkommen mit den norwegischen Mineralien übereinzustimmen scheint.

Uebrigens verdient vielleicht hervorgehoben zu werden, dass im Thorit nicht weniger als sechs metallische Grundstoffe angetroffen sind, welche Oxyde nach der Formel RO₂ bilden können, nämlich Thorium, Uran, Cer, Mangan, Zinn und Blei.

Durch die grosse Liberalität von »Lars Hiertas Minne« (Stiftung zum Andenken von Lars Hierta) bin ich in den Stand gesetzt 2 kg dieses ebenso seltenen als kostbaren Thorits von Arendal zu bearbeiten und die Untersuchungen auszuführen, deren Resultat ich in diesem und folgendem Aufsätze mittheilen werde.

2. Darstellung von reinem Thoriumsulfat.

Das Mineralpulver wurde mit Salzsäure gelatinirt, die Kieselsäure nach Eintrocknen bei geeigneter Temperatur durch Dekantiren mit Wasser entfernt, die Lösung der Chloride concentrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat von Schwefelblei mit Ammoniak gefällt, das olivenfarbige Hydrat dekantirt, bis man im Waschwasser Kalk nicht mehr entdecken konnte, und dann in Salzsäure gelöst; die aus der Chloridlösung mit Oxalsäure niedergeschlagenen Oxalate wurden

¹⁾ Siehe unten Abschnitt 6.

²⁾ K. Svenska Vet. Akad. Handb. 1829, 4.

mit kochendem Wasser vollkommen rein gewaschen und gaben nach Glühen etwa 950 g einer bräunlich hellgelben Erde. Im Filtrate von den Oxalaten war der Urangehalt des Minerals als Chlorür vorhanden; dasselbe wurde auf Uranoxyd verarbeitet. Die nach dem erwähnten Verfahren gewonnene Erde wurde durch eine geeignete Menge concentrirter Schwefelsäure und etwas Wasser, womit man die Erde vor dem Zusatze der Säure durchfeuchtete, in einer Platinschale unter beträchtlicher Wärmeentwicklung leicht und vollständig in Sulfat übergeführt. Wendet man dabei kein Wasser an, so geht nur ein geringer Theil der Erde in Sulfat über. Nachdem Wasser und überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen ausgetrieben waren, blieb das neutrale, schwach gelbliche, wasserfreie Sulfat der rohen Thoriterde zurück.

Ausser Thoriumsulfat enthielt dieses Salz natürlich auch Sulfate von Ceritoxiden, von Yttererden, falls solche im Minerale vorhanden waren, und endlich von geringen Mengen solcher Metalloxyde, deren Oxalate zwar löslich in Salzsäure sind, aber dennoch die darin unlöslichen Oxalate bei deren Ausfällung mit freier Oxalsäure verunreinigen, nämlich die Oxyde des Eisens, Mangans und Urans. Indem ich auf die verschiedene Löslichkeit der vorhandenen Sulfate in Wasser von verschiedener Temperatur Acht gab, gelang es mir folgende sehr einfache und bequeme Methode aufzufinden und zu benutzen, um die Hauptmasse des gewonnenen Sulfats oder das Thoriumsalz vollständig von sämmtlichen es verunreinigenden Stoffen zu befreien und mithin dasselbe in reinem Zustande zu erhalten.

Um eine Lösung des wasserfreien Thoriumsulfats zu erhalten, ist es, wie bekannt, durchaus nothwendig Eiswasser anzuwenden und beim Einführen des Salzes in Wasser jede Temperaturerhöhung sorgfältig zu vermeiden, denn sonst bildet sich ein wasserhaltiges Sulfat, welches Berzelius¹⁾ so schwer löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur fand, dass Krystalle davon geraume Zeit darunter liegen können, ohne dass die scharfen Kanten der Winkel sichtbar abgerundet werden. Beim Erwärmen der eiskalten, gesättigten Lösung bis auf etwa $+20^{\circ}$ bildet sich mithin wasserhaltiges Sulfat und der Theil davon, welcher das Wasser nunmehr nicht zu lösen vermag, scheidet sich unbedingt in fester Form ab. Sind nun, wie im vorliegenden Falle, fremde Sulfate zugleich anwesend, die ein solches verschiedenes Verhalten gegen Wasser von 0° und 20° wie Thoriumsulfat nicht zeigen, so müssen sie in der Mutterlauge gelöst bleiben, aus welcher das Thoriumsalz in wasserhaltigem Zustande sich abgeschieden hat. Dies erhellt augenscheinlich aus folgendem Beispiele: 1 Theil wasserfreies Cero-

¹⁾ K. Svenska Vet. Akad. Handl. 1829, 22.

sulfat erfordert¹⁾ 6.2 Theile Wasser von 0°, aber nur 5.7 Theile von 20° zu seiner Lösung und ist also etwas löslicher bei dieser als bei jener Temperatur, während das wasserhaltige Salz, $\text{Ce}_2\text{3SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, welches hier auch berücksichtigt werden muss, sich in 6.7 Theile Wasser von 20° löst. Wasserfreies Thoriumsulfat²⁾ wird von etwa 20.6 Theile Wasser von 0° aufgenommen, das wasserhaltige³⁾ $\text{Th}_2\text{2SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ erfordert dagegen nicht weniger als 88 Theile Wasser derselben Temperatur und, dem Gesagten nach, gewiss bedeutend viel mehr von 20° zu seiner Lösung. Daraus geht deutlich hervor, dass die Sulfate der Ceritoxyde und die noch löslicheren Sulfate der Yttererden, falls sie in geringer Menge mit einer überwiegenden Quantität Thoriumsulfat gelöst vorkommen, in der Mutterlauge gelöst bleiben müssen, aus welcher sich das letzte Salz beim Erwärmen der eiskalten Lösung auf 20° im hydratischen Zustande ausgeschieden hat; dies muss ebenso der Fall werden mit den übrigen nur spurenweise in der Lösung vorkommenden fremden Salzen von Uranyl, Eisenoxyd und Manganoxydul, und wenn man einige Male dasselbe Verfahren wiederholt, muss schliesslich ein ganz reines Thoriumsulfat sich niederschlagen, alles Voraussetzungen, die sich durch die unten anzuführenden Versuche vollkommen berechtigt erwiesen haben.

Das wasserfreie Sulfat der rohen Thoriterde löste sich leicht in 5 Theilen Eiswasser. Reines Thoriumsulfat soll, der soeben erwähnten Angabe nach, zu seiner Lösung mehr als viermal diese Quantität erfordern. Die von mir beobachtete grössere Löslichkeit des unreinen ebensowohl wie des reinen Thoriumsalzes (siehe unten) kann darauf beruhen, dass die eingemengten Sulfate, wie oft der Fall zu sein pflegt, dieselbe bedeutend erhöhen, theils lässt sie sich möglicherweise erklären aus der bekannten Neigung des Thoriumsulfats übersättigte Lösungen zu geben.

Wenn nun eine beim Gefrierpunkte gesättigte Lösung des unreinen Sulfats, welche der fremden Einmischungen zufolge einen Stich ins Gelbe zeigte, in ein Bad mit lauwarmem Wasser gestellt wurde und sich darin auf 20° erwärmt hatte, so entstand bald ein reichlicher, schwerer, schneeweisser, krystallinischer Niederschlag von wasserhaltigem Thoriumsulfat, der etwa zwei Drittel des gelösten Salzes enthielt. Nachdem derselbe sich vollständig ausgeschieden und abgesetzt hatte, goss man die Mutterlauge ab und wusch das Sulfat erst durch Dekantiren und zuletzt auf einem Saugfilter mit Wasser in der Kälte vollkommen aus. Die in Platinschalen eingedampfte Mutterlauge gab wieder wasserfreies Sulfat, welches derselben Behandlung unterworfen

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. II, 1, 514.

²⁾ Dasselbst II, 1, 686.

³⁾ Dasselbst II, 1, 688.

wurde u. s. w., bis man eine Lösung erhielt, welche unter den erwähnten Umständen kein Thoriumsulfat mehr abschied. Betreffs der Untersuchung ihrer näheren Bestandtheile verweise ich auf den nächsten Abschnitt (3) unten.

Das wasserhaltige Thoriumsulfat, welches dem beschriebenen Verfahren nach niedergeschlagen und von Mutterlauge vollständig befreit war, wurde wieder in wasserfreies Salz übergeführt, dessen gesättigte, eiskalte Lösung dann auf 20° erwärmt wurde u. s. w. Die Menge des Eiswassers, worin das wasserfreie Salz gelöst wurde, erhöhte man bei jeder Ruhe, so dass schliesslich zu 1 Theil Salz 10 Theile Wasser benutzt wurden. Obwohl diese Wassermenge nur die Hälfte von dem beträgt, was das Salz, der oben angeführten Angabe nach, zur Lösung erfordern sollte, löste es sich dennoch beinahe vollständig; nur eine sehr geringe Quantität, höchstens 1 pCt., blieb stets ungelöst zurück und wurde durch Filtriren abgeschieden. Dieser Rückstand besteht ohne Zweifel aus wasserhaltigem Thoriumsulfat, welches bei zu raschem Einführen des wasserfreien Sulfates in das kalte Wasser unter Temperaturerhöhung direkt gebildet und also niemals in Lösung gegangen war. Mehrere Versuche haben nämlich erwiesen, dass das ungelöste Salz eine Erde von eben demselben Molekulargewicht stets enthielt wie diejenige der ganzen Sulfatmenge, wovon dasselbe den ungelösten Rest bildete.

Nach wiederholtem Ausfällen von wasserhaltigem Sulfat aus der eiskalten Lösung des wasserfreien Salzes bei deren Erwärmung auf 20°, schied sich endlich ein Thoriumsulfat ab, das allen Zeichen nach rein war. Da es hier gilt, dieses Salz von Sulfaten anderer Grundstoffe von niedrigerem Aequivalent als Thorium zu befreien, so ist natürlich der Zweck erreicht, sobald das in der Mutterlauge bleibende Sulfat eine Erde von genau demselben Molekulargewicht enthält wie diejenige, welche sich aus derselben als wasserhaltiges Salz niederschlägt. Dass man nach vier Ausfällungen des wasserhaltigen Sulfates gewiss diese Grenze erreicht hat, geht aus unten anzuführenden Versuchen zur Aequivalentbestimmung des Thoriums einleuchtend hervor; es kann jedoch möglich sein, dass zwei bis drei Mal wiederholtes Ausfällen des Sulfates dazu genügen.

3. Uebrige Erden des Arendalstheorit.

Bei der Darstellung von reinem Thoriumsulfat nach dem oben angegebenen Verfahren wurde schliesslich eine gelbe Mutterlauge erhalten, aus welcher man nach Abdampfen ein gelbes, wasserfreies Sulfat gewann, dessen bei 0° gesättigte wässrige Lösung (1 Theil Salz auf 4 Theile Wasser) kein Sulfat mehr bei 20° sogleich fallen liess, wohl aber, sich selbst einige Zeit überlassen, etwas Thoriumsulfat in

ziemlich grossen Krystallen allmählich abschied. Diese Lösung erzeugt im Spektrum Absorptionslinien, die die Anwesenheit von Gadolinit- und Ceritmetallen ebenso wie von Uran anzeigten. Um die geringe Uranquantität zu entfernen, wurde die Lösung mit Oxalsäure niedergeschlagen; das Oxalat gewaschen, getrocknet und geglüht, gab etwa 80 g Oxyd von demselben Aussehen wie die ursprüngliche Erde; die bräunlich hellgelbe Farbe rührt natürlich von den Gadolinit- und Ceriterden her, beruht aber auch auf einem Gehalt von Mangan. Dieses Metall folgt nämlich, wie ich stets gefunden habe, den festeren Erden hartnäckig, sobald man dieselben mit Oxalsäure aus einer Lösung niederschlägt, die etwas Mangan enthält. Diese Erde, deren Menge mithin nur 9—10 pCt. von der ursprünglich in Arbeit genommenen Quantität betrug, wurde in Sulfat überführt, das eine lebhaft gelbe Farbe annahm, sobald Wasser und Schwefelsäureüberschuss entfernt waren. Seine ebenfalls gelbe wässrige Lösung wurde mit Kaliumsulfat, welches in einem Platinnetz darin aufgehängt war, allmählich gesättigt. Nach Verlauf von ein paar Tagen erzeugt die nunmehr kaum gefärbte Lösung im Spektrum nicht weiter die Absorptionslinien des Didyms, während ein reichlicher, gelber, unter den vorhandenen Umständen unlöslicher Absatz von Doppelsulfaten den Boden und die Wände des Gefässes bedeckte, der nach einiger Zeit aus der Flüssigkeit abgeschieden und mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gewaschen wurde. Das Filtrat davon, das nun die Yttererden enthielt, lieferte nach wiederholter Fällung mit Ammoniak ein alkalifreies Hydrat, woraus man das Oxalat bereitete und durch Glühen desselben etwa 14 g Erden gewann. Unter der Annahme, dass die Yttererden bei Behandlung der Sulfatlösung mit Kaliumsulfat vollständig gelöst bleiben, was meiner Erfahrung nach dennoch bei weitem nicht der Fall ist, würde der Thorit von Arendal etwa 0.7 pCt. dieser Erden enthalten. Betreffend die näheren Bestandtheile darin, kann ich blos erwähnen, dass die Erde ihrer Eigenschaften nach vollständig mit dem Erdgemisch übereinstimmt, das man aus Gadolinit unmittelbar erhält. Ihre Farbe war nämlich ockergelb und mit Salpetersäure, wovon die Erde leicht aufgenommen wird, erhielt man eine hyacinthrothe Lösung, die im Spektrum sämtliche Absorptionslinien erzeugte, welche für die alte Erbinerde ($RO = 129.1$) charakteristisch waren. Man kann also annehmen, dass alle die Erden, worin man auf Grund der Variation der Absorptionsbänder die Erbinerde von diesem Molekulargewichte nunmehr zerlegt hat, auch unter den Yttererden vorkommen, die zu so geringer Menge in Thorit von Arendal vorkommen; mehr als wahrscheinlich dürfte wohl auch Yttererde und Ytterbinerde als Bestandtheile dieser angenommen werden können. Die geringe Menge von nur 14 g Erden erlaubte mir dennoch nicht dies experimentell zu entscheiden.

Die mit Kaliumsulfat gefällten gelben Doppelsulfate wurden in kochendem, mit Salzsäure versetzten Wasser gelöst und gaben nach wiederholter Fällung mit Ammoniak alkalifreies Hydrat; die Nitrate davon wurden abgetrieben, bis reichliche, gelbe Dämpfe sich entwickelten; nach Kochen des Rückstandes mit Wasser erhielt man theils eine Lösung, worin Didym sich concentrirte, theils unlösliche, basische Nitrate. Die basischen Nitrate, deren Lösung in Salpetersäure keine Absorptionslinien weiter erzeugten, gaben ein gelbes, wasserfreies Sulfat; die ebenfalls gelbe wässrige Lösung desselben entfärbte sich mit schwefliger Säure, lieferte aber nach Abdampfen von Wasser und Schwefelsäureüberschuss immerfort ein gelbes, wasserfreies Sulfat, wie oft man auch diese Operation wiederholte. Dieses Verhalten deutete die Anwesenheit des Cers an; es war auch darin vorhanden, was sich gleichfalls aus der rothgelben Farbe erwies, welche die Lösung der basischen Nitrate in Salpetersäure annahm; aber der Umstand, dass das wasserfreie Sulfat, obwohl mit schwefliger Säure entfärbt, stets seine gelbe Farbe wieder annahm, sobald die freie Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur entfernt wurde, blieb unerklärlich, bis ich auf den Gedanken fiel, zu untersuchen, wie ein Gemisch von reinem Cero- und Thoriumsulfat unter eben denselben Umständen sich verhielt. Ich fand dann, dass ein solches Gemisch sich gelb färbte und dass die gelbe Farbe durch schweflige Säure verschwand, aber in dem wasserfreien Sulfate wieder zum Vorschein kam, Umstände, die mir sehr auffallend und bemerkenswerth scheinen. Die Gelbfärbung des Gemisches kann nur von der Bildung von Cerisulfat herrühren; möglicherweise dürfte man das Räthsel durch die Annahme erklären können, dass Cerbioxyd und Thorerde isomorph sind. Man dürfte dann vielleicht annehmen, dass das Thoriumsulfat das Cerosulfat veranlasst, aus dem vorhandenen Schwefelsäureüberschuss Sauerstoff aufzunehmen, um somit ein Doppelsalz: Cerithoriumsulfat bilden zu können. Die Molekularvolumne des Cerbioxyds¹⁾ und der Thorerde²⁾, welche fast identisch sind, nämlich $CeO_2 = 25.45$ und $ThO_2 = 25.87$ weisen diese Erklärung der eigenthümlichen Erscheinung keineswegs zurück. Soviel ich weiss, ist das Verhalten des Cerosulfats, beim Erhitzen mit Thoriumsulfat und Schwefelsäure Cerisalz zu geben, bisher nicht beobachtet worden.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass Thorit von Arendal Cer und Didym enthält, aber nur in unbedeutender Menge, denn die Hauptmasse der Erde, die als Kaliumdoppelsulfat niedergeschlagen wurde, bestand aus Thorerde. Aus der gesättigten, entfärbten Sulfatlösung krystallisirte auch ein ziemlich reines Thoriumsulfat aus, während die

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1461.

²⁾ Siehe unten Abschnitt 6.

Sulfate der Ceritmetalle als leichter löslich in der Mutterlauge blieben. Ob andere als die erwähnten Ceritmetalle im Minerale vorkommen, bin ich gegenwärtig ausser Stande zu entscheiden.

4. Bestimmung des Aequivalents von Thorium.

Von unten anzuführenden Versuchen sind 1—6 mit demjenigen Sulfate angestellt, das nach viermal wiederholtem Ausfällen erhalten wurde = A; die Versuche 7—10 dagegen mit dem Sulfate ausgeführt, das beim Ausfällen von A in der Mutterlauge gelöst blieb = B. Um nun A und B für die Aequivalentbestimmungen vollkommen rein zu erhalten, wurden diese Produkte folgender Behandlung unterworfen. Ihre klare wässrige Lösung wurde mit überschüssigem Ammoniak gekocht, das Hydrat gewaschen, in Salzsäure gelöst, wieder gefällt und durch Dekantiren mit Wasser vollkommen ausgewaschen, dann wieder in Salzsäure gelöst und mit einer aus sublimirter Oxalsäure dargestellten Lösung gefällt. Die durch Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Oxalats gewonnene schneeweisse Erde gab nun nach Erhitzen mit ein wenig Wasser und Schwefelsäure, welche man zu dem Zwecke besonders destillirt hatte und die gar keinen Glührückstand ergab, ein durchaus reines Sulfat der Erden von A und B. Nachdem diese Sulfate in etwa 50 Theilen Wasser gelöst und die Lösungen zur freiwilligen Krystallisation sich selbst an der Luft überlassen waren, schied sich das Sulfat aus der Lösung A in grossen, wasserhellen, glänzenden, luftbeständigen Krystallen allmählich ab, welche genau nach der Formel $\text{Th}_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt waren. Diese Lösung krystallisirte nämlich anfangs bei einer Zimmertemperatur von etwa $+15^\circ$ und setzte auch fort bei etwas erhöhter Temperatur dieselben Krystalle abzuscheiden, während dagegen in der Lösung des Sulfates B, welche bei ungefähr $+25^\circ$ krystallisirte, ein anderes Sulfat $\text{Th}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ Aggregate von unansehnlichen und undurchsichtigen Krystallen bildeten. Der Wassergehalt desselben entsprach indessen nicht durchaus 8 Molekülen, sondern fiel ein wenig höher (0.187—0.247 pCt.) aus, was auf Rechnung der Hygroskopicität des Salzes geschrieben werden muss.

Die so gewonnenen Krystalle der verschiedenen Sulfate A und B wurden aus der Mutterlauge aufgenommen, einige Mal mit destillirtem Wasser abgespült, wovon dieselben keine sichtbare Veränderung erlitten. ferner auf geglättetes Fliesspapier gelegt und dazwischen zuletzt gelinde gepresst und dann in wohl verschlossenen Glasröhrchen aufbewahrt. Zu den Aequivalentbestimmungen pulverisirte man die Salze im Achatmörser, presste das Pulver schnell zwischen geglättetem Filtrirpapier und wog unmittelbar danach das Salz ab. Durch vorsich-

tiges Erhitzen der wasserhaltigen Salze über freiem Feuer, bei einer Temperatur, wobei nur das Krystallwasser entweichen konnte, wurde dasselbe genau bestimmt und als man nachher das rückständige, neutrale, wasserfreie Sulfat höher und zuletzt zu vollster Weissgluth erhitzte, blieb die reine Thorerde zurück, deren Gewicht bestimmt wurde, während der Gewichtsverlust aus dem Schwefelsäureanhydrid bestand. Die Genauigkeit des Versuchesresultates hängt wesentlich von dem Grade der Vollständigkeit ab, womit man im Staude ist, die Wägungsfehler zu eliminiren, welche von der Hygroskopicität der gewogenen Substanzen verursacht werden. Da wasserfreies Thoriumsulfat ziemlich schnell Feuchtigkeit aus der Luft absorhirt, so machte schon dieser Umstand mir einen hinreichenden Grund aus, um bei den Aequivalentbestimmungen lieber von dem wasserhaltigen Sulfate $\text{Th}_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ auszugehen, welche sich mit der grössten Schärfe wägen liess, nachdem dasselbe in fein zertheiltem Zustande zwischen Fliesspapier von jeder hygroskopischen Feuchtigkeit befreit war, ohne dabei eine Spur seines Krystallwassers zu verlieren. Betreffend das Sulfat B, musste ich meine Absicht aufgeben, auch dasselbe im wasserhaltigen Zustande den Bestimmungen zum Grunde zu legen, da dasselbe nicht, wie das wasserreichere Salz, nach Pressen abgewogen werden konnte, ohne dabei, wie schon erwähnt, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen. Die Versuche 7—10 sind in Folge dessen mit daraus gewonnenem wasserfreiem Sulfat ausgeführt und ergeben, wie man sieht, sehr übereinstimmende Werthe. Aber auch die Thorerde entzieht der Luft Feuchtigkeit und so schnell, dass es auf die Gewichtsbestimmung desselben einen sehr merkbaren Einfluss ausübt. Diese Erfahrungen stimmen mit den von mir und Otto Pettersson bei Bestimmung der Aequivalente von Beryllium¹⁾ und Scandium²⁾ beobachteten Thatsachen durchaus überein und die Fehler machen sich in diesem Falle um so viel mehr geltend, als das Aequivalent des Thoriums grösser ist. Die Fehlerquellen liessen sich indessen, ganz wie in den erwähnten Fällen, gänzlich dadurch umgehen, dass der Platintiegel, worin das wasserfreie Sulfat oder die daraus ausgeglühte Thorerde gewogen wurde, unmittelbar nach dem Erhitzen unter einen Exsiccator mit Phosphorsäureanhydrid gestellt und bald nach dem Erkalten gewogen wurde. Die Constanzwägung nahm nur einen Augenblick in Anspruch. Um das Gewicht des wasserhaltigen und des wasserfreien Sulfates und der Thorerde kennen zu lernen, war es auch durchaus nothwendig, das Gewicht des Tiegels unter verschiedenen Umständen auf's genaueste zu bestimmen; man wog ihn so nach dem Erkalten theils an der Luft, theils an der mit Phosphorsäureanhydrid

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1453.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1441.

getrockneten Luft und endlich wurde sein Gewicht wieder bestimmt, nachdem die Thorerde darin ausgeglüht war. Der Gewichtsunterschied der Tiegel betrug unter diesen verschiedenen Umständen immer einige Zehntel eines Milligramms bei einem Tiegelgewicht von etwa 25 g. Ich wandte zu den Wägungen eine treffliche Bunge'sche Wage an, deren Empfindlichkeit 0.1 mg war; den benutzten, derselben zugehörigen Gewichtssatz calibrierte ich mit Hilfe derselben Wage und fand denselben ganz korrekt.

Bei sorgfältiger Arbeit liess die zur Analyse des Thoriumsulfats angewandte Methode nichts zu wünschen übrig, wie man aus den unten angeführten Zahlen ersieht; eine genauere Uebereinstimmung als die verschiedenen Versuche untereinander zeigen, dürfte kaum erreicht werden können.

Der Berechnung vom Aequivalent des Thoriums habe ich bei dem wasserhaltigen Sulfat das Verhältniss $9\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3 : \text{ThO}_2$ zu Grunde gelegt, da die Analyse von dem krystallisirten Salze ausging und einerseits Wasser und Schwefelsäureanhydrid als Gewichtsverlust, andererseits Thorerde als Glührückstand ergab. Man kann auch die Berechnung nach dem Verhältniss $9\text{H}_2\text{O} : \text{ThO}_2$ oder auch $2\text{SO}_3 : \text{ThO}_2$ ausführen, und wird dann finden, dass die Werthe des Aequivalents, die sich in den verschiedenen Fällen herleiten, nur höchst unbedeutend von dem differiren, welcher nach der erst erwähnten Berechnungsart gefunden ist, ein Umstand, der mir in hohem Grade die Zuverlässigkeit der Versuche zu bezeugen scheint. Setzt man das Aequivalent des Sauerstoffs = 8 und des Schwefels = 16, so berechnet sich nämlich das Aequivalent des Thoriums aus diesem Verhältniss = 57.98, aus jenem = 58.23, während dasselbe in der Tabelle = 58.11 oder gerade das Medium der beiden vorigen ist:

Versuch	Einge- wogenes Sulfat	Gehalt von H ₂ O		Gehalt von SO ₃		von H ₂ O + SO ₃ Gehalt		Gehalt von TO ₂		Thorium	
		G		G		G		G		Aequivalent	Atom = Th ^{IV}
		g	pCt.	g	pCt.	g	pCt.	g	pCt.	Sauer- stoff = 8 Schwefel = 16	Sauer- stoff = 16 Schwefel = 32
A	1.	2.0549	0.5666	27.573	0.5616	27.330	1.1282	54.903	0.9267	45.097	232.40
	2.	2.1323	0.5877	27.562	0.5831	27.346	1.1708	54.908	0.9615	45.092	232.43
	3.	3.0017	0.8278	27.578	0.8207	27.341	1.6485	54.919	1.3532	45.081	232.32
	4.	2.7137	0.7486	27.586	0.7416	27.328	1.4902	54.914	1.2385	45.086	232.50
	5.	2.6280	0.7246	27.572	0.7185	27.340	1.4431	54.912	1.1849	45.088	232.39
	6.	1.9479	0.5370	27.568	0.5324	27.332	1.0694	54.901	0.8785	45.099	232.52
Mittel	—	—	—	27.573	—	27.336	—	54.909	—	45.091	232.43
B	7.	wasserfrei 1.4467	—	—	0.5454	37.700	—	—	0.9013	62.300	232.39
	8.	1.6970	—	—	0.6398	37.702	—	—	1.0572	62.298	232.38
	9.	2.0896	—	—	0.7879	37.706	—	—	1.3017	62.294	232.34
	10.	1.5710	—	—	0.5923	37.702	—	—	0.9787	62.298	232.38
Mittel	—	—	—	—	—	37.703	—	—	—	62.297	232.37

Aus den Ziffern dieser Tabelle erhellt deutlich: 1) dass die zu den beiden Versuchsserien angewandten Sulfate A und B ein Thoriummetall von genau demselben Aequivalent enthielten; 2) dass das Thoriumsulfat durch die zu seiner Darstellung benutzte Methode folglich in ganz reinem Zustande erhalten wurde; 3) dass das Aequivalent des Thoriums = 58.10 ist, wenn das des Sauerstoffs = 8 und des Schwefels = 16; 4) dass das Atomgewicht des Thoriums = 232.40 ist, wenn man dasselbe als vierwerthig betrachtet, was unten immer der Fall sein soll.

Berechnet man nun die procentische Zusammensetzung vom wasserhaltigen und wasserfreien Thoriumsulfat und wendet dabei den aus den obigen Versuchen hergeleiteten Werth des Thoriumatoms = 232.40 an, so erhält man folgende Zahlen, die mit den Mitteln der Versuchsergebnisse zusammengestellt sind:

Th 2SO ₄ + 9H ₂ O:	Berechnet		Gefunden
ThO ₂	264.4	45.089	45.091 pCt.
2SO ₃	160.0	27.285	27.336 »
9H ₂ O	162.0	27.626	27.573 »
	586.4	100.000	100.000 »
Th 2SO ₄ :			
ThO ₂	264.4	62.300	62.297 »
2SO ₂	160.0	37.700	37.703 »
	424.4	100.000	100.000 pCt.

5. Uebersicht der früheren Aequivalentbestimmungen des Thoriums.

Um das Aequivalent des von ihm eben entdeckten Grundstoffes kennen zu lernen, führte Berzelius¹⁾ 1829 einige Versuche aus. Er bestimmte in zwei Analysen des in der Hitze gefällten Thoriumsulfats den Gehalt von Thorerde und von Schwefelsäure (als Baryumsulfat). Aus dem Verhältniss $2\text{SO}_3:\text{ThO}_2$ bietet sich das Atomgewicht $\text{Th} = 239.52$ und 235.43 her; aus seiner Analyse des Kaliumthoriumsulfats berechnet man aus dem Verhältniss $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{ThO}_2$ dasselbe zu 236.99, dagegen aus $\text{SO}_3:\text{ThO}_2$ zu 240.20. Der Mittelwerth dieser unter einander so abweichenden Zahlen ist = 238.04 und konnte, wie Berzelius selbst bemerkt, nur als ein annähernd richtiger Ausdruck für den gesuchten Werth angesehen werden.

Eine noch geringere Uebereinstimmung zeigen untereinander die Werthe, welche Chydenius²⁾ 1861 sowohl aus eigenen als verschie-

¹⁾ K. Swenka Wet. Akad. Handb. 1829, 13. — Lehrbuch III, 1224.

²⁾ Kemisk underhökning of Thorjord och Thorhalter. Diss. acad. Helsingfors 1861.

denen Analysen anderer Chemiker (Berzelius, Berlin) berechnet; da die Analysen indessen nicht zu dem Zwecke besonders ausgeführt wurden, ist es ganz natürlich, dass dies auch der Fall werden musste. Ich kann deshalb mit Recht unterlassen dieselben hier näher zu erwähnen und beschränke mich darauf nur anzuführen, dass er aus den Analysen vom Sulfat, Kaliumthoriumsulfat, Acetat, Formiat und Oxalat meistens als Mittel mehrerer Bestimmungen folgende respective Werthe für Th berechnet: 237.40, 237.57, 237.30, 241.80, 231.39. Der Mittelwerth aller wird nach Chydenius 236.64.

Ein paar Jahre später suchte Delafontaine¹⁾ durch zu dem Zwecke besonders angestellte Versuche die Frage zu lösen. Er bestimmte den Gehalt der Thorerde sowohl im Salze $\text{Th } 2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ zu 45.062 pCt. (Mittel von 5 Bestimmungen; Max. 45.21, Min. 44.90), als auch in $2(\text{Th } 2\text{SO}_4) + 9\text{H}_2\text{O}$ zu 52.511 pCt. (Mittel von 14 Bestimmungen; Max. 52.96, Min. 52.13). Aus dieser Versuchsreihe leitet sich $\text{Th} = 232.11$ her, ein Werth der mit meinen oben beschriebenen Bestimmungen sehr nahe übereinstimmt, aus jener dagegen 234.48. In dem wasserärmeren Salze bestimmte er zugleich in drei Versuchen den Gehalt von Schwefelsäure als Baryumsulfat zu 32.19, 32.16 und 31.42 pCt.; aus dem Verhältniss $2\text{SO}_3 : \text{ThO}_2$ berechnet sich daraus $\text{Th} = 229.05$, 229.25 und 235.40, aber eine derartige Schwefelsäurebestimmung schliesst, wie bekannt, bedeutende Fehlerquellen ein und ist am allerwenigsten geeignet, Atomgewichtsbestimmungen zu Grunde gelegt zu werden. Die von Delafontaine erhaltenen Werthe weichen, wie man sieht, von einander allzu viel ab, dass der daraus berechnete Mittelwerth als zuverlässig angesehen werden könnte.

Ferner hat Hermann²⁾ eine Analyse des in der Kochhitze gefällten Thoriumsulfats veröffentlicht, worin er 52.87 ThO_2 , 32.11 SO_3 und 15.02 H_2O fand. Das Verhältniss $2\text{SO}_3 : \text{ThO}_2$ giebt $\text{Th} = 231.45$, aber $9\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_3 : 2\text{ThO}_2$ dagegen = 238.35; den verschiedenen Berechnungsarten nach erhält man also Zahlen, welche von einander so bedeutend abweichen, dass man auf diese Analyse, so wie sie vorliegt, für den fraglichen Zweck keine Rücksicht nehmen kann.

In einer Abhandlung, worin er verschiedene Thoriumverbindungen beschrieb, theilte Cleve³⁾ 1874 zwei Versuchsreihen mit, in der Absicht angestellt, die Frage über den wahren Werth des Atomgewichtes des Thoriums zu entscheiden. Aus denselben berechnet er $\text{Th} = 233.80$.

¹⁾ Arch. des. soc. phys. et nat. [2] 18, 343.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 93, 114.

³⁾ Bihang till Swenska Wet. Akad. Handb. Bd. 2, No. 6.

und 233.97 oder abgerundet = 234. In der einen Reihe bestimmte er den Gehalt der Thorerde durch Glühen des wasserfreien Sulfats zu 62.423 pCt. (Mittel von 6 Versuchen; Max. 62.477, Min. 62.357); in der andern verbrannte er in einem Plattenschiffchen das Oxalat $\text{Th}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ mittelst Sauerstoffs, nahm die gebildete und getrocknete Kohlensäure in Kalilauge auf, deren Gewichtsvermehrung bestimmt wurde und wog endlich auch die nach der Verbrennung im Schiffchen rückständige Thorerde. Man erhielt auf diese Weise als Mittel von 4 Versuchen 59.44 pCt. Thorerde (Max. 59.49, Min. 59.32) und 39.34 pCt. Kohlensäure (Max. 39.42, Min. 39.24). Aus dieser Reihe berechnet sich $\text{Th} = 233.80$ (Max. 234.40, Min. 233.04); aus jener Reihe leitet sich $\text{Th} = 233.96$ her (Max. 234.22, Min. 233.58), wenn man nämlich im letzteren Falle der Berechnung das Verhältniss $4\text{CO}_2 : \text{ThO}_2$ zum Grunde legt.

Aus diesem Ueberblick früherer Versuche zur Bestimmung des Äquivalents von Thorium dürfte man ersehen, dass nur die zuletzt angeführten, besonders auf Grund der trefflichen Uebereinstimmung des Resultats der beiden Versuchsreihen, als befriedigend angesehen werden können; alle übrigen weichen nämlich in dieser Hinsicht allzu viel von einander ab, um Vertrauen zu verdienen. Cleve's Versuche sind auch ohne Zweifel mit einem Materiale vorzüglicher Reinheit ausgeführt, aber bei denselben, wie bei allen Früheren ist leider die Hygroskopicität der gewogenen Substanz, besonders die der Thorerde nicht gehörig berücksichtigt worden und doch übt dieselbe, wie schon oben erwähnt, einen so bedeutenden Einfluss auf die Wägungen aus, dass der Unterschied zwischen den Resultaten seiner Bestimmungen und der Meinigen möglicherweise darauf ganz und gar beruhen kann. Eine ganz minimale Steigerung des Gewichts der Thorerde ist nämlich bei den gewogenen Quantitäten davon hinreichend um das Atomgewicht von 232.4 bis auf 234 zu erhöhen, wie man sich durch einfache Rechnung überzeugen kann. — Die treffliche Uebereinstimmung andererseits, welche seine beiden Versuchsreihen untereinander zeigen, dürfte bei näherer Erwägung mehr scheinbar als wirklich sein. Legt man nämlich bei der Berechnung des Atomgewichts aus der Analyse des Oxalats das Verhältniss $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{O}_3 : \text{ThO}_2$ zum Grunde, so fällt der Werth desselben zu 231.78 herab und da derselbe weit geringer ist als die Zahl, die sich sowohl aus dem Verhältniss $4\text{CO}_2 : \text{ThO}_2$ (233.97) als auch aus der Analyse des Sulfats (233.80) berechnet, so folgt daraus, dass die Analyse des Oxalats bei der befolgten Methode mit constanten Fehlern behaftet sein muss. Und es dürfte nicht schwierig sein einige Gründe dazu zu entdecken. Wie bekannt erleidet man bei der Verbrennung organischer Stoffe aus all-

gemein bekannten Gründen¹⁾ einen fast unvermeidlichen Verlust an Kohlenstoff, im Durchschnitt etwa 0.1 pCt. Es ist schon daraus klar, dass der Werth vom Atomgewichte des Thoriums höher ausfallen muss, wenn man denselben aus dem Verhältniss $4\text{CO}_2 : \text{ThO}_2$ berechnet, als nach dem Verhältniss $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{O}_3 : \text{ThO}_2$, und nimmt man nun an, dass Cleve bei seinen Verbrennungen auch dem gewöhnlichen Verlust von 0.1 pCt. an Kohlenstoff nicht entgangen ist, so übt es einen so bedeutenden Einfluss auf das Resultat aus, dass das Atomgewicht dadurch bis auf 231.46 herabsinkt oder beinahe dieselbe Zahl, die aus dem Verhältniss $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{O}_3 : \text{ThO}_2$ hervorgeht und die auch, bemerkenswerth genug, mit dem von Chydenius aus sechs Analysen des Oxalats berechneten Werthe: 231.39 aufs Genaueste zusammenfällt. Dass nun ein entsprechender Verlust bei den Analysen des Oxalats in der That stattgefunden hat, das zeigt folgende Rechnung, wobei die Mittelwerthe von Cleve's Analysen benutzt sind. Man erhielt in Procenten:

Thorerde	59.44
Kohlensäure	39.34
Für Wasserstoff bleibt also übrig . .	1.22
	100.00;

aber die Formel des Oxalats erfordert mit Anwendung des aus seinen Analysen hergeleiteten Werthes:

Thorerde	ThO_2	265.92	59.64
Kohlensäure	4CO_2	176.00	39.47
Wasserstoff	H_4	4.00	0.89
		445.92	100.00

und daraus ergibt sich, 1) dass der Verlust in der That 0.33 pCt. (1.22—0.89) beträgt, während ein Verlust an 0.1 pCt. Kohlenstoff, 0.367 pCt. Kohlensäure entspricht; 2) dass die Werthe der Analysen keineswegs eine derartige Uebereinstimmung mit den aus der Formel berechneten zeigen, die man in Bezug auf eine Reihe von Versuchen, welche zur Feststellung eines Atomgewichts angestellt sind, zu fordern berechtigt sein dürfte. Die Schlussfolgerung scheint also sehr berechtigt zu sein, dass die Analyse des Oxalats mit einem constanten Fehler behaftet ist, der dieselben zu dem fraglichen Zwecke kaum anwendbar machen. Dies geht schon aus den Versuchen von Chydenius hervor, denn das Oxalat ergab ihm den niedrigsten Werth des Atomgewichts nämlich 231.39, obwohl die sechs Analysen, woraus dieselbe berechnet und worin die nach Glühen des Salzes rückständige Thorerde bestimmt wurde, untereinander die tadelfreiste Uebereinstimmung zeigen;

¹⁾ Fresenius, Quant. Ann. II, 25.

der Mittelwerth des Thorerdegehalts betrug darin 59.41 pCt., während Cleve 59.44 pCt. fand. Bei Berechnung des Atomgewichts nahm Chydenius auch die Analysen des Oxalats nur unentschlossen und bloss aus dem Grunde mit, weil es ihm nicht möglich war irgend eine Quelle constanter Fehler darin zu entdecken.

Ausser der schon bemerkten liegt ohne Zweifel bei der Analyse des Oxalats noch eine Fehlerquelle in dem Umstande versteckt, dass die bei der Verbrennung derselben gebildete Kohlensäure in einem gläsernen Kugelrohr absorbirt und ohne weiteres als Gewichtszunahme derselben gewogen wurde. Da nichts anderes angegeben ist, muss man nämlich annehmen, dass das Gewicht des Rohres auf gewöhnliche Weise bestimmt wurde. Da man indessen allzu wohl weiss, dass Glasgefässe bei denjenigen subtilen Wägungen, welche hier in Frage kommen, keineswegs benutzt werden können, ohne dass man ein ähnliches Gefäss, am liebsten von demselben Inhalt und Gewicht, als Thara anwendet, so dürfte aus dem Gesagten klar sein, dass diese Versuchsreihe nicht geeignet ist, der Bestimmung der fraglichen Constanz zum Grunde gelegt zu werden. Die gute Uebereinstimmung, die dieselbe mit dem Resultate der Analyse vom Sulfate zeigt, muss natürlich unter solchen Umständen als ziemlich bedeutungslos angesehen werden.

In Bezug auf die Verschiedenheit des Resultats von Cleve's Analysen des Sulfats und der meinigen, so dürfte dieselbe andererseits, wie schon oben gesagt, durch den Einfluss sich erklären lassen, welche die Hygroskopieität der Thorerde (und des Sulfats) auf die Wägungen ausübt, ein Einfluss, der zur Zeit seiner Untersuchung noch von Niemand beobachtet war.

Schliesslich verdient wohl auch besonders hervorgehoben zu werden, dass es eben durch die zur Darstellung des Thoriumsulfats benutzte Methode entschieden ist, dass das Salz, welches meinen Bestimmungen zum Grunde liegt, ein wirklich homogenes Produkt und also reines Thoriumsulfat ist, Beweise, die man in den Arbeiten der oben genannten Experimentatoren vergebens sucht, betreffend die Verbindungen, aus deren Analyse sie das Aequivalent des Thoriums zu bestimmen suchten.

Aus den hier mitgetheilten Bemerkungen, die jede Bestimmung des fraglichen Werthes treffen, welche früher ausgeführt ist, scheint es mir völlig dargethan, dass diese Bestimmungen insgesamt mit Fehlern behaftet sind, welche ich bei den oben mitgetheilten Versuchen auf's Sorgfältigste vermied. Das Resultat meiner Bestimmungen dürfte daher als der möglichst korrekte Ausdruck für das Aequivalent des Thoriums angesehen werden können.

6. Bestimmung vom specifischen Gewichte der Thorerde.

Hierzu wendete ich die Erde an, die bei den obigen Aequivalentbestimmungen ausgeglüht wurde, und zwar zum Versuch I. aus dem Sulfat A. und zum Versuch II, aus dem Sulfat B.

Um auch hier den Fehlern zu entgehen, welche aus der Neigung der Thorerde der Luft Feuchtigkeit zu entziehen veranlasst sind, liess ich den Platintiegel mit der Erde nach dem Glühen über Phosphorsäureanhydrid erkalten, und leerte, nach Constantwägung desselben, die Erde, welche nach erneutem Glühen noch warm war, in das kleine Glasgefäss aus, worin die specifische Gewichtsbestimmung vorgenommen werden sollte, übergoss dieselbe darin alsbald mit Benzol und erfuhr durch Zurückwägung des Tiegels mit der noch anhaftenden Thorerde das Gewicht der Erde, welche zur Bestimmung abgewogen war. Das specifische Gewicht wurde nach der Methode bestimmt, welche Otto Pettersson¹⁾ veröffentlicht hat und auch in diesem Falle ausserordentlich übereinstimmende Werthe gab. Die Versuchstemperatur war exakt $+17^{\circ}$ und mit einem Thermometer von Geissler bestimmt, dessen Scala in Zehntelgrade getheilt war. Das bei den Versuchen benutzte Benzol hatte eine Dichte von 0.8732 bei genau dem angegebenen und mit demselben Instrumente bestimmten Wärmegrade, wie der folgende Aufsatz näher erläutert.

Versuch I.

Eingewogene Thorerde A	3.1802 g
Gewicht des Glasgefässchens an der Luft	1.6811 »
Gewicht des Glasgefässchens in Benzol	1.1270 »
Gewicht des Glasgefässchens + der Thorerde in Benzol	4.0355 »

Das specifische Gewicht der Thorerde = 10.2206.

Versuch II.

Eingewogene Erde B	2.0201 g
Gewicht des Gefässchens + der Thorerde in Benzol	2.9745 »

Das specifische Gewicht der Thorerde = 10.2199.

Die Erde A und B erwies sich in Folge dessen auch in dieser Hinsicht völlig homogen. Das specifische Gewicht der aus dem Sulfate ausgeglühten Thorerde ist also bei $+17^{\circ} = 10.220$, ein Werth, der recht bedeutend von denen abweicht, welche ältere Experimentatoren²⁾ gefunden haben, nämlich

Berzelius	Damour	Chydenius
9.402	9.366	9.228,

was natürlich darauf theils beruht, dass ich zur specifischen Gewichts-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1559.

²⁾ Gmelin-Kraut. Handb. d. Ch. II, 1, 1682.

bestimmung eine Methode benutzte, die jeden Fehler durch anhaftende Luft und Feuchtigkeit ausschliesst, und theils darauf, dass die von mir untersuchte Erde wirklich rein war.

Bei den specifischen Wärmemessungen, die ich in Gemeinschaft mit Otto Pettersson vor zwei Jahren ausführte¹⁾, benutzten wir eine Thorerde vom specifischen Gewicht 9.861, Molekulargewicht 264 und Molekularvolum 26.77; aus diesen Werthen geht nun hervor, dass dieselbe nicht völlig rein war, denn der reinen Thorerde kommen folgende Werthe zu:

Specifisches Gewicht	Molekulargewicht	Molekularvolum
10.220	264.4	25.87.

Upsala. Universitätslaboratorium, Oktober 1882.

477. L. F. Nilson: Ueber metallisches Thorium.

[Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm den 13. September 1882 mitgetheilt²⁾].

(Eingegangen am 23. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Einleitung.

Nachdem Berzelius³⁾ 1829 die Thorerde entdeckt hatte, stellte er gleich Versuche an, um den neuen Grundstoff durch Erhitzen von Chlorthorium, Kaliumthoriumchlorid oder -fluorid mit Kalium zu isoliren. Das wasserfreie Chlorid, das er in einem Porzellanrohr durch heftiges Glühen von Thorerde und Kohlenstoff in trockenem Chlorgas darstellte, ergab ihm das beste Resultat und, weil die bei der Reduktion entstehende Hitze nicht sehr heftig war, konnte er ganz getrost in gläsernen Gefässen arbeiten. Aus dem Reduktionsprodukte zog Wasser Chlorkalium und überschüssiges Kalium aus und liess das Thorium zurück. Es bildete ein dunkel bleigraues Pulver, welches beim Reiben metallischen Strich gab und den Glanz des Aluminiums annahm. Weder von kaltem noch von warmem Wasser wurde es verändert. An der Luft entzündete es sich noch lange unter der Glühhitze und verbrannte mit ungewöhnlich glänzender Feuererscheinung zu schneeweisser Erde. Mit verdünnter Schwefelsäure trat Wasserstoffentwicklung ein, welche jedoch bald auch in der Hitze aufhörte, sodass das Metall damit digerirt werden konnte ohne bedeutend angegriffen zu werden, doch ging die Auflösung nach längerer Einwirkung vollständig vor sich. Fluorwasserstoffsäure wirkte ebenso

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1461.

²⁾ Öfvers. af K. Swenska Wet. Akad. Förhandl. 1882, No. 7.

³⁾ K. Swenska Wet. Akad. Handb. 1829.

ein, Salpetersäure noch weniger, aber in Salzsäure löste sich das Thorium in der Kälte langsam, in der Wärme rasch auf.

Während seiner 1861 veröffentlichten Untersuchung der Thorerde und ihrer Salze beschäftigte sich Chydenius ¹⁾ auch mit Versuchen, das metallische Thorium darzustellen. Auch ihm gelang die Reduktion am besten durch Zusammenschmelzen von Kalium oder Natrium mit wasserfreiem Chlorthorium, weniger gut mit dem Doppelfluoride. Er suchte auch auf galvanischem Wege das Chlorid zu zerlegen, hatte aber dabei gar keinen Erfolg, theils weil die Verbindung sehr schwer schmelzbar war und theils weil dieselbe aus der Luft sehr schnell Wasser absorbirt und damit in der Hitze Thorerde und Chlorwasserstoff gab. Die Eigenschaften des von ihm gewonnenen Reduktionsproduktes, welches er für Thoriummetall hielt, stimmen in Bezug auf sein Verhalten zu Säuren nicht mit Berzelius' Angaben überein, denn dasselbe löste sich leicht sowohl in Schwefelsäure als Salpetersäure und Königswasser, zu Chlorwasserstoffsäure zeigte es ein verschiedenes Verhalten, indem ein Präparat schon in gelinder Hitze davon leicht aufgenommen wurde, ein anderes dagegen fast unverändert darin zurückblieb. Das spezifische Gewicht des Produktes fand er in zwei Versuchen = 7.657 und 7.795.

Soweit es mir bekannt ist, sind weitere Versuche, das Thoriummetall zu isoliren, als die schon angeführten, bisher nicht angeführt. Indem ich dieselben nun wieder aufnahm, gab mir das reichliche, reine Thoriummaterial, welches ich nach vorhergehendem Aufsatze dargestellt hatte, gegründete Hoffnung erfolgreicher Arbeit; wenn dies der Fall und ein hinreichend reines Thoriummetall gewonnen wurde, so wäre damit auch die interessante Frage nach der wahren Atomigkeit des Thoriums wahrscheinlich gelöst.

2. Darstellung des Thoriums.

Der Erfahrung zufolge, welche bei Darstellung des Berylliums ²⁾ gewonnen wurde, habe ich mich genöthigt gesehen, die Anwendung wasserfreien Chlorthoriums zur Reduktion des Metalls aufzugeben. Eben so wenig wie man durch Glühen der Beryllerde mit Kohle im Chlorgas in Röhren von Porzellan oder Glas reines Chlorberyllium erhalten konnte, weil diese Verbindung die Gefässe angriff und von Bestandtheilen darin verunreinigt wurde, eben so wenig wagte ich anzunehmen, dass ein reines Thoriumchlorid sich unter ähnlichen Umständen darstellen liesse. Die oben erwähnten Beobachtungen, welche Chydenius bei seinen Versuchen machte, das Chlorid auf gal-

¹⁾ Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter. Dissert. acad. Helsingfors 1861.

²⁾ L. F. Nilson u. Otto Pettersson, Wiedemann's Ann. 4, 554.

vanischem Wege zu zerlegen, entfernt auch jeden Gedanken, das Metall nach dieser Methode zu gewinnen. Da die Reduktion also durch Erhitzen mit Alkalimetall vorgenommen werden musste und da ferner das Kaliumthoriumfluorid nach den übereinstimmenden Angaben von Berzelius und Chydenius sich dazu mit Erfolg nicht anwenden liesse, so blieb es mir nur übrig, das Kaliumthoriumchlorid zur Reduktion zu benutzen, eine Verbindung, welche Berzelius hierzu anwendbar erklärt hat.

Zur Darstellung des Doppelchlorids wurde reine Thoriumsulfatlösung mit Kaliumhydrat gefällt und gekocht, das Hydrat gewaschen, nach Lösung in Salzsäure wieder gefällt, um die letzten vorhandenen Spuren von Schwefelsäure¹⁾ sicher zu entfernen, dann vollständig durch Dekantiren mit Wasser gewaschen und endlich in Salzsäure gelöst. Diese Lösung, mit zwei Molekülen Chlorkalium auf jedes Molekül Thoriumchlorid versetzt und im Plattingefäss eingedampft, ergab einen Rückstand, der über freiem Feuer vorsichtig getrocknet wurde, wobei die Masse sich anfangs stark aufblähte. Während der Erhitzung wurde dieselbe zerrieben, der pulverförmige Rückstand löste sich klar in Wasser auf und enthielt also ganz unzerlegtes Thoriumchlorid. Um auch Spuren von Feuchtigkeit daraus zu entfernen, wurde die so getrocknete Verbindung in ein Glasrohr gebracht und darin fast zum Glühen in einem Strome trocknen Chlorwasserstoffgases erhitzt, aus concentrirter Schwefelsäure und sublimirtem Chlorammonium nach von Konincks²⁾ Vorschlage entwickelt. Die rückständige, weisse, lockere, völlig wasserfreie Verbindung löste sich in Wasser fast vollständig auf und die Angabe Berzelius', dass dieselbe unter diesen Umständen so unzerlegt sich erhalten liesse, dass man sie zur Reduktion des Thoriums benutzen konnte, war damit auch bestätigt.

Sowohl Berzelius als Chydenius nahm die Reduktionsversuche in Glasröhren vor. Aus leicht verständlichen Gründen ist es jedoch unter solchen Umständen unmöglich, reines Metall, ja nicht einmal ein Präparat solcher Reinheit zu erhalten, dass dasselbe zum Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Thoriums dienen kann. Die Widersprüche, betreffend das Verhalten des so dargestellten Metalls gegen Säuren, welche oben angeführt sind, zeugen unstreitig davon. Versuche, metallisches Beryllium auf diese Weise darzustellen³⁾, führten nur ein im höchsten Grade unreines Produkt herbei und erst durch Anwendung eines zu dem Zwecke besonders construirten und mit Schraubendeckel verschliessbaren Cylinders aus Schmiedeeisen wurde

¹⁾ Durch zweimal erneutes Füllen einer solchen Lösung mit überschüssigem Ammoniak in der Hitze gelingt dies nicht.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 19, 467.

³⁾ L. F. Nilson u. Otto Pettersson, a. a. O.

ein recht reines Metall erhalten. Dieses Verfahren benutzte ich nun auch zur Reduktion des Thoriums um so viel lieber, als die Brauchbarkeit der Methode durch Zimmermann's ¹⁾ vor Kurzem veröffentlichte Untersuchung über Uran die schönste Bestätigung gewonnen hat. In einem Apparate von eben derselben Construction und denselben Dimensionen wie derjenige, welcher uns zur Darstellung des Berylliums vor vier Jahren diente, ist es ihm nämlich gelungen, grössere und geringere silberglänzende Kugeln von völlig reinem Uranmetall darzustellen, dessen Reduktion, wie bekannt, mit grossen Schwierigkeiten bisher verbunden war.

Nachdem ich durch mehrere vorläufige Versuche die Umstände näher kennen gelernt hatte, unter welchen die Operation am besten vor sich geht, gelang mir die Reduktion des Thoriums sehr gut auf folgende Weise. Nachdem das Kaliumthoriumchlorid soeben in Chlorwasserstoffgas ausgetrocknet und der Ueberschuss davon mit trockenem Wasserstoffgas daraus entfernt war, wurden zunächst einige Gramm reines, wasserfreies Chlornatrium, dann das Doppelschlorid in wechselnden Schichten mit Natrium, welches durch Pressen zwischen Fließpapier von anhängender Naphta befreit war, in den Cylinder gebracht, das Gemisch möglichst hart mit einem in die Höhlung des Apparats passenden Piston zusammengepresst und oben noch so viel Chlornatrium hineingefüllt, als der Cylinder fasste, sodass der mittlerweile erhitzte Schraubendeckel aufgeschraubt werden konnte, und derselbe dann schleunig bis auf mässiges Rothglühen in einem unterdessen erhitzten Windofen erhitzt; so war die Reduktion in 15 Minuten vollendet. Es ergibt sich von selbst, dass die Beschickung des Tiegels möglichst rasch und ohne Zeitaufwand vollbracht wurde. Von Gewicht ist, dass die Erhitzung nur von kurzer Dauer ist; falls nämlich der Apparat nicht völlig luftdicht schliesst, was ja leicht zutreffen kann, so wird das glühende Metall der stetig eindringenden Luft ausgesetzt und also oxydirt. Höher als auf mässige Rothgluth zu erhitzen hilft nichts, weil nicht einmal nach Anwendung voller Weissgluth die geringste Zusammenschmelzung des Metalls sich wahrnehmen liess, wovon ich mich durch verschiedene vorläufige Versuche überzeugte.

Der Inhalt des Tiegels wurde nach dem Erkalten desselben mit Wasser behandelt, welches die Chloride auszog, anfangs in Folge überschüssigen Natriums unter explosionsartiger Wasserstoffentwicklung, und das reducirte Thorium zurück liess. Dasselbe wurde wiederholt mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbente an Thorium ist diesem Verfahren nach nahezu quantitativ. Da Sauerstoff bei der Reduktion nicht völlig ausgeschlossen war, und das reducirte Metall, wie schon erwähnt,

¹⁾ Diese Berichte XV, 847.

nicht zum Schmelzen gebracht werden kann, so wäre es ja ganz natürlich, wenn der Theil desselben, der im Tiegel nicht vollständig von dem geschmolzenen Chlornatrium gedeckt wurde, mehr oder weniger mit Thorerde gemengt wurde. In Folge dessen sammelte ich dasjenige Metall besonders auf, welches im oberen Theile des Cylinders angetroffen wurde und die genannte Voraussetzung, betreffend den Sauerstoffgehalt derselben, wurde wirklich bestätigt, wie unten näher angeführt werden soll. Das so gesammelte Metallpräparat war lange nicht so glimmend wie das übrige.

3. Eigenschaften des Thoriums.

Nach vorstehender Darstellungsmethode wird Thorium in Form von einem grauen, glimmerndem Pulver erhalten. Unter dem Mikroskope zeigt es sich aus lauter kleinen, dünnen, sechseitigen, innig verwachsenen Tafeln oder Lamellen zusammengesetzt, die kleinsten Krystalle sind grau und wenig glänzend, die grösseren haben dagegen einen an Silber oder Nickel erinnernden Glanz und da mehrere derselben zu ziemlich grossen und hauptsächlich nach einer Richtung ausgebreiteten Aggregaten vereinigt sind, so sieht man sie mit dem blossen Auge in Form von deutlichen Schüppchen, welche dem Metallpulver das glimmernde Aussehen verleihen. Die Krystalle sind augenscheinlich spröde und geben beim Reiben mit polirtem Achat einen silberglänzenden Strich. An der Luft bleibt das Thorium sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei 100—120° unverändert. Erhitzt man es höher, so entzündet es sich schon lange unter der Glühhitze und verbrennt mit der glänzendsten Feuererscheinung zu schneeweissem Oxyd. Als das Metall in einem Platinschiffchen mit Sauerstoff erhitzt wurde, verbrannte es momentan mit einem Glanze, der das Auge wenigstens eben so wie das Magnesiumlicht blendete. Streut man Thoriumpulver in die Brennerflamme, so entstehen unzählige leuchtende Sternchen von dem allerlebhaftesten Glanze. Das Thorium hat also bei höheren Wärmegraden ein grosses Vereinigungsstreben zum Sauerstoff und schon aus diesem Grunde ist es mit Schwierigkeiten verbunden, dasselbe im geschmolzenen Zustande zu erhalten; so liess dasselbe bei Schmelzversuchen unter Chlornatrium in Schlösing's Ofen nur Thorerde zurück. Das Thoriummetall ist auch ohne Zweifel äusserst schwer schmelzbar, was theils daraus deutlich erhellt, dass beim Verbrennen in Sauerstoff kein Theil desselben in's Schmelzen gerieth, obwohl die dabei entwickelte Hitze, nach dem überaus lebhaften Glanze und der momentanen Oxydation zu urtheilen, ausserordentlich hoch sein muss, was theils auch daraus hervorgeht, dass bei den erwähnten vorläufigen Versuchen eine Zusammenschmelzung des

reducirten Metalls zu Kugeln auch bei der intensivsten Hitze, die ein Windofen hervorzubringen vermochte, durchaus nicht wahrgenommen werden konnte.

In Chlorgas erhitzt, wird das metallische Thorium unter grosser Wärme- und Lichtentwicklung vollständig und leicht in schneeweisses Sublimat von Chlorid übergeführt; in Bromdampf verbrennt es ebenso mit lebhafter Feuererscheinung zu Thoriumbromid, welches sublimirt, und gleichfalls wird Thorium von Joddampf unter sehr schönem und dauerndem Funkensprühen in Thoriumjodid übergeführt, welches die Wände des Gefässes bekleidet. Erhitzt man Thorium mit Schwefel in einem Glaskölbehen, so verdampft der Schwefel, ehe das Metall im Dampfe zu schwarzes Schwefelthorium mit grosser Feuerentwicklung verbrennt; die Reaktion erfordert also eine Hitze, die etwas höher liegt als der Siedepunkt des Schwefels. Auch die Verbrennungen mit Chlor, Brom und Jod dürften einen ungefähr gleich hohen Wärmegrad erfordern. Zum Schwefel scheint Thorium ein ausgeprägtes Vereinigungsstreben zu haben, denn ich erhielt bei einer Reduktion des Metalls mit Natrium aus Kaliumthoriumchlorid, welches nicht völlig von Schwefelsäure¹⁾ frei war, ein Produkt, das in einem Strom von Sauerstoff erhitzt Schwefeldioxyd entwickelte und sogar freien Schwefel sublimiren liess.

Von Wasser wird Thorium unter keinen Umständen verändert.

Uebergiesst man Thorium mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt in der Kälte eine sehr schwache Wasserstoffentwicklung ein, die zwar in der Hitze etwas lebhafter wird, aber die Säure wirkt auch dann sehr langsam ein; concentrirte Schwefelsäure greift in der Wärme das Thorium unter schwacher Entwicklung von Schwefeldioxyd an, erkennbar theils am Geruch, theils mit einem Papier, durchfeuchtet mit Eisenchlorid- und Ferricyankaliumlösung. Die Einwirkung der Säure geht nur sehr langsam vor sich, so dass es vielleicht möglich wäre, wie Berzelius schon bemerkte, das Thorium von beigemengter Thorerde durch Erhitzen mit Schwefelsäure zu befreien.

Beim Behandeln des Thoriums mit verdünnter Salpetersäure tritt eine äusserst schwache Gasentwicklung ein, welche in der Wärme etwas erhöht wird, um bald gänzlich aufzuhören; concentrirte Salpetersäure scheint noch weniger einwirken zu können. Dass die Salpetersäure das Thoriummetall also nahezu unangegriffen zurücklässt, ist um so bemerkenswerther, als das Metall bei höherer Temperatur eine so ausgeprägte Verwandtschaft zu Sauerstoff hat.

¹⁾ Es wurde nämlich durch wiederholtes Fällen des Thoriumulfats mit Ammoniak und Lösen des Hydrats in Chlorwasserstoffsäure bereitet; dass dabei ein wenig Schwefelsäure beim Hydrate bleibt, ist schon oben erwähnt.

Chlorwasserstoffsäure übt eine kräftige Einwirkung auf Thoriummetall aus; in verdünntem Zustande entwickelt sich schon in der Kälte ein mässiger Wasserstoffgasstrom, der in der Wärme sehr lebhaft wird, ohne dass jedoch vollständige Lösung des Metalls eintreten scheint; dazu ist ohne Zweifel eine lange andauernde Einwirkung der Säure von Nöthen, die relativ grösseren Krystallblättchen scheinen nämlich dem Angriff der verdünnten Säure recht lange widerstehen zu können. Rauchende Chlorwasserstoffsäure bewirkt dagegen eine sehr schnelle und vollständige Lösung des Thoriums; falls Thorerde darin beigemengt vorkommt, bleibt sie als in der Säure unlöslich zurück.

Königswasser greift das Metall heftig in der Kälte, noch heftiger in der Wärme an und bewirkt leicht die Lösung desselben.

Die Alkalihydrate sind ohne sichtbare Einwirkung auf Thorium.

Das Verhalten des metallischen Thoriums zu den verschiedenen Säuren stimmt dem Gesagten nach mit den Angaben von Berzelius vollkommen überein; das von ihm reducirte Metall muss also von grosser Reinheit gewesen sein, während Chydenius dagegen nur ein mit vorwaltenden Verunreinigungen gemengtes Thorium zur Verfügung gehabt haben mochte.

4. Specifisches Gewicht des Thoriums.

Nach demselben Verfahren, welches zur specifischen Gewichtsbestimmung der Thorerde benutzt wurde¹⁾, bestimmte ich auch das specifische Gewicht des Thoriums. Das dazu angewandte Benzol hatte eine Dichte von 0.8732 nach folgenden überaus wohl übereinstimmenden Wägungen von Wasser und Benzol in Pyknometern nach Sprengel, welche mit Hülfe derselben Wage und derselben Gewichte ausgeführt wurden, die ich bei dem im vorhergehenden Aufsätze erwähnten Verhalten benutzte; auch die Versuchstemperatur wurde mit einem und demselben Thermometer auf's genaueste zu $+ 17^{\circ}$ bestimmt.

Specifisches Gewicht des Benzols.

1. Pyknometer + Wasser	44.4061 g
Pyknometer	25.7061 »
Pyknometer mit Verschluss + Benzol	42.8003 »
Pyknometer mit Verschluss	26.4739 »
2. Pyknometer mit Verschluss + Benzol	43.3831 »
Pyknometer mit Verschluss	27.0546 »
3. Pyknometer + Wasser	23.7967 »
Pyknometer +	13.8506 »
Pyknometer mit Verschluss + Benzol	23.3054 »
Pyknometer mit Verschluss	14.6208 »

¹⁾ Siehe vorhergehenden Aufsatz.

Daraus erhält man das specifische Gewicht des Benzols bei + 17° C.

$$1 = 0.8731$$

$$2 = 0.8732$$

$$3 = 0.8732$$

$$\text{Mittel} = 0.8732.$$

In diesem Benzol bestimmte ich das specifische Gewicht des Thoriummetalls mit Hilfe derselben Instrumente, die zu obigen Versuchen dienten, und bei genau derselben Temperatur. Diese Zahlen sind also unter genau gleichen Umständen gewonnen und müssen folglich als möglichst richtige Ausdrücke der gesuchten Werthe angesehen werden.

Versuch 1.

Eingewogenes Thoriummetall	2.1966 g
Gewicht des Gefässchens an der Luft	1.6809 g
Gewicht des Gefässchens in Benzol	1.1281 g
Gewicht des Gefässchens und des Thoriums in Benzol	3.1505 g

Versuch 2.

Eingewogenes Thoriummetall	3.0131 g
Gewicht des Gefässchens an der Luft	1.6810 g
Gewicht des Gefässchens in Benzol	1.1275 g
Gewicht des Gefässchens und des Thoriums in Benzol	3.9012 g

Versuch 3.

Eingewogenes Thoriummetall	2.5709 g
Gewicht des Gefässchens an der Luft und in Benzol	
= Versuch 2	
Gewicht des Gefässchens und des Thoriums in Benzol	3.4902 g.

Das zu diesen Versuchen angewandte Metall war nach vollständigem Auswaschen mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether bei etwa 110—120° getrocknet. In den Versuchen 1 und 2 ist dasjenige Metall untersucht, welches nach der Reduktion im Tiegel völlig vom geschmolzenen Chlornatrium umschlossen war, im Versuche 3 wieder Metall, welches im oberen Theile der Höhlung wiedergefunden wurde. Es berechnet sich nun das specifische Gewicht des Metalls nach

1.	2.	3.
11.0102	10.9901	10.7824.

Die beiden Metallpräparate zeigten also einige Verschiedenheit in Bezug auf das specifische Gewicht. Da das specifische Gewicht der Thorerde nach vorhergehendem Aufsätze = 10.220 ist, so wird der geringere Werth des Versuchs 3 dadurch erklärt, dass das dazu benutzte Metall von der Erde verunreinigt war; oben ist schon angezeigt,

dass dies nach den bei der Reduktion obwaltenden Umständen gerade der Fall sein mochte.

Um zu entscheiden, wie viel Thorerde sich in dem Thoriummetall vom specifischen Gewicht 10.7824 vorfinden könnte, wurden 0.51 g desselben nach dem Trocknen bei 110—120° in einem Platinschiffchen eingewogen und im Sauerstoffgas erhitzt, der durch ein Glasrohr langsam geleitet wurde und worin das Metall, wie schon erwähnt, mit blendend weissem Lichte zu schneeweissem Oxyde momentan verbrannte. Das Oxyd wog 0.5666 g und zeigte auch unter dem Mikroskope die schneeweisse Farbe, doch mit einigen kleinen gelblichen Punkten, welche wahrscheinlich von spurenweise vorhandenem Eisenoxyd herrührten; der aufgenommene Sauerstoff beträgt also 0.0566 g, wovon 0.41106 g Thoriummetall zu Thorerde oxydirt werden können. Das eingewogene Thoriummetall besteht also, wenn man auf die möglicherweise darin vorhandenen Spuren von Eisen keine Rücksicht nimmt, aus 0.41106 g Thorium und 0.09894 g Thorerde oder in Procent 80.6 Thorium und 19.4 Thorerde. Nachdem nun die specifischen Gewichte sowohl der Thorerde als auch dieses Gemisches von Thorerde und Thoriummetall bekannt waren, so liess sich das specifische Gewicht des reinen Thoriums daraus berechnen, unter der Annahme, dass eine dritte Substanz sich im Gemische nicht vorfinde. Man findet auf diese Weise den Werth für reines Thoriummetall = 10.9178; derselbe ist, wie man ersieht, ein wenig geringer als derjenige des anderen Metallpräparats, oder 11.000, und in Folge dessen möchte man annehmen können, dass das Metallpräparat mit dem letzteren specifischen Gewichte nur reines oder wenigstens nahezu reines Thorium enthält. Der kleine Unterschied zwischen dem berechneten und gefundenen Werthe kann übrigens durch die Anwesenheit von ein wenig Eisen in dem oxydhaltigen Metalle erklärt werden, das darin, dem Aussehen des daraus dargestellten Oxyds unter dem Mikroskope nach zu urtheilen, vermuthlich vorkam, und natürlich die Dichte etwas erniedrigt.

Die Frage nach dem wahren specifischen Gewichte des Thoriums wäre natürlich durch eine sorgfältige Analyse des reineren Metalls sehr leicht gelöst; diese Untersuchung mag indessen anstehen bis die specifische Wärme desselben bestimmt ist. Zu dieser Arbeit werde ich übergehen, sobald die Jahreszeit die Anwendung des Eis calorimeters erlaubt, und werde dann nicht unterlassen das Resultat derselben mitzutheilen.

Aus dem oben gefundenen specifischen Gewicht des Thoriums erhellt deutlich, dass das von Chydenius dargestellte Metall von der Dichte 7.657—7.795 mit fremden Stoffen sehr verunreinigt gewesen sein musste. Diese Stoffe stammen natürlich aus dem Glasgefäss, worin die Reduktion vorgenommen wurde. Schon aus dem Verhalten des Produktes zu Chlorwasserstoffsäure konnte man den Schluss ziehen,

dass dasselbe nicht homogen war, denn ein Präparat löste sich darin leicht, ein anderes dagegen gar nicht.

Nachdem nunmehr sowohl das Aequivalent des Thoriums genau und die Dichte desselben wenigstens annähernd bekannt sind, ist man auch, unter der Annahme, dass das Thorium tetravalent ist, im Stande, einen Ausdruck für das Atomvolumen desselben zu erhalten. Dies wird dann = 21.1. Sieht man nach, mit welchen Grundstoffen Thorium in dieser Hinsicht übereinstimmt, so findet man, dass die Atomvolumina des Zirconiums, des Cers, des Lanthans und des Didyms durch nahezu dieselbe Zahl ausgedrückt sind¹⁾:

Th	21.1
Zr	21.7
Ce	21.1
La	22.6
Di	21.5.

Ich kann nicht umhin, in dieser Uebereinstimmung der Atomvolumina der Metalle, welche wohl kaum als ein Werk des Zufalls angesehen werden kann, eine Bestätigung der Ansicht zu finden, die aus meinen Untersuchungen über die Salze der selenigen Säure²⁾, über verschiedene Chloroplatinate³⁾, über eine ganze Reihe Chloroplatinitate⁴⁾ u. s. w. ungezwungen hervorgegangen ist, dass nämlich die seltenen Erdmetalle eine Reihe vierwerthiger Grundstoffe bilden.

Vielleicht giebt es noch eine Analogie zwischen dem Thorium und anderen, entschieden vierwerthigen Grundstoffen. Hr. Prof. Brögger hat nämlich die krystallographische Untersuchung des metallischen Thoriums gütigst übernommen; zufälliger Weise verhindert dieselbe schon jetzt zum Abschluss zu bringen, hat er mir indessen mitgetheilt, »dass das Thorium in scheinbar hexagonalen und mit einander innig verwachsenen Tafeln mit Abstumpfung schmaler Pyramidenflächen krystallisirt ist. Die grössten Einzelkrystalle sind im Durchmesser nur 0.15 mm, die Pyramidenflächen höchstens 0.01 mm breit. Eine Messung am Websky'schen Goniometer gab jedoch für den Winkel der scheinbar basischen Fläche zu einer Pyramidenfläche den Winkel 109.33°, was möglicherweise auf eine reguläre Combination deutet«. Er setzt unverzüglich die Messungen fort, um damit, falls es überhaupt möglich ist, zu entscheiden, ob dies in der That der Fall ist und somit eine Isomorphie des metallischen Thoriums mit Diamant und Silicium vorliegt.

¹⁾ Lothar Meyer, Moderne Theorien der Chemie, 1880, 141.

²⁾ Nova Acta R. Soc. Sc. Upsal., 1875.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 15, 177.

⁴⁾ Ebendas. [2] 15, 270.

Bei mehreren Arbeiten, welche diesem und dem vorigen Aufsätze zu Grunde liegen, bin ich durch Stud. Edward Åberg in wirksamster Weise unterstützt worden, und es ist mir deshalb eine besondere Freude, ihm meinen besten Dank dafür zu sagen.

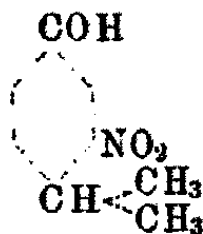
Upsala, Universitätslaboratorium, Oktober 1882.

478. Oskar Widman: Ueber eine Synthese von Indol aus Cuminol.

(Eingegangen am 25. Oktober.)

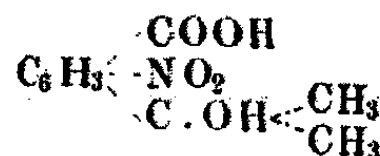
Durch seine ausgezeichneten Untersuchungen über die Derivate der Orthonitrozimmtsäure hat Bae yer gezeigt, dass die Sauerstoffatome einer Nitrogruppe in Reaktion mit einer Seitenkette in ein Benzolderivat eintreten können, wenn diese in der Orthostellung zu der Nitrogruppe steht. Diese Reaktion, die schon äusserst wichtige Resultate gegeben hat, ist bisher nur in der Zimmtreihe studirt worden, d. h. wo die Seitenkette aus dem Acrylsäurereste $\text{CH}::\text{CH}---\text{COOH}$ oder Propiolsäurereste $\text{C}\equiv\text{C}---\text{COOH}$ besteht. Da es indessen von grossem Interesse wäre zu erfahren, ob auch andere, ungesättigte Seitenketten auf entsprechende Weise reagiren können, habe ich eine Untersuchung in dieser Richtung begonnen.

Ein Körper, der für diesen Zweck als Ausgangsmaterial angewendet werden könnte, ist das Nitrocuminol, das die Nitrogruppe in der Metastellung hinsichtlich der Aldehydgruppe und somit in der Orthostellung der Propylgruppe nach folgender Formel enthält:

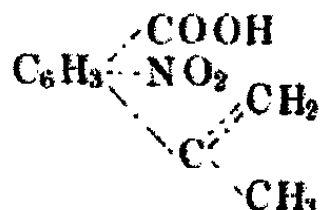


da nämlich die Caminsäure nach den letzten Untersuchungen von R. Meyer als ein Isopropylderivat aufgefasst werden muss. Nun giebt es freilich keinen Grund zu erwarten, dass die Isopropylgruppe als solche Neigung auf die Nitrogruppe zu reagiren zeigen würde; wenn es aber gelang, dieselbe in eine ungesättigte Gruppe überzuführen, wäre schon die Analogie mit der Zimmtsäure und damit auch die Aussicht das Ziel zu erreichen, grösser. Ein Mittel dazu bietet R. Meyer's Methode für direkte Hydroxylierung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Gelänge es diese Methode

auf die Nitrocuminsäure anzuwenden, würde man eine Nitrooxypropylbenzoësäure,



erhalten, die durch Wasseraustritt in eine Nitropropenylbenzoësäure,



leicht übergehen sollte, von welcher man durch geeignete Reaktionen Derivate aus der Indigoreihe zu erhalten hoffen konnte.

Die Versuche haben soweit sie bereits ausgeführt sind, dieses in Allem bestätigt. Ich habe diese zwei betreffenden Säuren bekommen und bei der trockenen Destillation der Nitropropylbenzoësäure mit Kalk wird sogar das Indol gebildet.

Ich will diesen Gegenstand weiter verfolgen und übrigens auch die Reduktionsprodukte der erwähnten Säuren und daraus hergeleiteten Verbindungen in diese Untersuchung hineinziehen, theile aber schon die bisher gewonnenen Resultate mit.

Nitrocuminsäure.

Diese Säure ist schon vorher von Cahours u. A. durch Kochen der Cuminsäure mit rauchender Salpetersäure dargestellt worden. Da indessen die Cuminsäure durchaus nicht in grösseren Mengen aus Cuminol leicht darstellbar ist, habe ich das Cuminol nitriert und dann das erhaltene Nitrocuminol zu entsprechender Säure oxydirt, welches Verfahren sowohl leicht auszuführen ist, als auch ein sehr reines Produkt in guter Ausbeute giebt. Beim Nitriren des Cuminols nach den Vorschriften, die ich schon gegeben habe¹⁾, erhielt ich von 100 g 112 g reines, umkrystallisirtes Nitrocuminol, somit 86 pCt. von der theoretischen Ausbeute²⁾. Das Nitrocuminol wird am besten mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig gelöst oxydirt. Nach Kochen bis zur Grünfärbung wird mit Wasser gefällt und die Säure durch Filtriren, Auflösen in Kalilauge, erneute Ausfällung und Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Die so bereitete Säure zeigt dieselben Eigenschaften als das durch Nitriren der Cuminsäure dargestellte Präparat. Der Schmelzpunkt liegt bei 157—158° C.

¹⁾ Diese Berichte XV, 166.

²⁾ Es ist von grossem Gewichte, dass das aus der Nitrirungsflüssigkeit ausgefällte Nitroprodukt schleunig von der Mutterlauge befreit wird, sonst tritt Oxydation ein und die Ausbeute wird bei weitem nicht so gut wie die hier angegebene.

Nitrooxypropylbenzoësäure

wurde auf dieselbe Weise bereitet, wie R. Meyer¹⁾ die Oxypropylbenzoësäure aus der Cuminsäure darstellte. 1 Theil Nitrocuminsäure wurde in 20 Theilen Natronlauge (1.25 spec. Gewicht) gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade unter Zusatz von einer concentrirten Lösung Kaliumpermanganat erwärmt, bis die rothe Färbung nicht mehr in's Grüne überging. Als die Lösung während einer Stunde ohne neuen Zusatz von Chamäleonlösung violett blieb, wurde mit einigen Tropfen Alkohol entfärbt und von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd filtrirt. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure in der Kälte unter Vermeiden von Erwärmung und grösserem Ueberschuss der Säure gefällt. Der Chlorwasserstoff zersetzt nämlich die Oxysäure in der Wärme unter Bildung von Nitropropenylbenzoësäure. Die ausgefällte Säure, die gewöhnlich hübsch krystallinisch ist, wurde abfiltrirt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Sollte die Säure zu niedrig schmelzen, so muss sie einer erneuten Oxydation unterworfen werden. Weil sie auch in kaltem Wasser beträchtlich löslich ist, wurden alle Mutterlaugen einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand von der Aetherlösung enthält gewöhnlich eine sehr reine Säure. Am vortheilhaftesten führt man die Oxydation in kleineren Portionen von circa 5 g aus.

Bemerkungswerth ist, dass immer eine viel grössere Menge Kaliumpermanganat als die berechnete zu der Oxydation verbraucht wird (auf 1 Theil Nitrocuminsäure circa 3.5 Theile Kaliumpermanganat). Die Nitrosäure scheint übrigens schwieriger oxydirbar als die nicht nitrirte Säure zu sein, da sie nicht die Mangansäure zu Mangansuperoxyd zu reduciren vermag, was bei der Cuminsäure der Fall ist.

Angestellte Versuche haben übrigens gezeigt, dass die vorhergehende Oxydation mit der Chromsäure zu Nitrocuminsäure überhaupt unnöthig ist. Die Ausbeute von Oxysäure wird in der That völlig ebenso gut, ja sogar besser, wenn man das Nitrocuminol direkt mit Chamäleon, wie eben beschrieben, oxydirt. Auf diese Weise habe ich von 100 g Nitrocuminol 36 g Nitrooxypropylbenzoësäure erhalten.

Die Nitrooxypropylbenzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser in zolllangen, spröden, durchsichtigen, farblosen Nadeln, die in reinem Zustande bei 190—191° C. schmelzen. Sie ist in heissem Wasser verhältnissmässig leicht, in kaltem schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Eine alkalische Lösung der Säure ist gelb. Wird die Säure der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so wird sie dunkelgelb bis braun gefärbt — ein Verhalten, das auch Nitrocuminol, Nitrocuminsäure und Nitropropenylbenzoësäure zeigen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1283.

	Berechnet	Gefunden	
C ₁₀	53.33	53.36	53.25 pCt.
H ₁₁	4.89	—	5.04 »
N	6.22	—	6.73 »
O ₃	35.56	—	— »
	100.00.		

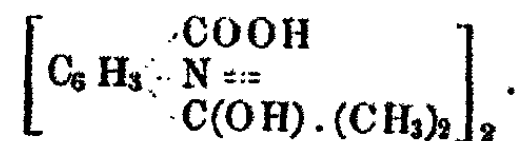
Das Ammoniumsalz krystallisirt aus einer sich abkühlenden Lösung in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, die äusserst leicht löslich in siedend heissem Wasser sind.

Das Silber Salz krystallisirt bei Wasserbadwärme in Nadeln. Setzt sich aber das Salz bei niedriger Temperatur ab, so krystallisirt es in wohl ausgebildeten Prismen oder rhombischen Tafeln, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich sind. Es ist gegen die Einwirkung des Lichtes sehr unempfindlich.

Der Aethyläther, C₆H₅.C₃H₇O.NO₂.COOC₂H₅, wird am besten durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine alkoholische Lösung der Nitrooxypropylbenzoësäure gewonnen. Die Lösung wird zur Trockne im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit verdünnter Kalilauge ausgezogen, um noch vorhandene Säure zu entfernen und das Produkt aus kochendem Ligroïn umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt in farblosen, glänzenden, schön ausgebildeten, rhombischen Tafeln, die bei 96° C. schmelzen. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser Ligroïn äusserst leicht löslich. Bei der Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kalilauge wird unveränderte Nitrooxypropylbenzoësäure gelöst, welches desto unerwarteter ist, als die Säure bei der Behandlung mit warmer Salzsäure leicht in Nitropropenylbenzoësäure übergeht und R. Meyer durch die Behandlung der alkoholischen Lösung der Oxypropylbenzoësäure mit Chlorwasserstoff nicht den Aether dieser Säure, sondern den Propenylbenzoësäureäthyläther erhielt.

	Berechnet	Gefunden
C	56.92	56.73 pCt.
H	5.93	6.15 »

Azoxypropylbenzoësäure,



Das Natriumsalz, (C₁₀H₁₀NO₃Na)₂ + 10H₂O, wird erhalten, wenn die Nitrooxypropylbenzoësäure mit Wasser und Natriumamalgam behandelt wird, bis die Lösung eine tiefrothe Farbe angenommen hat. Nach Erwärmen und Filtriren der Lösung krystallisirt das Salz aus der im Wasserbade concentrirten Lösung beim Erkalten in grossen,

dünnen, rektangulären Tafeln von einer brillanten, rothen Farbe und starkem Glanz heraus. Nach einigen Umkrystallisationen aus Wasser ist es schon völlig rein. Beim Liegen im Exsiccator verwittert es schnell unter starkem Decrepitiren, indem die Farbe von roth bis hellgelb übergeht. Es verliert alles Krystallwasser bei 110° C.

	Berechnet	Gefunden
10H ₂ O	29.51	29.61 pCt.
	H ₂ O-freies Salz	
C	55.81	56.05 »
H	4.65	5.07 »
N	6.51	— »
Na	10.70	10.91 »
O	22.33	— »
	100.00.	

Die freie Säure kann aus dem Natriumsalze durch Zusatz von Salzsäure dargestellt werden. Wenn die Krystalle mit Salzsäure gekocht werden, geht die rothe Farbe ins Goldgelbe über, ohne dass die Krystalle gelöst oder übrigens verändert werden. Die so erhaltenen, gelben Blätter sind in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, fast unlöslich, in kochendem Eisessig lösen sie sich am besten, aber doch äusserst schwer. Die Säure schmilzt nur unter Verkohlungs bei sehr hoher Temperatur. Auffallend ist, dass sie Kochen auch mit starker Salzsäure verträgt, unter welchen Verhältnissen die entsprechende Nitrooxypropylbenzoësäure sehr leicht unter Verlust von Wasser umgewandelt wird. Zuzufolge ihrer Schwerlöslichkeit ist sie schwierig zu reinigen. Eine Analyse, mit aus Eisessig krystallisirtem, doch noch nicht ganz reinem Präparat ausgeführt, ergab folgende Zahlen, die freilich nicht gut stimmen, aber doch für die Zusammensetzung ganz entscheidend sind:

	Berechnet	Gefunden
C	62.17	61.32 pCt.
H	5.70	6.22 »

Nitropropenylbenzoësäure.

Wenn die Nitrooxypropylbenzoësäure mit Salzsäure (specifisches Gewicht 1.10) längere Zeit gekocht wird, geht sie in eine in kochendem Wasser sehr schwer lösliche Säure über. Nach vollständiger Umwandlung wird die Lösung abgekühlt und die abgeschiedene Säure durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Dieselbe Reaktion geht auch vor sich, wenn die Nitrooxypropylbenzoësäure bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure gelöst wird, in welcher sie ziemlich leicht löslich ist. Sobald Wasser zugesetzt wird, fällt die

neue Säure als eine rein weisse Fällung aus und wird durch Auflösen in Kalilauge, Ausfällen mit Salzsäure und nachherige Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt.

Die Nitropropenylbenzoësäure krystallisirt aus Alkohol in spröden, kurzen, farblosen Nadeln, die bei $154 - 155^{\circ}$ C. schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie wird auch leicht von concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung kann sehr hoch erhitzt werden, ohne Umwandlung zu leiden. Chlor und Brom werden direkt addirt in Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformlösung.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	57.97	57.92	57.43 pCt.
H	4.53	5.08	4.41 „

Analyse I ist mit Säure, dargestellt mit Salzsäure, II mit Schwefelsäure ausgeführt.

Das Ammoniumsalz krystallisirt aus wässriger Lösung in äusserst feinen Nadeln und ist in Wasser leicht löslich.

Das Silbersalz krystallisirt aus siedend heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln.

Die Methyl- und Aethyläther sind beide Oele, die bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Trockne Destillation der Nitropropenylbenzoësäure mit Kalk.

1 Theil Nitropropenylbenzoësäure wurde mit circa 7 Theilen Kalk zusammengerieben und die Mischung in ein Glasrohr eingeführt, welches dann zu starkem Rothglühen erhitzt wurde. Das Destillat, das aus einem stark nach Indol riechenden Theer bestand, wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Die übertriebene Mischung von Wasser und einem schwach gelbgefärbten Oele wurde dann mit Ligroïn ausgeschüttelt und die Ligroïnlösung mit einer Benzollösung von Pikrinsäure gemengt, die einen schönen, rothen Niederschlag bewirkte von demselben Aussehen und Eigenschaften, wie das von Bae yer beschriebene Pikrinsäureindol. Der Niederschlag wurde dann mit Ligroïn und kaltem Benzol ausgewaschen und aus warmem Benzol umkrystallisirt, woraus die Verbindung in schönen, braunrothen Nadeln sich ausschied. Aus der Pikrinsäureverbindung wurde durch Erwärmen mit ammonhaltigem Wasser ein Oel freigemacht, das beim Erkalten in glänzenden Blättern erstarrt und einen starken Indolgeruch besitzt. Wird die Flüssigkeit mit Ligroïn ausgeschüttelt, so löst sich der Körper darin und krystallisirt beim Verdampfen des Ligroïns in weissen, glänzenden Blät-

tern, die bei 52° C. schmelzen und alle Eigenschaften des Indols zeigen: sie verflüssigen sich beim Berühren mit Aetherdämpfen, färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth und geben mit salpetriger Säure einen gelbrothen Niederschlag. Unter solchen Verhältnissen ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass hier in der That Indol vorliegt. Ich habe es darum nicht für nöthig gehalten, eine grössere Portion werthvollen Materials aufzuopfern, um für die Analyse hinlängliches Material zu erhalten, besonders da die Ausbeute sehr gering ist. Die Reaktion verläuft wohl nach folgender Gleichung:



Upsala, Universitätslaboratorium, Oktober 1882.

479. Leo Liebermann: Nachweis der schwefligen Säure im Wein.

(Eingegangen am 18. August.)

Von einer längeren Reise zurückgekehrt, bin ich erst heute in der Lage, auf eine Notiz zu reflektiren, die während meiner Abwesenheit erschienen ist und Hrn. Dr. Vincens Wartha, Professor am Polytechnicum in Budapest, zum Verfasser hat¹⁾. Ich würde mich mit derselben weiter schwerlich befasst haben, wenn sie mir nicht willkommene Gelegenheit böte, auf den Gegenstand selbst, Nachweis der schwefligen Säure, nochmals zurückzukommen und Einiges etwas ausführlicher zu besprechen, als es bisher geschehen ist.

Ich constatiere zunächst, dass Hr. Dr. V. Wartha dem Kern der Angelegenheit, dass es nämlich Weine giebt, deren Destillate, wiewohl absolut frei von schwefliger Säure, mit Silbernitrat weisse Niederschläge geben, behutsam aus dem Wege geht. — Er ignorirt auch vollkommen die Arbeit von B. Haas²⁾, die das doch schlagend beweist. Haas hat, um vollkommen sicher zu gehen, d. h. um ganz gewiss zu sein, dass seinem Weine keine schweflige Säure zugesetzt wurde, zur Destillation unter anderen einen Wein verwendet, der aus Rieslingtrauben in der Anstalt selbst bereitet wurde, und folgert aus den Ergebnissen seiner Untersuchung, dass auch ein deutlicher Niederschlag nicht zu dem Schlusse berechtigt, dass der Wein schweflige Säure enthalte. Auch ich habe in meiner Notiz über den Nachweis schwefliger Säure hervorgehoben, dass es häufig unmöglich ist, selbst mit den empfindlichsten Reagentien auf schweflige Säure, (z. B. die

¹⁾ Diese Berichte XV, 1398.

²⁾ Diese Berichte XV, 154.

von mir empfohlene Jodsäure) dort schweflige Säure nachzuweisen, wo man mit Silbernitrat schon starke Niederschläge bekommt. — Wie Hr. Dr. Wartha angesichts solcher Thatsachen erklären kann: »Ich weise den Vorwurf der Unbrauchbarkeit meiner Methode entschieden zurück«, ist mir kaum verständlich.

Etwas ganz Anderes ist die von mir zuerst ventilirte Frage, welches wohl diejenigen Bestandtheile der Weindestillate sein könnten, die mit Silbernitrat weisse, in Salpetersäure lösliche Niederschläge geben, und die, wie leicht ersichtlich, die andere Thatsache, dass es solche Bestandtheile giebt, zur Prämisse hat. Herr Dr. Wartha glaubt nun nachweisen zu können, dass die Ameisensäure, die ich für einen dieser Weinbestandtheile halte, sich an den Silberniederschlägen nicht betheiligt, glaubt aber, hiermit auch bewiesen zu haben, dass es keine Weine giebt, deren Destillate, wiewohl frei von schwefliger Säure, mit Silbernitrat weisse Niederschläge geben!

Ich meine doch, dass der Schluss, den Hr. Dr. Wartha aus so etwas zu ziehen berechtigt wäre, nur folgendermassen lauten könnte: Da ich (Dr. Wartha) gefunden habe, dass sich die Ameisensäure an den Silberniederschlägen nicht betheiligen kann, ist die Ansicht Liebermann's falsch, derzufolge die Ameisensäure als einer jener Körper zu betrachten wäre, denen der weisse Niederschlag in vielen Weindestillaten zuzuschreiben ist.

Weiter würde hieraus auch kein Jota folgen! — Doch ist Hr. Dr. Wartha auch hierzu nicht berechtigt, denn die von mir erwähnten Säuren, Ameisensäure, Essigsäure etc. geben in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat in der That starke weisse Niederschläge. Allerdings geschieht dies nicht bei ganz freien Säuren¹⁾, wie Hr. Dr. Wartha bei seinen diesbezüglichen Studien richtig zu beobachten in der Lage war, sondern in einer Lösung einer, wenn auch geringen Menge eines ameisensauren, essigsauren etc. Salzes, z. B. eines Ammonsalzes, selbst bei Gegenwart eines bedeutenden Ueberschusses einer der betreffenden freien Säuren. — dass diese Verhältnisse auf Wein anzuwenden sind, unterliegt keinem Zweifel, da die Destillate vieler Weine flüchtige Basen enthalten. So wurde das Ammoniak schon im Jahre 1872 von Kalbrunner nachgewiesen und ich konnte mich wiederholt überzeugen, dass die Destillate vieler Weine mitunter selbst bedeutende Mengen Ammoniak enthalten²⁾. E. Ludwig hat überdies im Weine auch noch das Trimethylamin entdeckt und hält es für einen constanten Bestandtheil der Weine; es sind demnach die Bedingungen

¹⁾ Ich habe auch nirgends gesagt, dass es freie Säuren sind.

²⁾ Es ist das Ammoniak wahrscheinlich ein Fäulnisprodukt der Hefe und lässt sich vorzüglich bei solchen Weinen finden, welche zu lange auf der Hefe gelagert hatten.

sämmtlich vorhanden, die das Entstehen weisser Silberniederschläge in Weindestillaten auch bei Abwesenheit schwefliger Säure bewirken können. Eine weitere Ueberlegung lässt aber auch noch erkennen, dass zur Erzeugung dieser Niederschläge die Gegenwart einer dieser organischen Säuren gar nicht nothwendig ist, indem ja doch schon das Vorhandensein von Kohlensäure und einer flüchtigen Base genügt, um im Destillate mit Silbernitrat Niederschläge zu bewirken.

Die »Abwehr« des Hrn. Dr. Wartha hat also auch hier keine Berechtigung und es bleibt von derselben Nichts übrig als die, mit der vorliegenden Frage, in gar keinem Zusammenhang stehende Bemerkung, ich hätte in meinem Büchlein (Anleitung zu chemischen Untersuchungen etc.) angegeben, man müsse die schweflige Säure im Destillationsrückstande nachweisen. Wenn man die Stelle nachliest, so wird man finden, dass sich da allerdings ein ärgerlicher Druck- oder Schreibfehler eingeschlichen hat, indem statt abdestillirt, »eingedampft« zu finden ist, dass sich aber bei Substitution dieses Wortes durch das andere Alles erklärt. Jedenfalls ist ein Kämpfen mit derlei Argumenten von Seite des Hrn. Dr. Wartha eine grosse Unvorsichtigkeit, aber auch ein Beweis, wie haltlos die Sache ist, die man vertheidigen will.

Das Resumé alles Wesentlichen, von mir bisher angeführten ist nun folgendes: 1. Die Methode Dr. Wartha's, zum Nachweis der schwefligen Säure im Wein, ist nach wie vor unbrauchbar. Die Ursache der Unbrauchbarkeit liegt daran, dass im Destillate vieler schwefligsäurefreier Weine Stoffe zu finden sind, welche, gleich der schwefligen Säure, weisse, in Salpetersäure lösliche Niederschläge geben. 2. Diese Niederschläge können sowohl von Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure, als auch von anderen flüchtigen Säuren herrühren, da selbe bei Gegenwart von Ammon und wahrscheinlich auch anderen, in vielen Weinen nachgewiesenen flüchtigen Basen, in alkoholischer Lösung weisse Silberniederschläge geben.

Budapest, 15. August 1882.

480. J. T. Stoddard: Zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum.

(Eingegangen am 15. September; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In jüngster Zeit hat L. Liebermann¹⁾ eine neue auf das V. Meyer'sche Princip²⁾ gegründete Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum angegeben. Dieselbe besteht darin,

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 21, 321.

²⁾ Wagner's Jahresber. 1879, 1175; oder Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 28.

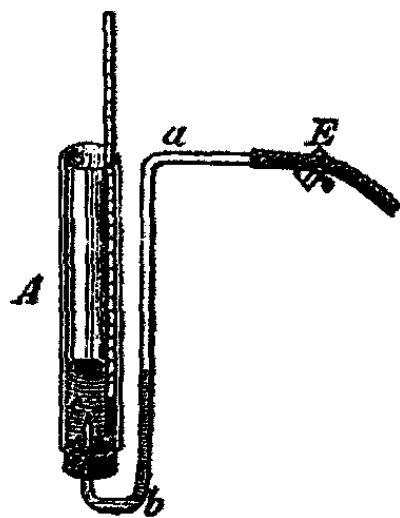
durch das zu erwärmende Petroleum von Grad zu Grad einen Luftstrom zu treiben, und die also mit den Petroleumdämpfen beladene Luft zum Entflammen zu bringen. Der Luftstrom darf nur unterbrochen sein, da ein fortwährendes Durchströmen, nach Liebermann's Versuchen, den Entflammungspunkt ziemlich bedeutend erhöht, weil er die Ansammlung einer beträchtlicheren, zum Zustandekommen einer Explosion nothwendigen Dampfmenge verhindert.

Gelegentlich einiger Versuche über die Feuergefährlichkeit des Kerosenes, wobei ich diese Methode geprüft habe, finde ich, dass diese Angabe nicht zu bestätigen ist. Nach meinen Versuchen stimmen die Entflammungstemperaturen bei constantem Durchströmen fast genau mit den des unterbrochenen Verfahrens überein, wenn nur der Luftstrom ein rascher ist. Ein langsamer Strom erhöht allerdings den Entflammungspunkt; dieser aber sinkt, wenn der Strom rascher wird, bis eine gewisse Geschwindigkeit erlangt ist, und dann bleibt er fast constant bis zum Ausstossen des Oeles. Dieses merkwürdige Verhalten lässt sich wahrscheinlich auf folgende Weise erklären:

1. Das raschere Strömen erzeugt die zur Explosion nothwendige Verdünnung der Dämpfe. Nach Chandler's Versuchen entsteht ja die heftigste Explosion, wenn Luft mit Petroleumdampf im Verhältniss 8 bis 9 : 1 gemischt ist. Beim Verhältniss 3 : 1 findet nur ein schwacher Knall, beim Verhältniss 1 : 1 gar keiner mehr statt.

2. Der stärkere Luftstrom bringt das Gemisch von Luft und Dämpfen fortwährend an die Oeffnung des Petroleumbehälters, resp. an das Flämmchen.

Obwohl der von Liebermann beschriebene Apparat entschieden einfach ist, verlangt er doch zu seiner Construction eine sich nicht allgemein findende Fertigkeit in Glasarbeiten, und das unterbrochene Verfahren, wenn es auch mit etwas Geschicklichkeit ganz gute und übereinstimmende Resultate liefert, ist doch mit einigen Unannehmlichkeiten verbunden.



Mit dem Wunsche, diese wenn auch nicht sehr erheblichen Uebelstände ganz zu beseitigen, habe ich eine Modifikation des Liebermann'schen Apparates gemacht, dessen Leistungen völlig befriedigen, während dessen Construction und Manipulation noch einfacher sind. Der Apparat ist in nebenstehender Figur abgebildet. A ist ein 2—3 cm weiter, 10—12 cm hoher Cylinder. Das Röhrchen abc ist am Ende c, innerhalb des hölzernen Korkes, spitz ausgezogen und bei a durch einen Schlauch mit irgend einem Blaseapparat verbunden.

Der Gebrauch dieser Apparate ist äusserst bequem. A wird mit dem Probeöl zu etwa ein Drittel gefüllt, in ein Wasserbad bis zum Niveau des Petroleums eingesenkt und der Luftstrom mittelst des Quetschhahns *e* so regulirt, dass etwa 0.5 cm Schaum auf der Oberfläche des Oeles unterhalten werden. Man prüft nun auf Entflammbarkeit durch ein entweder von Grad zu Grad vor der Oeffnung von A angebrachtes oder auch daselbst constant brennendes Flämmchen.

Das fortwährende Durchströmen von Luft durch die kleine Oeffnung verhindert alle Gefahr des Hinausspritzens oder Zurücksteigens von dem Petroleum, und sichert das gleichmässige Erwärmen, wie es der gleichförmige Marsch des Quecksilbers bezeugt, und giebt dadurch zuverlässigere Resultate. Von Wichtigkeit ist es, den Apparat nicht so tief im Wasserbade einzusenken, dass die Oberfläche des Oeles unter der des Wassers steht, da sonst die oberhalb des Niveaus des Oeles liegenden und von Schaum benetzten Wände des Cylinders leicht heisser als das Oel werden, welches eine Erniedrigung der Entflammungstemperatur zur Folge hat.

Aus demselben Grunde finde ich den Gebrauch des Luftbades nicht empfehlenswerth.

Uebrigens lässt sich der Apparat in jedem Laboratorium in wenigen Minuten anfertigen und sich auch sehr bequem reinigen.

Ich lasse die Resultate einiger vergleichender Versuche folgen:

Versuchsergebnisse.

1. Vergleichung des Liebermann'schen Verfahrens mit der beschriebenen Modification:

Nach Liebermann's Verfahren.	Nach dem modificirten.
Petroleum A. 41; 40.1; 40.1; 40.5; 40.5; 40.	40; 40; 39.9; 40; 40.1; 40.
Petroleum B. 29.	29; 29.

2. Einfluss verschiedener Stärke des Luftstroms:

Petroleum A. Sehr langsamer Strom	43
Langsamer Strom	41
Etwa 0.5 cm Schaum bildender Strom	40
Viel rascherer Strom	39.8
Fast bis zum Ausstossen des Oeles	39.5

3. Einfluss verschiedener Höhe des Petroleums:

Petroleum C. Der Behälter etwa $\frac{1}{4}$ voll . .	38.5
" " " $\frac{1}{3}$ " . .	38.3
" " " $\frac{2}{3}$ " . .	37.8

Northampton Mass., im September 1882.

481. Arthur Calm: Zur Charakterisirung der Parabichlorazobenzol-Monosulfosäure.

(Eingegangen am 26. Oktober.)

In dieser Zeitschrift¹⁾ ist von C. Heumann und mir eine Sulfosäure des Parabichlorazobenzols und deren Natriumsalz beschrieben worden. Ich führe hier noch einige andere Salze und das Chlorid der Säure an.

Die Salze zeichnen sich grösstentheils durch eine schöne, röthlichgelbe Farbe und Glanz aus.

Das Kaliumsalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\overset{\text{Cl}}{\text{N}}\text{---}\text{N}\text{---}\overset{\text{Cl}}{\text{C}_6\text{H}_3}\text{---}\text{SO}_3\text{K}$, entsteht auf Zusatz von Kaliumcarbonat zu der wässrigen Lösung der Sulfosäure als orangegelber krystallinischer Niederschlag.

Aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es röthlichgelbe, glänzende Blättchen, welche auch in Alkohol löslich sind.

Die Analyse des bei 150° getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Kalium	10.56	10.42 pCt.

Das Ammoniumsalz bildet röthlichgelbe Blättchen.

Das Silbersalz, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SO}_3\text{Ag}$, erscheint in hellorange-gelben Körnchen. Es wurde nicht krystallisirt erhalten. Eine Analyse des wasserfreien Salzes ergab folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Silber	24.65	24.15 pCt.

Das Baryumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\overset{\text{Cl}}{\text{N}}\text{---}\text{N}\text{---}\overset{\text{Cl}}{\text{C}_6\text{H}_3}\text{---}\text{SO}_3)_2\text{Ba}$, wird durch Fällung der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryumlösung in Form eines hellgelben, krystallinischen Niederschlages erhalten. Aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, stellt es kleine, gelbe, dickspiessige Krystalle vor.

Die Analyse des entwässerten Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Baryum	17.19	17.27 pCt.

Das Calciumsalz, $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{Ca}$, bildet goldgelbe, glänzende Blättchen.

	Berechnet	Gefunden
Calcium	5.71	5.24 pCt.

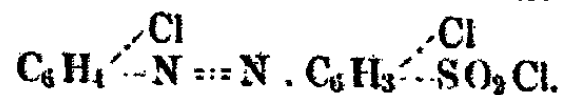
Das Bleisalz, $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{Pb}$, wurde durch gegenseitige Umsetzung des Kaliumsalzes mit einer Bleinitratlösung als rothgelber,

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1183.

krystallinischer Niederschlag erhalten, der nach dem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in rothgelben, glänzenden Blättchen erscheint.

	Berechnet	Gefunden
Blei	23.87	23.33 pCt.

Parabichlorazobenzolsulfochlorid,



Scharf (bei 160°) getrocknetes Natriumsalz wurde mit überschüssigem Phosphorchlorid gemischt und in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurde Wasser zugesetzt, um das überschüssige Pentachlorid zu zerstören und die rückständige, bräunlichgelbe Substanz in Aether gelöst und filtrirt.

Aus der ätherischen Lösung krystallisirte das Chlorid in langen, dunkel orangeröthen Nadeln. Schmelzpunkt 161°.

Die Analyse bestätigte die obige Formel.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	30.47	30.31 pCt.

Ein Amid wurde nicht erhalten.

482. W. Staedel: Beziehungen zwischen Siedepunkten und specifischen Volumen.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Im Jahre 1878 habe ich auf einige Regelmässigkeiten bei den Siedepunkten der gechlorten Aethane aufmerksam gemacht¹⁾, gleichzeitig darauf hinweisend, dass analoge Beziehungen sich auch in anderen Gruppen organischer Verbindungen auffinden liessen. Wenn ich damals eine eingehendere Besprechung der aus diesen Beobachtungen sich ergebenden Fragen unterlassen, so geschah dies zum Theil deshalb, weil mir die vorliegenden Beobachtungen noch einer sorgfältigen Revision zu bedürfen schienen. Die Siedepunkte zunächst der gechlorten Aethane sollten noch einmal controlirt werden, ferner sollte untersucht werden, ob nicht bei Vergleichung der Siedepunkte genannter Verbindungen, die unter dem Einfluss höheren oder niederen Druckes beobachtet werden, die erwähnten Regelmässigkeiten schärfer hervortreten. Erst nachdem diese Resultate festgestellt waren, konnte man sich die

¹⁾ Diese Berichte XI, 746.

Frage vorlegen, ob eine gewisse Relation existire zwischen den Siedepunkten und den specifischen Volumen der fraglichen Verbindungen.

War es möglich, eine solche Beziehung zu constatiren, so war es auch denkbar, sich eine nähere Vorstellung über den Grund der beobachteten Siedepunktseigenheiten zu bilden.

Diese Erwägungen waren Veranlassung zweier grösseren Arbeiten, die in den Jahren 1878 bis 1880 im Tübinger Universitätslaboratorium unter meiner Leitung ausgeführt wurden. Herr E. Hahn aus Petersburg übernahm die Aufgabe, die Siedepunkte der gechlorten Aethane bei verschiedenen Drucken zu bestimmen, während Herr G. Vollmar aus Biedenkopf seine Untersuchung auf die specifischen Volumina dieser Verbindungen erstreckte. Kurze Zeit vorher hatte Hr. Zd. von Tatarowicz aus Stryja auf meine Veranlassung durch Einwirkung von Chlor auf Aethylbromid, dem Vorgange Lescoeur's ¹⁾ folgend, Aethylidenchlorobromid und Aethylenchlorobromid dargestellt und deren Siedepunkte bei verschiedenen Drucken bestimmt. Eine gewisse Beziehung (s. unten), die ich zwischen diesen beiden Verbindungen und einigen Chlorderivaten des Aethans auffand, war der Grund, dass ich Hrn. G. Vollmar veranlasste, auch diese Chlorbromäthane nochmals darzustellen, bezüglich ihrer Tensionen zu untersuchen und zugleich auch deren specifische Volumina zu ermitteln.

Auf die Reindarstellung der zu diesen Versuchen erforderlichen Substanzen wurde die grösste Sorgfalt verwandt. Da das aus Aethylchlorid und Chlor entstehende Aethylidenchlorid nur sehr schwierig rein darzustellen ist und die von meinen früheren Versuchen herrührende Menge ganz reiner, auf diese Weise erhaltenen Produktes nur gering war, so wurde aus Paraldehyd und Phosphorpentachlorid eine grössere Quantität reinen Aethylidenchlorids bereitet. In analoger Weise wurden aus Dichloraldehyd, resp. Chloral und Phosphorpentachlorid nach Paternó und Pisati ²⁾, symmetrisches Tetrachloräthan, $\text{CHCl}_2\text{---CHCl}_2$, und Pentachloräthan genommen, denn auch die Isolirung dieser Verbindungen aus den chlorreichsten Produkten der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid ist sehr mühsam.

Aethylenchlorid wurde von C. A. Kahlbaum bezogen und durch mehrmalige fraktionirte Destillation gereinigt.

Monochloräthylchlorid, $\text{CH}_2\text{Cl---CHCl}_2$, wurde aus Rückständen der Chloralbereitung gewonnen. Bezüglich der Darstellung von Dichloräthylchlorid, $\text{CH}_3\text{---CCl}_3$, Trichloräthylchlorid,

¹⁾ Bull. soc. chim. 29, 483.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871. 385 und Strecker's Jahresber. 1869, 505.

$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$ und Hexachloräthan, verweise ich auf meine früheren Veröffentlichungen¹⁾).

Aethylidenchlorobromid und Aethylenchlorobromid wurden, wie schon oben angegeben, aus Aethylbromid durch Einwirkung von Chlor gewonnen. Letzteres ausserdem noch nach dem Verfahren von Lössner²⁾ aus Aethylenbromid durch Einwirkung von Antimonpentachlorid dargestellt.

Zur Anstellung der Siedepunktsbeobachtungen bedurfte man eines Apparates, der es gestattete, geringe Mengen von Substanz längere Zeit ohne Verlust sieden zu lassen. Sehr geeignet ist zu diesem Behuf das von Fr. Brown³⁾ beschriebene Siedegefass. Der im cylindrischen Theil des Gefässes aufsteigende Flüssigkeitsdampf umgiebt und erwärmt das ganze Thermometer, so dass keine Correktion der Ablesung nothwendig ist. Der Dampf condensirt sich im oberen Theil von c⁴⁾, zum Theil in dem hier angesetzten, aufwärts gerichteten Kühler, worauf die condensirten Dämpfe durch das Röhrchen c zurückfliessen. Das andere Ende des Kühlers ist mit einer abwärts geneigten Röhre dicht verbunden, durch welches die möglichenfalls übergehenden Dämpfe in ein mit Kältemischung (-20°) umgebenes U-Rohr gelangen, welches letztere andererseits mit dem weiter unten erwähnten Druckregulator in Verbindung steht. — Das bei allen Beobachtungen angewendete Thermometer zeigte in schmelzendem Eis genau 0° , im Dampf von siedendem, destillirtem Wasser 100.41° (bei 760 mm und 0°). Zur Herstellung eines constanten Luftdruckes, sowie zur beliebigen Variirung desselben diente der schon früher beschriebene Druckregulator⁵⁾.

Die specifischen Volumina wurden in bekannter Weise aus den Molekulargewichten der Substanzen und deren specifischen Gewichten beim Siedepunkte der Verbindung berechnet. Letztere Werthe ergaben sich aus den bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten specifischen Gewichten der Verbindungen (auf Wasser von 4° als Einheit bezogen) und der mit Hülfe der Kopp'schen Dilatometer bestimmten Ausdehnung der letzteren bis zu Temperaturen nahe den Siedepunkten. Da man bei Beobachtung der Ausdehnung nicht bis zum Siedepunkte selbst gehen konnte, so mussten die für diesen Punkt gültigen Werthe

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 184 und 186; diese Berichte XI, 1735.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 13, 421.

³⁾ Proceedings of the royal society etc. 26, 238 (1877).

⁴⁾ Um Condensation der Dämpfe im Rohre A und Abfliessen am Thermometer zu vermeiden, wurde der ganze Siedeapparat mit Baumwolle umwickelt. (Abbildung des Apparates siehe l. c.)

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 218; siehe auch diese Berichte XIII, 839, Anmerkung, und Wiedemann's Annalen 12, 44.

durch Extrapolation bestimmt werden. Die so erhaltenen Zahlenwerthe der specifischen Volumina sind in den unten folgenden Tabellen eingeklammert.

Die in den Tabellen A und B zusammengestellten Zahlenwerthe sind nicht unmittelbar beobachtet, sondern abgeleitet aus den Resultaten einer grösseren Anzahl von Versuchsreihen.

Mit sämmtlichen Chlorverbindungen wurde zur Bestimmung ihrer Siedepunkte unter verschiedenen Drucken je zwei Versuchsreihen angesetzt und zwar ungefähr je 30 bis 35 einzelne Siedepunktbeobachtungen bei verschiedenen Drucken innerhalb der Grenzen von 390 und 1090 mm gemacht. Nur das Hexachloräthan gestattete keine so grosse Ausdehnung der Versuchsreihe, weil bei einem Druck bis zu 775 mm dieser Körper nicht eigentlich siedet, sondern ohne zu schmelzen aus dem festen in den dampfförmigen Zustand übergeht. Die auf diesen Körper bezüglichen direkt beobachteten Werthe habe ich bereits früher mitgetheilt¹⁾. Aus jeder dieser Reihen von Beobachtungszahlen sind nun durch Interpolation die für die Drucke von 400, 500 mm u. s. w. sich ergebenden Siedepunkte abgeleitet, ferner wurden aus den correspondirenden Werthen je zweier auf dieselbe Substanz bezüglichen Reihen die arithmetischen Mittel genommen und so die obigen Werthe erhalten. Die Siedepunkte des Aethylchlorids wurden der Tensionscurve für diesen Körper, welche Regnault bestimmt hatte, entnommen.

Mit den Chlorobromiden wurde nur je eine Versuchsreihe gemacht. Die in den Tabellen angegebenen Siedepunkte des Aethylidenchlorobromids sind aus 23 Beobachtungen innerhalb der Grenzen von 251 und 1091 mm, diejenigen des Aethylenchlorobromids, aus C_2H_5Br , aus 24 Beobachtungen innerhalb der Grenzen von 163 und 1039 mm, endlich diejenigen des Aethylenchlorobromids, aus $C_2H_4Br_2$, aus 26 Beobachtungen innerhalb der Grenzen 388 und 1056 mm abgeleitet.

Auch die Werthe für die specifischen Volumina in Tabelle B sind bei den vier ersten Verbindungen aus je zwei Versuchsreihen, bei den fünf anderen dagegen nur aus einer Versuchsreihe abgeleitet²⁾, und

¹⁾ Diese Berichte XI, 1736. In dem Referate über dieser Veröffentlichung im Jahresbericht für Chemie u. s. w. von Fittica, 1878, 415 ist die auf den Schmelzpunkt des Hexachloräthans bezügliche Angabe mit einem Fragezeichen versehen. Referent hat unterlassen anzugeben, ob er die Thatsache, dass ein Körper unter dem Druck von 760 mm sich verflüchtigt ohne zu schmelzen für unmöglich hält oder ob er an die Genauigkeit der Beobachtung zweifelt. Ich vermute fast das erstere ist der Fall.

²⁾ Vollständig zusammengestellt finden sich die Beobachtungen über die Siedepunkte des Aethylidenchlorobromids und des Aethylenchlorobromids aus C_2H_5Br , sowie über die specifischen Volumina sämmtlicher Verbindungen in der Inauguraldissertation von G. Vollmar, Tübingen 1882.

Tabelle A. Siedepunkte.

Absoluter Druck bei 0° mm	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{° C.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHCl}_2 \\ \text{° C.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{° C.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCl}_3 \\ \text{° C.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CHCl}_2 \\ \text{° C.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CCl}_3 \\ \text{° C.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \\ \text{CHCl}_2 \\ \text{° C.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \\ \text{CCl}_3 \\ \text{° C.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \\ \text{CCl}_3 \\ \text{° C.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHClBr} \\ \text{° C.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \cdots \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{aus} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \\ \text{° C.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \cdots \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{aus} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 \\ \text{° C.} \end{array}$
400	— 3.65	+39.607	64.733	54.671	92.758	108.127	124.107	138.087		63.63	85.53	87.020
500	+ 1.75	45.379	71.053	61.256	99.686	115.670	131.932	146.008		69.93	92.50	93.740
600	6.35	50.693	76.620	66.605	105.580	121.937	138.163	152.704		75.34	98.22	99.365
700	10.34	55.025	81.474	71.546	110.705	127.480	143.836	158.513		80.03	103.12	105.305
760	12.52	57.693	84.073	74.086	113.722	130.490	146.782	161.734		82.69	106.07	108.545
800	13.88	59.386	85.740	75.770	115.590	132.461	148.647	163.813	186.601	84.35	107.78	110.074
900	17.12	63.005	89.718	79.770	119.769	136.880	153.200	168.600	192.201	88.19	111.93	113.938
1000	20.10	66.307	93.392	83.344	123.627	141.041	157.232	172.864	196.797	91.63	115.74	117.956
1080	22.30	68.469	95.889	86.070	126.492	144.068	160.224	176.136	200.640	94.26	—	—
Tensionszuwachs für 1° C. zwischen 400 und 1000—1080 mm.												
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
26.20	23.56	21.74	21.60	20.16	18.91	18.78	17.87			22.20	19.85	19.39

zwar bedeuten die in gleicher Horizontalreihe stehenden Werthe die specifischen Volumina bei den Temperaturen gleicher Dampftensionen, wie sie in der ersten Verticalreihe angegeben sind.

Tabelle B. Specifische Volumina.

Abso- luter Druck bei 0° mm	I. CH ₃ CHCl ₃	II. CH ₃ Cl CH ₂ Cl	III. CH ₃ CCl ₃	IV. CH ₂ Cl CHCl ₂	V. CH ₂ Cl CCl ₃	VI. CHCl ₂ CHCl ₂	VII. CHCl ₂ CCl ₃	VIII. CHClBr CH ₃	IX. CH ₂ Br CH ₂ Cl (aus C ₂ H ₅ Br)
400	86.09	83.17	105.45	100.19	118.39	116.20	134.58	94.55	86.09
500	86.75	83.82	106.33	101.00	119.43	117.17	135.73	95.26	86.75
600	87.39	84.39	107.04	101.68	120.23	117.99	136.77	95.86	87.27
700	87.92	(84.95)	(107.68)	(102.38)	(121.09)	(118.80)	(137.65)	(96.22)	(87.73)
760	(88.18)	(85.24)	(107.98)	(102.76)	(121.52)	(119.23)	(138.15)	(96.45)	(88.01)

Aus den Werthen der Tabelle A habe ich die unter denselben aufzeichneten Grössen der Tensionszuwächse für 1° C. berechnet¹⁾. Es ergibt sich daraus, dass die isomeren Halogenderivate des Aethans in dieser Beziehung ebenso wenig unter einander übereinstimmen, wie in den Siedepunkten, sondern dass die unsymmetrisch constituirte Verbindung einen grösseren Tensionszuwachs erfährt, beim Erwärmen um 1° C. als die symmetrische. Bemerkenswerth ist, dass die Tensionszuwächse von CH₃---CCl₃ mit 21.60 und CH₃---CHClBr mit 22.20, ebenso die Tensionszuwächse von CH₂Cl---CHCl₂ mit 20.16 und CH₂Cl---CH₂Br mit 19.85, ebenso diejenigen von CH₃---CHCl₂ mit 23.56 und von CH₃---CH₂Br mit 23.6²⁾, ferner CHCl₂---CHCl₂ mit 18.78 und CH₂Br---CH₂Br mit 19.47²⁾ je paarweise einander sehr nahe kommen. Der Unterschied in der Zusammensetzung der hier mit einander verglichenen Substanzen ist constant; die eine Verbindung enthält 2Cl, die andere dafür 1H und 1Br.

Aus Tabelle B ist zu ersehen, dass die specifischen Volumina der isomeren Halogenderivate des Aethans keineswegs gleich sind. Die specifischen Volumina der symmetrischen Substitutionsprodukte sind stets kleiner als die der unsymmetrischen Isomeren. Ein Variiren

¹⁾ Diese Berichte XIII, 839.

²⁾ Siehe Regnault, Relations des expériences u. s. w. Mémoires de l'Acad. tome XXI.

Tabelle C. Differenzen der Siedepunkte.

Ab- soluter Druck bei 0° mm	1.		2.		3.		4.		5.		6.		7.		8.		9.		10.		11.		12.		13.		14.	
	Col. III. u. I.	°C.	Col. V. u. II.	°C.	Col. VI. u. IV.	°C.	Mittel aus Col. 2. u. 3.	°C.	Col. II. u. I.	°C.	Col. V. u. III.	°C.	Col. VII. u. V.	°C.	Col. VIII. u. VI.	°C.	Mittel aus Col. 6. 7. 8.	°C.	Col. IV. u. II.	°C.	Col. VI. u. V.	°C.	Col. VIII. u. VII.	°C.	Col. IX. u. VIII.	°C.	Mittel aus Col. 10. 11. 12.	°C.
400	68.38		53.15		53.46		53.30		43.26		28.03		31.35		29.96		29.78		15.06		15.37		13.98		—		14.89	
500	69.30		54.31		54.41		54.36		43.63		28.64		32.24		30.34		30.41		15.88		15.98		14.08		—		15.31	
600	70.28		54.89		55.34		55.12		44.34		28.95		32.58		30.76		30.76		15.92		16.36		14.54		—		15.60	
700	71.13		55.68		55.94		55.81		44.68		29.23		33.14		31.03		31.13		16.53		16.78		14.67		—		15.99	
760	71.56		56.03		56.40		56.22		45.17		29.64		33.06		31.24		31.32		16.40		16.77		14.95		—		16.04	
800	71.86		56.21		56.69		56.45		45.50		29.85		33.06		31.35		31.42		16.38		16.87		15.17		22.79		16.14	
900	72.60		56.77		57.11		56.94		45.88		30.05		33.43		31.72		31.73		16.77		17.11		15.40		23.60		16.42	
1000	73.29		57.32		57.70		57.51		46.20		30.23		33.43		31.82		31.82		17.03		17.41		15.63		23.93		16.69	
1080	73.59		58.02		58.00		58.01		46.17		30.60		33.73		32.07		32.13		17.60		17.58		15.92		24.51		17.63	

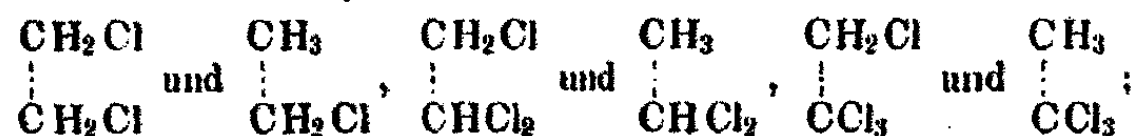
Tabelle D. Differenzen der spezifischen Volumina.

Absoluter Druck bei 0° mm	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
	Tabelle B Col. IV u. I	Tabelle B Col. V u. III	Mittel aus Col. I u. 2 d. Tab. D	Col. IV u. II	Tabelle B Col. VI u. IV	Col. VII u. V	Mittel aus Col. 4, 5, 6 d. Tab. D	Col. III u. I	Tabelle B Col. V u. IV	Col. VII u. VI	Mittel aus Col. 8, 9, 10 d. Tab. D
400	14.10	12.94	13.57	17.02	16.01	16.19	16.41	19.36	18.20	18.38	18.65
500	14.25	13.10	13.67	17.18	16.17	16.30	16.55	19.58	18.43	18.56	18.86
600	14.29	13.19	13.74	17.29	16.31	16.54	16.71	19.65	18.55	18.78	18.99
700	(14.46)	(13.41)	13.94	(17.43)	(16.42)	(16.56)	16.80	(19.76)	(18.71)	(18.85)	19.11
760	(14.58)	(13.54)	14.06	(17.52)	(16.47)	(16.63)	16.87	(19.80)	(18.76)	(18.92)	19.16

dieser Differenzen mit den Temperaturen ist aus den angegebenen Werthen nicht zu ersehen.

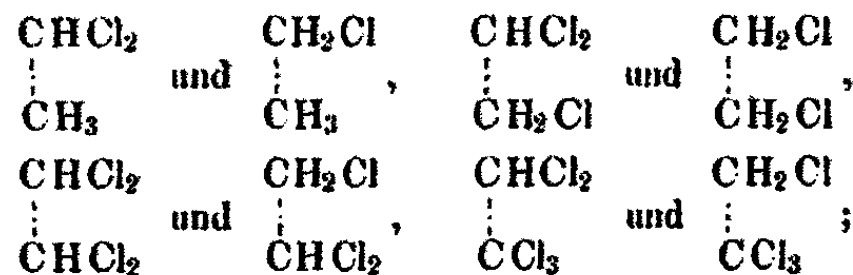
In meiner ersten Mittheilung über die Siedepunkte der gechlorten Aethane habe ich darauf hingewiesen, welche Art der Zusammenstellung derselben uns einige Regelmässigkeit erkennen lässt. Ordnen wir nun das vorliegende Material in diesem Sinne, wenden wir ferner das gleiche Princip in analoger Weise auch auf die specifischen Volumina an, so gelangen wir zu den beiden Tabellen C und D.

Die Zahlen in den Columnen 1, 2 und 3, Tabelle C, sind die Differenzen der Siedepunkte von



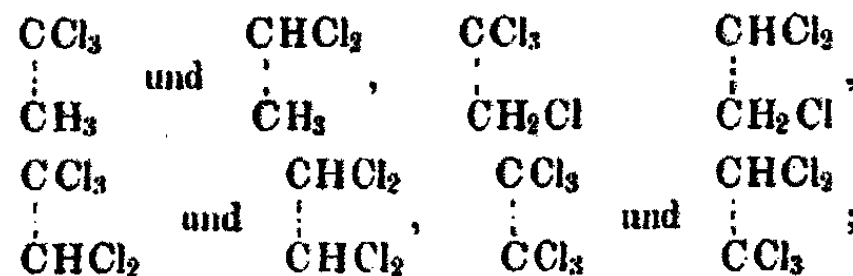
sie entsprechen also den Umwandlungen von ---CH_3 in $\text{---CH}_2\text{Cl}$, oder der Einführung der ersten Chloratome in einem Kohlenwasserstoffrest.

Die Zahlen der Columnen 5, 6, 7, 8, Tabelle C, sind die Differenzen der Siedepunkte von



sie entsprechen also der Umwandlung von $\text{---CH}_2\text{Cl}$ in ---CHCl_2 oder der Einführung eines zweiten Chloratoms.

Die Zahlen der Columnen 10, 11, 12 und 13, Tabelle C, endlich sind die Differenzen der Siedepunkte von



sie entsprechen also der Umwandlung von ---CHCl_2 in ---CCl_3 oder der Einführung des dritten Chloratoms.

Es lässt sich nicht verkennen, dass, abgesehen von den Differenzen in Columnen 1 und 13, Tabelle C, die den gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung entsprechenden Differenzen der Siedepunkte eine grosse Uebereinstimmung zeigen und zwar bei hoher Dampfspannung eine grössere als bei niedriger¹⁾. Diese Mittelwerthe sind in den Columnen 4, 9 und 14, Tabelle C, zusammengestellt. Wie man sieht, wachsen dieselben mit steigender Dampfspannung, während

¹⁾ Siehe meine oben citirte dritte Mittheilung in diesen Berichten XIII, 839.

sie nach Dalton's Gesetz constant bleiben sollten¹⁾. Bei der Berechnung der Mittelwerthe wurden die Differenzen in Columne 1 und 13, Tabelle C, weggelassen, da dieselben zu sehr von den übrigen Werthen abwichen. Berücksichtigt man jedoch, dass die Beobachtungen am Hexachloräthan überhaupt nicht unter hohem Druck gemacht werden konnten und dass sich die beobachteten Dampfspannungen auf Temperaturen, welche unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes dieses Körpers liegen, beziehen, so wird man die bedeutenden Abweichungen erklärlich finden. Warum jedoch das Aethylchlorid so ausnahmsweise Stellung unter diesen Verbindungen einnimmt, muss zunächst noch dahingestellt bleiben.

Nach dem eben Erörterten ist auch die Tabelle D verständlich. Die Mittelwerthe in Columne 3 stellen die bei Einführung des ersten Chloratoms in einem Kohlenwasserstoffrest sich ergebenden Differenzen der specifischen Volumina dar, die Mittelwerthe in Columne 7 diejenigen bei Einführung des zweiten Chloratoms und die Mittelwerthe in Columne 11 diejenigen bei Einführung des dritten Chloratoms sich ergebenden Differenzen der specifischen Volumina. Auch diese Differenzen wachsen mit der Temperatur oder der Dampfspannung.

Aus der Vergleichung der beiden Tabellen C und D ersieht man, dass die eigenthümlichen Regelmässigkeiten unter den Siedepunkten der gechlorten Aethane sich wiederholen bei den specifischen Volumen dieser Verbindungen. Auch hier entspricht in allen Fällen der Einführung des ersten Chloratoms die gleiche Differenz, nämlich bei der Dampfspannung von 760 mm einer Erhöhung des specifischen Volumens um 14.20, während die Einführung des zweiten Chloratoms stets eine Erhöhung des specifischen Volumens um 16.87, die des dritten eine solche um 19.16 zur Folge hat.

Die Annahme, welche seiner Zeit die Arbeit über die specifischen Volumina der Halogenderivate des Aethans veranlasst hat, ist demnach durch die Versuche vollkommen bestätigt worden. Wie man, beispielsweise für die Dampfspannung von 760 mm, drei verschiedene Siedepunktsdifferenzen gefunden hat, nämlich 56.22, 31.50 und 16.04, so ergeben sich auch drei verschiedene Differenzen der specifischen Volumina, nämlich bei 760 mm die Werthe 14.20, 16.87 und 19.16. Diese Zahlen drücken in Wirklichkeit die Veränderung aus, welche die Aethanderivate erleiden, wenn eines ihrer Wasserstoffatome durch ein Chloratom ersetzt wird. Bezeichnen wir das erste an ein Kohlen-

¹⁾ Siehe hierüber auch Winkelmann, Ann. Chem. Pharm. 204, 251.

stoffatom des Aethans gebundene Chloratom mit cl_I und analog das zweite und dritte mit cl_{II} und cl_{III} , so werden die Ausdrücke:

$$S(\text{cl}_I - \text{h}) = 56.22$$

$$S(\text{cl}_{II} - \text{h}) = 31.30$$

$$S(\text{cl}_{III} - \text{h}) = 16.04$$

die drei Werthe der Siedepunktsdifferenzen und

$$V(\text{cl}_I - \text{h}) = 14.20$$

$$V(\text{cl}_{II} - \text{h}) = 16.37$$

$$V(\text{cl}_{III} - \text{h}) = 19.16$$

die drei Volumdifferenzen (bezogen auf 760 mm Druck) bezeichnen.

Der grössten Siedepunktsdifferenz entspricht die kleinste Volumdifferenz und der kleinsten Siedepunktsdifferenz die grösste Volumdifferenz.

Die drei ersteren Grössen nennt G. Vollmar die »Siedewerthe«, die drei letzteren würde man als die specifischen Volumina von $(\text{cl}_I - \text{h})$ u. s. w. zu bezeichnen haben. Die Berechnung der specifischen Volumina von cl_I , cl_{II} und cl_{III} ist auf Grund der Beobachtungen an den Aethanderivaten ebenso wenig möglich, wie die der »Siedewerthe« von cl_I , cl_{II} und cl_{III} . Ein weitaus wichtigeres Ergebniss vorliegender Beobachtung, als deren Bestimmung wäre, ist aber vorläufig die Feststellung der Thatsache, dass ein Chloratom verschiedene Siedewerthe und verschiedene specifische Volumina besitzt. Gegen diesen letzteren Satz wird man vielleicht, und mit Recht, den Einwand erheben, dass kein zwingender Grund vorliege, die Verschiedenheit der specifischen Volumina sowie der Siedepunkte der isomeren Halogenderivate des Aethans auf Kosten der Chloratome zu setzen. Es könne ja wohl auch der andere Theil der Verbindung deren Ursache sein. Dies zugehend kommt man jedoch zum Schluss, dass dann die Kohlenwasserstoffreste in den isomeren Verbindungen, also z. B. C_2H_5 , im Aethylenchlorid oder Aethylidenchlorid verschiedene Siedewerthe resp. specifische Volumina besitzen, oder weiter, dass entweder der Kohlenstoff oder der Wasserstoff oder wohl beide nicht in allen diesen einfachen Aethanabkömmlingen gleiche Siedewerthe resp. specifische Volumina haben.

Die Annahme der Constanz der specifischen Volumina, auch der einwerthigen Elemente, kann nach dem beschriebenen Verhalten der gechlorten Aethane wohl nicht länger aufrecht erhalten werden. Aehnliche Beobachtungen beziehentlich der specifischen Volumina sind mehrfach schon früher gemacht worden. Lothar Meyer¹⁾ weist auf die

¹⁾ Moderne Theorien der Chemie, IV. Aufl., 288.

Untersuchungen von Fr. Brown¹⁾, Thorpe²⁾ und Schröder³⁾, sowie auf ältere Beobachtungen von Jungfleisch⁴⁾ hin, und jüngst hat W. Lossen⁵⁾ in einer längeren Abhandlung mit grösster Sorgfalt ein reiches, hierauf bezügliches Material zusammengestellt. Auf eine so einfache Analogie der Siedepunkte und specifischen Volumina aber, ist meines Wissens noch niemals aufmerksam gemacht worden.

Auch Thorpe hat sich eingehend mit Chlorverbindungen beschäftigt, die specifischen Volumina einer grossen Anzahl derselben bestimmt und ist gleichfalls zum Resultat gekommen, dass das Chlor nicht in alle Verbindungen mit dem gleichen specifischen Volumen eintrete. Lossen hebt denn auch gerade diese Resultate Thorpe's besonders hervor. Er deutet sogar am Schluss seiner Abhandlung an, wie er zu glauben geneigt sei, »dass die fortgesetzten Untersuchungen zu einer Annahme führen, welche zu der ursprünglich von Kopp gemachten in diamentralem Gegensatz steht«. Hiernach scheint Lossen die Verschiedenheit der specifischen Volumina der Atome in ihren verschiedenen Verbindungen für die Regel, Gleichheit derselben dagegen für die Ausnahme zu halten.

Wenn ich oben auf eine interessante Beziehung zwischen specifischen Volumen und Siedepunkten hingewiesen habe, so darf ich nicht unterlassen, hervorzuheben, dass sich diese Beziehungen aus den Betrachtungen von van der Waals⁶⁾ über die Berechtigung des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes von selbst ergeben, wenn wir die Voraussetzung machen, dass die specifischen Volumina dieser Flüssigkeiten unter einander in demselben Verhältniss stehen, wie diejenigen der Dämpfe dieser Körper. Nach van der Waals ist die Tension eines Dampfes abhängig von der Ausdehnung der Moleküle, und zwar entspricht unter sonst gleichen Verhältnissen eine grössere Ausdehnung der Moleküle einer grösseren Tension.

van der Waals äussert sich wie folgt (deutsche Ausgabe S. 43):

»Schon früher haben Clausius und Maxwell die mittlere Weglängen der Moleküle berechnet. Betrachtet man jedoch die Art ihrer Berechnung genau, so sieht man sofort, dass sie den Molekülen wohl Ausdehnung in einer auf die Richtung der Bewegung senkrechten Ebene zuerkennen, jedoch keineswegs in dieser Richtung selbst; man

¹⁾ Siehe die oben citirte Abhandlung.

²⁾ Ch. Soc. Journ. (1877) 26, 141: 327.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1560.

⁴⁾ Jahresber. f. Chem. 1867, 36.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 81.

⁶⁾ »Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes«, deutsch von Fr. Roth. Leipzig 1881 (besonders IV.—VI. Capitel). Siehe auch O. E. Meyer, »Die kinetische Theorie der Gase«, S. 67 u. ff.

könnte sagen, wohl Breite, aber keine Dicke. Die von ihnen in die Rechnung eingeführte Vereinfachung lässt sich auch so bezeichnen, dass man sagt, sie vernachlässigen die Dicke der Moleküle gegenüber der mittleren Weglänge. In Folge dessen haben sie den mittleren Weg zu gross angegeben, gerade als wollte man bei einem an die Wand geworfenen Ball als Weg den Abstand vom Mittelpunkt zu Anfang der Bewegung bis an die Wand nehmen, während derselbe um die Länge des Radius verkleinert werden muss. So findet man also mit Berücksichtigung der Dicke der Moleküle eine kürzere, mittlere Weglänge, und in Folge dessen eine grössere Anzahl Stösse. Dann muss aber auch der widerstrebende Druck grösser genommen werden. Wir wissen aus Früherem, dass bei gegebener Masse und Geschwindigkeit der Moleküle der Druck der Zahl der Stösse in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit proportional ist.

Daraus ergibt sich also, dass bei gleicher Vergrösserung des Molekulargewichts eine geringere Vergrösserung des Molekularvolumens eine grössere Verringerung der Tension oder eine bedeutendere Erhöhung des Siedepunktes zur Folge haben muss. Ein theoretisches Resultat, welches mit den oben mitgetheilten Beobachtungsergebnissen im vollkommensten Einklang steht, denn es bestehen unter den gechlorten Aethenen folgende Beziehungen:

	Erhöhung der Siedepunkte bei 760 mm	Erhöhung des spec. Volumens bei 760 mm
$\text{cl}_1 - \text{h}$	56.22	14.06
$\text{cl}_{II} - \text{h}$	31.32	16.63
$\text{cl}_{III} - \text{h}$	16.04	19.16.

Es ist somit vollkommen verständlich, warum die beobachteten Siedepunktregelmässigkeiten bestehen. Sie haben einen Grund in den angegebenen Volumverhältnissen.

Es bedarf wohl kaum des Hinweises, dass die gleichen Verhältnisse überall bestehen werden. Immer müssen, unter der oben gemachten Voraussetzung, verschiedenen Siedepunkten isomerer Verbindungen verschiedene spezifische Volumina derselben entsprechen, und zwar wird stets die niedriger siedende Substanz das grössere, spezifische Volumen haben müssen.

In der That findet Fr. Brown Folgendes:

	Siedepunkt	Spec.-Volume
Normal-Propyljodid . .	102.6°	107.1
Sekund. Propyljodid . .	89.9°	101.6

Ebenso lassen sich Lossen's Abhandlung noch mehrere Beispiele entnehmen:

Normal-Propylalkohol . . .	97.4°	81
Isopropylalkohol . . .	83—84°	82.4
Normal-Butylalkohol . . .	116—117°	101.6
Primärer Isobutylalkohol .	107—109°	102.1
Trimethylcarbinol . . .	82.9°	102.4
Normale Valeriansäure .	185.4—185.8°	129.5
Trimethylessigsäure . .	163.7—163.8°	131—132.

Darmstadt, Oktober 1882.

483. Paul Friedlaender: Ueber o-Amidobenzaldehyd.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 28. Oktober.)

In dem XIII. Heft dieser Berichte (XV, 2004) beschreibt S. Gabriel die Bildung und einige Eigenschaften des Orthoamidobenzaldehyds, welchen er nach einer allgemeinen Methode durch Oxydation von Nitrosomethyl-o-amidobenzol mit der berechneten Menge Eisenchlorid erhielt. Seit einiger Zeit mit Versuchen zur Darstellung derselben Verbindung beschäftigt, ist es mir kürzlich gelungen, dieselbe auf einem anderen Wege zu erhalten, welcher gestattet, in kurzer Zeit grössere Mengen dieses interessanten Körpers zu gewinnen.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde bereits auf die Entstehung eines condensirten Amidobenzaldehyds hingewiesen, welcher durch Reduktion mit Orthonitrobenzaldehyd oder von Anthranil in saurer Lösung mit Zinkstaub als amorpher, gelblich gefärbter Körper von schwach basischen Eigenschaften erhalten wurde. Man vermeidet die durch Säuren bedingte Condensation durch Anwendung eines neutralen oder schwach basischen Reduktionsmittels am Besten von Eisenvitriol und Ammoniak.

Erwärmt man hiermit Orthonitrobenzaldehyd, so tritt sofort energische Reduktion ein unter Bildung von Anthranil, das fast das ausschliessliche Reaktionsprodukt bildet, wenn die angewandte Menge Eisenvitriol die berechnete nicht wesentlich überschreitet. Versetzt man dagegen mit einem Ueberschuss von Eisenvitriol und Ammoniak, und digerirt einige Zeit auf dem Wasserbade, so verschwindet allmählich der charakteristische Geruch des Anthranils, um einem süssen, an Orthoamidophenylacetylen und Indigküpe erinnernden Platz zu machen. Die gelb gefärbte Flüssigkeit enthält jetzt Orthoamido-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2105.

benzaldehyd, der durch Extraktion mit Aether, zweckmässiger durch Destillation mit Wasserdampf, daraus isolirt wird. Man erhält so ein gelbliches, Anfangs milchig getrübbes Destillat, aus dem sich nach kurzer Zeit weisse, glänzende Blättchen ausscheiden, deren Menge durch Zusatz von Kochsalz beträchtlich vermehrt wird. Der in Lösung bleibende Theil wird durch Extrahiren mit Aether als hellgelbes, schnell krystallinisch erstarrendes Oel gewonnen.

Da die Darstellung von reinem Orthonitrobenzaldehyd nach den bisher publicirten Methoden¹⁾ immerhin zeitraubend und ziemlich umständlich ist, so empfiehlt es sich, als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Orthoamidobenzaldehyd die beim Nitriren von Bittermandelöl auftretenden, Orthonitroverbindung enthaltenden Oele zu benutzen, dieselben zunächst in der früher beschriebenen Weise²⁾ in reines Anthranil zu verwandeln, und letzteres durch Behandeln mit Eisenvitriol und Ammoniak zu o-Amidobenzaldehyd zu reduciren. Man erhält auf diesem Wege aus 100 g Bittermandelöl ca. 10 g Anthranil, welche sich fast quantitativ in Amidoaldehyd überführen lassen. So wurden beispielsweise aus 10 g der Verbindung des Anthranils mit Sublimat ($C_6H_5NO + HgCl_2$) bei der Reduktion 2.6 g reiner Aldehyd gewonnen, während die Theorie 3.1 g erwarten lässt. Eine direkte Reduktion des nitrirten öligen Benzaldehyds zu Orthoamidobenzaldehyd ist wegen der schwierigen Trennung von öligen Verunreinigungen kaum ausführbar.

Der auf obigem Wege durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltene o-Amidobenzaldehyd ist wie sich aus den Analysen ergab direkt rein:

	Berechnet für C_7H_7NO	Gefunden	
C	69.42	69.50	69.63 pCt.
H	5.79	6.13	5.98 -

Er bildet aus Wasser krystallirt weisse, silberglänzende Blättchen, welche bei 39–40° zu einem hellgelben Oel zusammenschmelzen und beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarren. Bei höherem Erhitzen destillirt ein Theil unzersetzt, der Rückstand verwandelt sich in ein dunkelgelbes, amorphes, sprödes Harz. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig und ertheilt denselben einen durchdringenden an Indigküpe erinnernden Geruch (cfr. Gabriel l. c.). Die Verbindung ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform etc. ziemlich schwer in Wasser mit gelber Farbe, fast unlöslich in Ligroin. Mit

¹⁾ P. Friedlaender und R. Henriques, diese Berichte XIV, 2801; S. Gabriel und R. Meyer, ibid. XIV, 823, 2332.

²⁾ Diese Berichte XV, 2105.

Quecksilberchlorid erhält man eine in weissen Nadeln krystallisierende Doppelverbindung.

Die Anwesenheit einer Aldehydgruppe in der Verbindung lässt sich durch folgende Reaktionen nachweisen. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte von einem Tropfen der wässerigen Lösung unter Silberabscheidung reducirt. Natriumbisulfit löst den Körper zu einer leicht löslichen in Blättchen krystallisierenden Doppelverbindung, die sich in wässriger Lösung ohne Zersetzung erwärmen lässt, während schweflige Säure allein sofort condensierend wirkt. Ammoniak fällt daraus den unveränderten Amidoaldehyd in glänzenden Blättchen.

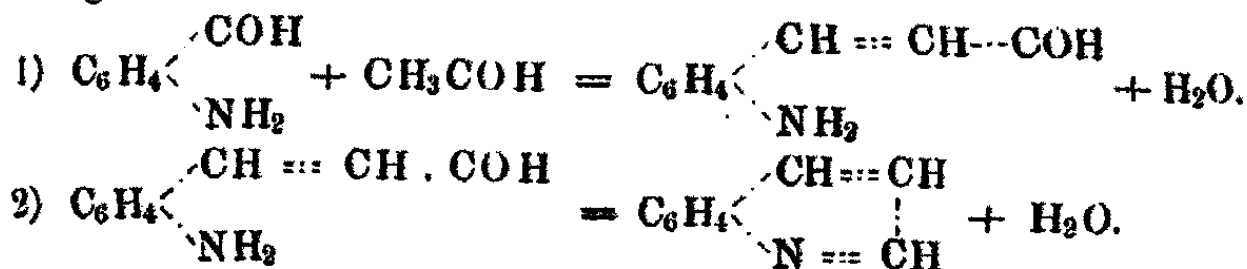
Die Amidgruppe des Amidoaldehyds wird durch Erwärmen mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung leicht unter Bildung von Salicylaldehyd in die Hydroxylgruppe übergeführt. Essigsäureanhydrid verwandelt den *o*-Amidobenzaldehyd bei ganz kurzem Erhitzen in farblosen Acetylorthoamidobenzaldehyd, der sich leicht in Natriumbisulfit sowie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst und aus heissem Wasser in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 70—71° krystallisirt. Bei längerem Erhitzen entsteht ein schwer lösliches Condensationsprodukt, das aus Eisessig in feinen Blättchen krystallisirt erhalten werden kann (Schmelzpunkt 240°). Bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron wurde die direkte Bildung von Carbostyryl beobachtet.

Es gelang mir ebensowenig wie Gabriel (l. c.) Salze des *o*-Amidobenzaldehyds zu isoliren. Versetzt man die verdünnte schwach gelb gefärbte Lösung des Aldehyds in Wasser in der Kälte mit wenig Salzsäure, so wird sie farblos und enthält für kurze Zeit offenbar salzsauren *o*-Amidobenzaldehyd, da sich derselbe nach Zusatz von Ammoniak unverändert durch Aether extrahiren lässt. Arbeitet man dagegen in concentrirteren Lösungen oder versetzt den in Wasser suspendirten Aldehyd mit einem Tropfen einer Mineralsäure, so tritt fast momentan Condensation unter Bildung eines schwach rüthlich in Wasser unlöslichen gefärbten Harzes ein. Dasselbe scheint identisch mit dem durch direkte Reduktion von Orthonitrobenzaldehyd erhaltenen Condensationsprodukt (l. c.) zu sein.

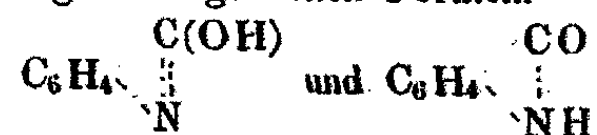
Charakteristisch und zum Nachweis von sehr kleinen Mengen Aldehyd anwendbar ist folgende Reaktion, bei der sowohl die Aldehyd- wie die Amidgruppe in Mitwirkung treten.

Versetzt man eine verdünnte wässerige Lösung von *o*-Amidoaldehyd mit etwas Aethylaldehyd und einem Tropfen Natronlauge, erwärmt kurze Zeit auf 40—50°, und verjagt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure den überschüssigen Aethylaldehyd, so erhält man beim Uebersättigen mit Natronlauge eine starke Trübung und einen intensiven Geruch von Chinolin. Der Vorgang ist hierbei

offenbar der, dass sich aus Aethylaldehyd und *o*-Amidobenzaldehyd, bei Gegenwart von Natronlauge zunächst *o*-Amidozimmtsäurealdehyd bildet¹⁾, welcher dann spontan unter Wasserabspaltung in Chinolin übergeht.



Zum Schluss möchte ich hervorheben, dass der glatte Uebergang von Anthranil in Amidobenzaldehyd von den beiden in einer früheren Mittheilung²⁾ als möglich aufgestellten Formeln



für Anthranil bei Ausschluss einer Atomumlagerung im Molekül die zweite als wahrscheinlicher erscheinen lässt, so dass das Anthranil als das Lactam der Anthranilsäure zu betrachten wäre.

484. H. Janovsky: Beiträge zur Kenntniss der direkten Substitutionsprodukte des Azobenzols.

(Eingegangen am 30. Oktober.)

Die meisten Substitutionsprodukte des Azobenzols, welche in den letzten Jahren dargestellt wurden, konnten nicht durch direkte Einwirkung der Reagentien auf Azobenzol erhalten werden, sondern wurden entweder durch Reduktion der substituirten Nitrokörper oder durch Oxydation substituierter Amidokörper oder endlich durch Diazotirung und nachherige Bindung erzeugt (gemischte Azoverbindungen). Die beiden ersten Wege konnten nur zu symmetrischen Produkten führen, d. h. solchen, die in jedem Kerne eine gleiche Lage der substituierenden Gruppe gegen den Azostickstoff einnehmen. Solche Substitutionsprodukte wurden und zwar namentlich Sulfosäuren von Limpricht, Mahrenholz³⁾, Laar, Claus u. a. m. erhalten. Das Azobenzol wurde aber nicht als Ausgangspunkt gewählt. Mit Ausnahme der Griess'schen Azobenzolmonosulfosäure und ihrer Derivate, so wie auch der Bromderivate, Jodderivate und Nitroderivate, welche Werigo beschrieben und dargestellt hat, wurden keine Versuche gemacht, um

¹⁾ cfr. L. Claissen, diese Berichte XIV, 2468.

²⁾ Diese Berichte XV, 2105.

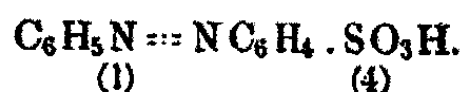
³⁾ Diese Berichte XI, 1046; ebendaselbst 762; ebendaselbst XIII u. ff.

Azobenzol zu substituieren. — Es findet dies seinen Grund wohl darin, dass das Azobenzol von Reagentien nur sehr schwierig angegriffen wird.

Im Jahre 1881¹⁾ publicirte ich gemeinschaftlich mit meinem Assistenten O. Weigel eine Arbeit über Azobenzoldisulfosäuren, welche durch direkte Einwirkung von Krystallsäure auf Azobenzol erhalten wurden und bald darauf erschienen Arbeiten von Limpricht²⁾ und Laar³⁾, welche ebenfalls den Nachweis lieferten, dass durch direkte Sulfurirung eine Disulfosäure oder zwei (Limpricht) entstehen können.

Ich habe später die Constitution dieser Säuren festzustellen gesucht und sollen in folgendem die Resultate, wie ich sie bislang erhielt, angeführt werden.

Durch Sulfurirung mit rauchender Schwefelsäure von 10—14 pCt. aktiver Säure erhält man vorwiegend die Griess'sche Azobenzolmonosulfosäure ($C_{12}H_9N_2 \cdot SO_3H + 3 aq$) und beträgt die Ausbeute 87 bis 90 pCt. bei vorsichtigem Erwärmen auf 130° C. Es handelte sich vor Allem darum, die Stellung dieser Säure zu bestimmen. Der Abbau geht mit Eisen und Salzsäure ganz glatt vor sich und erhielt ich nach vollendeter Zersetzung salzsaures Anilin und Amidobenzolparasulfosäure (Sulfanilsäure). Die Formel der Griess'schen Monosulfosäure ist somit



Auch Laar kam zu demselben Resultate, jedoch auf einem anderen Wege, er führte die Monosulfosäure in Disulfosäure über und bestimmte die Krystallform des Kalisalzes der letzteren als identisch mit dem von ihm früher synthetisch erhaltenen azobenzoldiparadisulfosaurem Kalium. Durch Behandlung von 1 Theil Azobenzol mit 4 Theilen Krystallsäure von 20—30 pCt. aktiver Säure bei 150 bis 160° C. erhält man vorwiegend zwei Säuren — ausserdem in geringer Menge noch eine dritte Säure — welche zwei Sulfogruppen enthalten. Nach dem Verdünnen mit 1½ Volumen Wasser und Erkalten erstarrt die ganze Masse. Die Säuren zeigen nach der Trennung folgendes Verhalten. Die erste Säure (α -Säure⁴⁾) krystallisirt in schönen, rubinrothen Nadeln, oder wenn sie nicht ganz rein ist, in büschelförmigen, orangerrothen Krystallen. Die ersten besitzen die Formel



¹⁾ Kaiserl. Akademie d. Wissensch. zu Wien 1881, S. 646 u. ff.

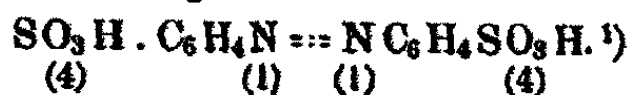
²⁾ Diese Berichte XIV, 1928.

³⁾ Ebendasselbst 1356.

⁴⁾ Es ist wohl dieselbe, die auch Limpricht als α -Säure in der oben citirten Abhandlung bezeichnet.

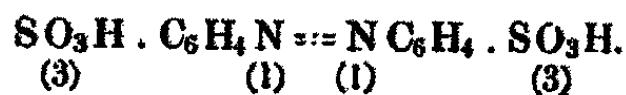
die letzteren enthalten nur 2 Moleküle Krystallwasser. Die Trennung gelingt entweder durch fraktionirte Krystallisation der Säuren oder Barytsalze.

Diese α -Säure liefert abgebaut nur Sulfanilsäure und ist dieselbe somit eine Disulfosäure, die beiden Sulfogruppen in zwei Kernen vertheilt in der Parastellung besitzt



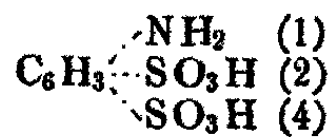
Dieselbe ist identisch mit der aus der Nitrosulfosäure des Benzols (1.4) wie aus der Amidosulfosäure (1.4) synthetisch dargestellten Säure. Sie entsteht auch neben der Griess'schen Monosulfosäure bei längerer Behandlung des Azobenzols mit rauchender Schwefelsäure — und beim Sulfuriren der Monosulfosäure (Laar).

Die zweite (β -) Säure, deren Salze leichter löslich sind²⁾, krystallisirt in gelben Blättern, die in Wasser leicht löslich sind, in concentrirter Salzsäure schwer löslich; unter dem Mikroskope zeigen sie schwalbenschwanzartige Zwillinge. Durch Reduktion der Säure mit Zinn und Salzsäure erhält man eine Amidobenzolsulfosäure, welche leichter löslich als die Sulfanilsäure (bei 15° C. in 100 Theile Wasser = 1.77 Theile), die mit Brom kein Tribromanilin giebt und beim Schmelzen mit Kali Resorcin giebt. — Diese Säure ist also eine Amidobenzolmetasulfosäure. Die Disulfosäure besitzt somit die Formel

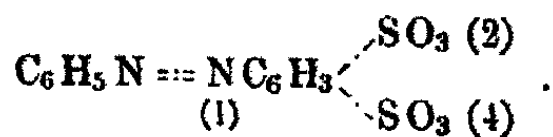


Sie krystallisirt über Schwefelsäure mit 5 Molekülen Krystallwasser.

Die dritte sich aus den Mutterlaugen der beiden früheren in Pyramiden abscheidende, körnig krystallisirende, Säure liefert beim Abbau Anilin und eine Amidobenzoldisulfosäure — sie entsteht auch durch Sulfurirung der Azobenzolparasulfosäure. Durch Diazotirung der Amidobenzoldisulfosäure und Schmelzen mit Aetzkali wurde Resorcin erhalten, die Amidodisulfosäure ist somit wahrscheinlich:



und die Formel der Azobenzoldisulfosäure ist



¹⁾ Ueber die Eigenschaften der Säuren und Salze, siehe Ber. der Kaiserl. Akademie zu Wien 1882, S. 762 u. ff.

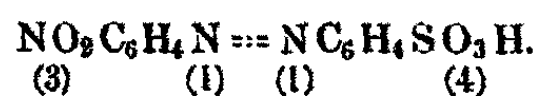
²⁾ Ebendasselbst.

Substitutionsprodukte der Azobenzolparasulfosäure.

Durch Nitrirung der Monosulfosäure erhält man je nach der Concentration der Salpetersäure zwei Mononitrosäuren, eine Dinitrosäure und eine Trinitrosäure, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. C. Hornoch untersuchte¹⁾.

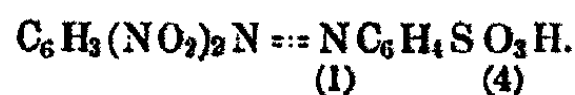
Durch Behandeln mit einer Salpetersäure von 1.41 Volumgewicht resultiren vorwiegend zwei Nitrosäuren, die beim Eindampfen zurückbleiben. Die eine ist in Wasser schwer löslich (α), die zweite in Wasser leicht löslich (β). Die schwer lösliche Säure löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure auf, sie sieht aus wie Azobenzolsulfosäure, liefert jedoch fast ungefärbte Salze, sie krystallisirt in goldgelben, rhombischen Blättern, das Kalisalz ist fast farblos; beim reservirten Abbau der Nitrogruppe liefert dieselbe eine Amidosulfosäure des Azobenzols, deren Stellung noch nicht sicher gestellt werden konnte. — Die Amidosulfosäure ist blassgelb und krystallisirt in monoklinen Blättern, das Kalisalz in rhombischen Tafeln. Die Formel der Säure ist $C_6H_4(NO_2).N \equiv N.C_6H_4SO_3H$.

Die leicht lösliche Säure krystallisirt in büschelförmigen, sehr zerfliesslichen Krystallen, bei völligem Abbau liefert dieselbe Sulfanilsäure und Metaphenylendiamin und ergiebt sich demnach ihre Stellung zu



Die Salze derselben sind gelb gefärbt und das Kali und Bleisalz sehr charakteristisch, das erstere krystallisirt in rhombischen, orangerothen Tafeln wasserfrei, das letztere in orangegelben, brillantglänzenden Nadeln ($C_{12}H_8(NO_2).N_2.SO_3K$). Bei reservirtem Abbau der Nitrogruppe liefert sie eine Amidoazobenzolsulfosäure, die in büschelförmigen Nadeln (orangegelb) krystallisirt. Dieselbe ist ein Isomer des aus Sulfanilsäure und Anilin mittelst Diazotirung erzeugten Anilins — ihr Kalisalz bildet gelbe, prismatische Nadeln.

Durch Nitrirung mit einer Säure von 1.45 Volumgewicht erhält man aus der Azobenzolparasulfosäure nur eine Dinitrosäure und entsteht dieselbe somit wahrscheinlich aus beiden Mononitrosäuren. Die Säure krystallisirt nur mikroskopisch in concentrisch gruppirten Nadeln. Bei völligem Abbau liefert sie Sulfanilsäure und ein noch nicht näher auf die Stellung untersuchtes Triamidobenzol, ihre Formel bestimmte ich zu



Das Kalisalz bildet gelbe, flache, dicke Nadeln, die beim Erhitzen heftig explodiren.

¹⁾ Siehe Berichte d. Kaiserl. Akademie, Juliheft 1882.

Durch Nitrirung der Azobenzolparasulfosäure mit einer Salpetersäure von 1.5 Volumgewicht resultirt eine in mikroskopischen Blättern krystallisirende Trinitrosäure, die sehr explosive Salze liefert, diestellungsfrage derselben ist noch nicht entschieden. Ich behalte mir vor, seiner Zeit über diestellungsfrage der Di- und Trinitrosäure ausführlicher zu berichten. Die Amidosäuren bieten insofern grosses Interesse, als sie Isomere der durch Diazotirung erhaltenen Sulfosäuren der Azofarbstoffe sind, mit der Untersuchung derselben bin ich eben beschäftigt.

Reichenberg, Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule, Oktober 1882.

485. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber Verbindungen aus der Pyrrolreihe.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Oktober.)

1. Einwirkung von Aethylchlorocarbonat auf die Kaliumverbindung des Pyrrols.

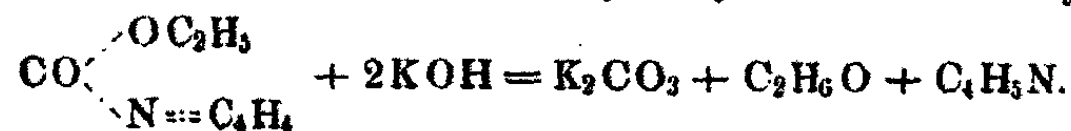
Zur Mässigung der Reaktion wurde die berechnete Menge des Aethylchlorocarbonats (Molekül auf Molekül) mit dem doppelten Volumen wasserfreien Aethers verdünnt. Die Einwirkung, welche sich durch freiwilliges Aufsieden der Flüssigkeit manifestirt, erlahmt nach wenigen Minuten und es ist nothwendig, zu ihrer Beendigung noch ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen. Sobald die Reaktion beendet ist, scheidet sich am Boden des Gefässes neben Chlorkalium und ein Wenig Pyrrolroth eine schwere Flüssigkeit ab, welche, nachdem man den Aether und etwa zurückgebliebenes Aethylchlorocarbonat aus dem Wasserbade abdestillirt hat, mit Wasser gewaschen, mit Chlorkalium getrocknet und destillirt wird. Es beginnt bei 120° zu sieden, während das Thermometer schnell steigt und um 180° constant wird. Es ist leicht nach ein bis zwei Destillationen eine Fraktion zu separiren, welche constant bei 179—181° siedet. Bei einem Druck von 770 mm liegt der Siedepunkt des neuen Körpers genau bei 180°. Derselbe ist eine ölige Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser und schwerer als dieses, ihm aber seinen Geruch mittheilend, welcher angenehm ist und an den der zusammengesetzten Aether erinnert. Die neue Verbindung ist stark lichtbrechend, vollständig farblos und erhält sich auch so an der Luft und am Licht; erst nach einiger Zeit nimmt sie eine gelbbraune Färbung an. Chlorwasserstoffsäure verharzt sie und Alkalien zersetzen sie beim Kochen. Die Verbindung ist als

»Tetroluräthan« aufzufassen, wenn man den Rest C_4H_4 mit dem Namen »Tetrol« bezeichnet, wie aus der folgenden Analyse und aus dem Verhalten zu Kali und Baryt hervorgeht.

0.2533 g Substanz gaben 0.5594 g Kohlensäure und 0.1518 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9NO_2$
C	60.23	60.43 pCt.
H	6.65	6.47 »

Beim Kochen der Substanz mit einer Lösung von Kali oder Baryt erhält man Aethylalkohol, Kalium- resp. Baryumcarbonat und Pyrrol:



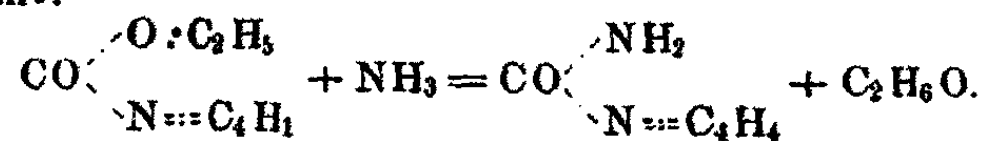
Durch diese Reaktion unterscheidet sich das Tetroluräthan von seinem Isomeren, dem Aethyläther der Carbopyrrolsäure.

Ausser dem Tetroluräthan bilden sich keine anderen Verbindungen bei der Einwirkung des Aethylchlorocarbonats auf die Kaliumverbindung des Pyrrols. Der Theil des Oels, welcher unter 180° destillirte, ist gering, und nur um 140° liess sich eine kleine Menge einer Flüssigkeit sammeln, welche sich als Aethylcarbonat herausstellte, mit welchem das von uns angewendete Chlorocarbonat verunreinigt war.

Aus 25 g Pyrrolkalium erhielten wir 6 g reinen Tetroluräthans.

2. Einwirkung von Ammoniak auf Tetroluräthan.

Die Constitution des Tetroluräthans wird bestätigt durch sein Verhalten gegen Ammoniak. Man erhält, wie voraus zu sehen war, »Tetrolharnstoff«:



Die Einwirkung geschieht, wenn man Tetroluräthan in geschlossenen Röhren während vier Stunden auf 110° erhitzt. Das Oel löst sich vollständig im Ammoniak und man erhält beim Verdampfen der in den Röhren enthaltenen Flüssigkeit auf dem Wasserbade farblose Krystalle des Tetrolharnstoffs. Zur vollständigen Reinigung löst man dieselben in siedendem Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, beim Erkalten erhält man farblose, bei $167-168^\circ$ schmelzende Krystallblättchen. Man kann leicht grössere Krystalle erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung langsam verdunsten lässt. Der Tetrolharnstoff ist flüchtig und sublimirbar. Er ist isomer mit dem Carbopyrrolamid, welches bei 172° schmilzt.

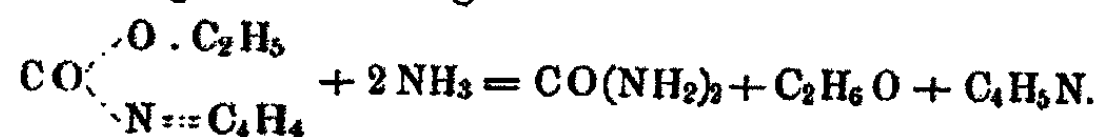
Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0.2215 g Substanz gaben 0.4397 g Kohlensäure und 0.1102 g Wasser. II. 0.1444 g Substanz entwickelten 31 ccn Stickstoff bei 12° und 763.75 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Ber. für $C_5H_6N_2O$
	I.	II.	
C	54.14	—	54.54 pCt.
H	5.52	—	5.45 »
N	—	25.59	25.45 »

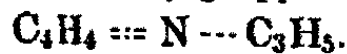
Erwärmt man das Tetroluräthan mit Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 130° , so zersetzt es sich in Harnstoff, Alkohol und Pyrrol im Sinne folgender Gleichung:



3. Einwirkung des Allylbromids auf Pyrrolkalium.

Um auch die Einwirkung ungesättigter halogenisirter, organischer Radikale auf das Pyrrolkalium zu studiren, liessen wir das Allylbromid auf diese Substanz einwirken. Die Reaktion beginnt bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam, es genügt jedoch ein geringes Erwärmen auf dem Wasserbade, um eine lebhafte Reaktion, die von starker Wärmeentwicklung begleitet ist, hervorzurufen, derart, dass die sich bildende Substanz alsbald wieder zerstört wird. Um diesen Missstand zu vermeiden, lässt man die theoretische Menge Bromallyl, verdünnt mit einem gleichen Volumen wasserfreien Aethers, auf das Pyrrolkalium einwirken. Die Reaktion beginnt erst auf dem Wasserbade und ist nach drei- bis vierstündigem Sieden vollendet. Nach dem Abdestilliren des Aethers und dem Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhält man ein Oel, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben und mit Chlorcalcium getrocknet wird. Bei gewöhnlichem Druck kann man den neuen Körper nicht destilliren, da er sich fast vollständig zersetzt; jedoch kann er im luftverdünnten Raum destillirt werden, ohne sich zu verändern. Bei einem Druck von 48 mm geht er fast vollständig bei 105° über.

Die folgende Analyse bestätigt den Körper als Allylpyrrol, in welchem selbstverständlich die Allylgruppe an Stickstoff gebunden ist:



0.3056 g Substanz gaben 0.8784 g Kohlensäure und 0.2427 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C_7H_9N
C	78.38	78.50 pCt.
H	8.73	8.41 »

Das Allylpyrrol ist ein ungefärbtes oder schwach gelb gefärbtes Oel, welches sich leicht an der Luft verändert, indem es sich bräunt und theilweise verharzt. Sein Geruch erinnert an den der Allylderivate. Es hat keine ausgesprochen alkalischen Eigenschaften, ist fast unlöslich in Wasser und giebt wie das Pyrrol einen weissen Niederschlag mit

einer Lösung von Quecksilberchlorid: Es löst sich unter Rothfärbung in Chlorwasserstoffsäure, ohne zu verharzen; verdünnt man die Lösung jedoch mit Wasser, so erhält man einen flockigen, dem Pyrrolroth ähnlichen Niederschlag. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid eine amorphe Fällung von gelber Farbe, welche nach und nach in Schwarz übergeht.

4. Einwirkung von Jod auf Pyrrolkalium.

Schon vor einigen Jahren¹⁾ hat der Eine von uns gezeigt, dass man bei der Behandlung von Pyrrolkalium mit einer ätherischen Bromlösung eine in Nadeln krystallisirende, bromhaltige Verbindung erhält. Bei Wiederaufnahme dieser Versuche ist es uns jedoch nicht möglich gewesen, eine genügende Menge dieser Verbindung darzustellen wegen der grossen Schwierigkeit, ein Lösungsmittel für das Brom zu finden, welches nicht auch gleichzeitig auf das Pyrrolkalium einwirkt.²⁾ Aethyläther wird zu stark von Brom angegriffen und seine Zersetzungsprodukte verharzen das Pyrrolkalium.

Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur Bromdämpfe direkt auf Pyrrolkalium einwirken, so entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und es bleibt eine grünschwarze, fast vollständig verkohlte Masse zurück.

Wir haben in Folge dessen diese Versuche aufgegeben und uns vielmehr entschlossen, die Einwirkung des Jods auf das Pyrrolkalium zu studiren, in welchem Fall Aether ohne Gefahr als Lösungsmittel angewendet werden kann. Man lässt die Reaktion in folgender Weise vor sich gehen: Man vertheilt sorgfältig gepulvertes Pyrrolkalium in einer Reihe von Kolben in Portionen von je 10 g (es ist nicht vorthellhaft, diese Menge zu überschreiten) zusammen mit ca. 100 cem wasserfreien Aethers, und fügt nach und nach eine ätherische Jodlösung hinzu. Im Anfang tritt sofortige Entfärbung ein, gegen das Ende der Reaktion ist es nothwendig, einige Augenblicke zu warten, bis die Entfärbung vollständig ist. Ein starker Ueberschuss von Jod ist möglichst zu vermeiden, selbst wenn man später neue Mengen von Pyrrolkalium hinzufügen kann, da ein Ueberschuss alsbald das bei der Reaktion zurückgebildete Pyrrol verharzt und so das Produkt verunreinigt. Man fügt so lange Jod hinzu, bis die Farbe der Lösung auch nach längerem Stehenlassen einen geringen Ueberschuss desselben anzeigt. Bei Beendigung der Reaktion hat sich das ganze Pyrrolkalium in Jodkalium verwandelt und die ätherische Lösung, welche den neuen Körper enthält, hat eine gelbbraune Färbung angenommen, welche jedoch wohl verschieden ist von derjenigen der ätherischen Jod-

¹⁾ Monatshefte für Chemie, Wien I, 629.

²⁾ Auch Schwefelkohlenstoff wirkt auf Pyrrolkalium ein; es ist unsere Absicht, diese Einwirkung zu studiren.

lösung und also ziemlich leicht die Beendigung der Reaktion erkennen lässt.

Es ist weder nothwendig, noch vortheilhaft, die ätherische Jodlösung vom Jodkalium abzufiltriren; besser destillirt man den Aether auf dem Wasserbade ab, behandelt den Rückstand, welcher aus Jodkalium, Pyrrol und der neuen Substanz besteht, mit siedendem Alkohol und Thierkohle. Das gelbbraune Filtrat wird alsbald in viel Wasser gegossen, wobei sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag abscheidet, der, von Neuem in Alkohol gelöst und derselben Behandlung wiederholt ausgesetzt, die Färbung nach und nach verliert und nahezu weiss wird. Zuletzt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, erhält man ihn beim Erkalten in kleinen, abgeplatteten Prismen von gelbbrauner Farbe, welche noch mehrere Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden müssen, um sie vollständig rein zu erhalten.

Es ist bemerkenswerth, dass diese Substanz im Zustand vollkommener Reinheit ziemlich beständig ist, während das Rohprodukt sich ausserordentlich leicht zersetzt. Verdampft man z. B. eine alkoholische Lösung des letzteren auf dem Wasserbade zur Trockne, so zersetzt sie sich heftig unter Ausstossung von Joddämpfen, indem sie sich gleichzeitig in eine kohlige Masse verwandelt. Diese Zersetzung ging sogar vor sich, als wir das Rohprodukt im Vacuum über Schwefelsäure trockneten.

Der neue Körper hat die Formel:



wie aus den folgenden Analysen hervorgeht:

- I. 0.4269 g Substanz gaben 0.1290 g Kohlensäure und 0.0100 g Wasser.
 II. 0.8211 » » » 0.2500 » » » 0.0167 » »
 III. 0.1680 » » » 0.2761 » Jodsilber.
 IV. 0.2280 » » » 0.3752 » »

In 100 Theilen:

	Gefunden				Ber. für $\text{C}_4\text{J}_4\text{NH}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	8.24	8.30	—	—	8.40 pCt.
H	0.24	0.23	—	—	0.17 »
J	—	—	88.81	88.93	88.96 «

und muss also angesehen werden als ein

»Tetrajodpyrrol«,

welches sich aus dem Jodpyrrol nach folgender Gleichung bilden würde:



Das angewendete Jod entspricht der in dieser Gleichung vorausgesetzten Menge. Was die Ausbeute anbetrifft, so geben 100 g Pyrrol-

kalium 35 g nahezu reinen Jodpyrrols. Wie man sieht, ist die Einwirkung des Jods auf das Pyrrolkalium ähnlich derjenigen des Jods in Gegenwart von Jodsäure; in unserm Fall vertritt ein Theil des Pyrrolkaliums die Stelle der Jodsäure, indem sie die Jodwasserstoffsäure unter gleichzeitiger Bildung von Pyrrol zerstört.

Das Tetrajodpyrrol behält auch nach oftmaligem Umkrystallisiren seine gelbbraune Farbe bei und erhält man es aus Alkohol in sehr schönen, glänzenden, abgeplatteten, mehrere Millimeter langen Prismen. Es ist beinahe unlöslich in kaltem Alkohol, löst sich jedoch leicht in der Wärme, ebenso ist es leicht löslich in Aether und Eisessig, aber vollständig unlöslich in Wasser und in anderen Säuren. Sein Schmelzpunkt ist nicht zu bestimmen, da es sich schon vor dem Schmelzen zwischen 140—150° zersetzt. Auf dem Platinblech schnell erhitzt schmilzt es, aber gleichzeitig zersetzt es sich, unter leichter Verpuffung Joddämpfe ausstossend und einen Ring von Kohle zurücklassend. Es ist ein wenig flüchtig, und haben seine Dämpfe, ebenso wie seine siedende alkoholische Lösung einen eigenthümlichen Geruch.

Vollständig reines Jodpyrrol kann mit Wasser gekocht werden, ohne sich zu zersetzen; beim Kochen mit Salzsäure schwärzt es sich, die Säure nimmt zunächst eine gelbe, dann grüne Färbung an und es entwickelt sich Jod.

Seine alkoholische Lösung giebt mit einer solchen von Silber salpeter eine weisse Fällung, die sich augenblicklich schwärzt; mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid erhält man keinen Niederschlag, sondern nur eine grüne Färbung. Lässt man eine alkoholische Lösung, aus welcher die oben beschriebenen Prismen bereits auskrystallisirt sind, langsam erkalten, so erhält man manchmal quadratische Blättchen oder Tafeln von gelbbrauner Farbe. Diese Substanz hat mit den schon beschriebenen Prismen gleiche Zusammensetzung und ist wahrscheinlich mit diesen identisch, wie die folgende Analyse bestätigt:

- I. 0.3764 g Substanz gaben 0.1216 g Kohlensäure und 0.0133 g Wasser.
 II. 0.0801 » » » 0.1305 » Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Ber. für C_4J_4HN
	I.	II.	
C	8.81	—	8.40 pCt.
H	0.39	—	0.17 »
J	—	88.05	88.96 »

Um die Gegenwart eines Wasserstoffatoms in Tetrajodpyrrol nachzuweisen, genügt natürlich die Analyse allein nicht, da die Quantität des bei der Verbrennung sich bildenden Wassers innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegt.

Wir haben zuerst versucht, ein Acetylprodukt des Tetrajodpyrrols zu erhalten, aber siedet man dasselbe mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, oder mit Essigsäureanhydrid allein, so entwickelt sich Jod und es bildet sich wahrscheinlich die Acetylverbindung eines Monojodpyrrols, wie die folgende Analyse andeutet:

0.2300 g Substanz gaben 0.1756 g Kohlensäure und 0.0390 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3JN.C_2H_3O$
C	29.52	30.64 pCt.
C	1.88	2.55 „

Lässt man metallisches Kalium oder Natrium auf Tetrajodpyrrol in Toluol gelöst einwirken, so erhält man keine Metallverbindung, weil diese Metalle das Jodpyrrol zerstören. Man erhält jedoch leicht eine Kalium- oder Natriumverbindung des Tetrajodpyrrols, wenn man das letztere in alkoholischem Kali oder Natron, oder in Natrium — oder Kaliumalkoholat löst. Das Tetrajodpyrrol, welches unlöslich in wässriger Kalilauge ist, löst sich leicht schon in der Kälte in alkoholischer Kalilauge, und Wasser fällt aus dieser Lösung nicht mehr das Jodpyrrol aus, wie dies mit gewöhnlicher alkoholischer Lösung geschieht. Verdampft man den Alkohol, so erhält man einen weissen krystallinischen Rückstand, welcher sich vollständig in Wasser auflöst. Behandelt man diese Lösung mit einer Säure, oder lässt man einen Kohlensäurestrom hindurch gehen, so erhält man unverändertes Tetrajodpyrrol zurück, wie die folgende, mit derartiger Substanz ausgeführte Analyse beweist. Auch diese Reaktion kann zur Reinigung des Tetrajodpyrrols angewendet werden.

0.4940 g Substanz gaben 0.1546 g Kohlensäure und 0.0264 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C_4HJ_4N
C	8.53	8.40 pCt.
H	0.59	0.17 „

Die Verbindung, welche man bei der Einwirkung des Jods auf Pyrrolkalium erhält, ist also sehr wahrscheinlich ein Tetrajodpyrrol von der Formel C_4J_4NH , und das in den Pyrrolkern eintretende Jod verleiht dem Imidwasserstoff schwach saure Eigenschaften. Das Tetrajodpyrrol hat die schwach alkalischen Eigenschaften des Pyrrols vollständig verloren, indem es vielmehr einen den Phenolen ähnlichen Charakter annimmt.

Wir werden das Studium dieses Körpers fortsetzen und besonders auch salpetrige Säure darauf einwirken lassen.

Rom, Istituto Chimico della Università.

486. P. Melikoff: Ueber die Addition der unterchlorigen Säure zu β -Crotonsäure (Isocrotonsäure).

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Oktober.)

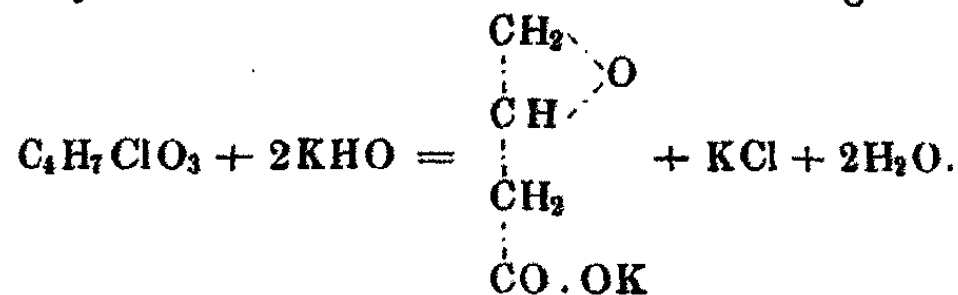
Das zweite Glied in der homologen Reihe der Glycidsäure müsste die Epihydrincarbonsäure sein, die von Pазscheke¹⁾ erhalten und von Hartenstein²⁾ näher untersucht ist. Die Eigenschaften dieser letzteren Säure sind so abweichend von denen der Glycidsäure, dass es wahrscheinlich erschien, dieselbe als eine Polymerisation betrachten zu dürfen, wie dies Erlenmeyer³⁾ auch ausgesprochen hat. Diese Umstände bewogen mich, das zweite Glied der Glycidsäure zu erhalten und zu untersuchen. Obwohl meine Arbeit noch lange nicht zu Ende gebracht ist, hoffe ich doch, dass die Ergebnisse meiner Untersuchungen einiges Interesse bieten, und erlaube mir, darüber der Gesellschaft zu berichten.

β -Crotonsäure, sowie Acrylsäure, besitzt die Fähigkeit, die Elemente der unterchlorigen Säure leicht zu binden, indem sie dabei in die Chloroxybuttersäure übergeht. Zur wässrigen Lösung der β -Crotonsäure wird die ebenfalls wässrige Lösung der unterchlorigen Säure allmählich zugegossen. Die Reaktion geht leicht von Statten und ist mit Wärmeentwicklung begleitet. Der Ueberschuss der unterchlorigen Säure färbt die Lösung gelblich, wodurch das Ende der Reaktion gekennzeichnet wird. Das Additionsprodukt bleibt nach dem Abdunsten der ätherischen Lösung als eine dicke, saure Flüssigkeit, die auch beim längeren Stehen nicht krystallisirt. Das aus dieser Säure dargestellte Zinksalz ist eine krystallinische Masse, die von einem gummösen Salze stark durchtränkt ist. Das lufttrockene, krystallinische Salz verliert bei 100° C. ein Molekül Wasser, bei 120° C. verbreitet es einen brenzlichen Geruch. Die Analyse führt zu der Formel:



Die aus diesem Salze ausgeschiedene Säure krystallisirt in Prismen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Da mich hauptsächlich die Butylglycidsäure interessirte, so bemühte ich mich, dieselbe zu erhalten. Auf die alkoholische Lösung der Chloroxybuttersäure liess ich alkoholische Kalilösung einwirken.



¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. I., 97.

²⁾ Ibid. Bd. VII, 295.

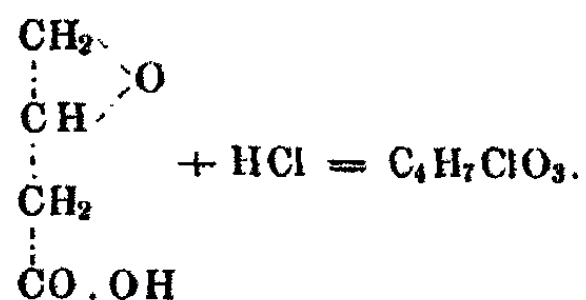
³⁾ Diese Berichte XIII, 460.

Dabei scheidet sich Chlorkalium ab und das Kalisalz der gebildeten Butylglycidsäure bleibt in der alkoholischen Lösung. Der Ueberschuss von Kali wird mit Kohlensäure abgeschieden und das butylglycidsaure Kali wird durch Aether als ölige Tropfen gefällt.

Die freie Butylglycidsäure stellt eine bewegliche Flüssigkeit dar, die den Geruch der fetten Säuren besitzt und beim Erwärmen erstickende Dämpfe verbreitet. Baryt- und Zinksalze werden aus der concentrirten, wässerigen Lösung als klebrige Masse durch Aetheralkohol abgeschieden.

Das Silbersalz wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in weissen Flocken gefällt, die sehr bald in eine klebrige Masse übergehen.

Die Analysen dieser Salze gaben nicht befriedigende Resultate, weil sie leicht die Elemente des Wassers fixiren und theilweise in die Butylglycerinsäure übergehen. Die charakteristische Eigenschaft der Anhydridsäuren ist die Fähigkeit, Additionsprodukte mit Wasser, Chlorwasserstoff und Ammoniak zu geben. Butylglycidsäure addirt sich Chlorwasserstoff und geht dabei in Chloroxybuttersäure über.



Die Reaktion geht sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur und mit Wärmeentwicklung begleitet vor sich. Die dabei entstehende Chloroxybuttersäure krystallisirt in Prismen, deren Schmelzpunkt bei 98—99° C. liegt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	34.46	34.65 pCt.
H	5.32	5.05 »
Cl	25.78	25.63 »

Das Zinksalz krystallisirt in rhombischen Tafeln. Die Analyse führt zur Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{ZnClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Butylglycidsäure addirt sich beim Stehen in der Kälte allmählich, beim Erwärmen momentan, die Elemente des Wassers, und geht in Butylglycerinsäure über. Diese Butylglycerinsäure ist in ihren Eigenschaften identisch mit der von Hanriot¹⁾ erhaltenen. Sie ist eine dicke Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

¹⁾ Annal. de chim. et phys. 5. Serie, 17 T., p. 104.

Das Natronsalz krystallisirt in kleinen Prismen, löslich in Alkohol.

Das Kalisalz ist ebenfalls krystallinisch und in Alkohol löslich.

Das Barytsalz fällt aus der wässerigen Lösung als gummöse Masse beim Hinzufügen von Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
Ba	35.89	36.51 pCt.

Das Zinksalz fällt ebenso durch Alkohol nicht krystallinisch.

	Gefunden	Berechnet
Zn	21.1	21.4 pCt.

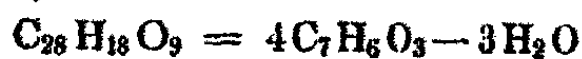
Odessa, ^{13.}/_{25.} Oktober 1882.

487. Hugo Schiff: Ueber Protocatechugersäure und über Anhydride aromatischer Oxycarbonsäuren.

(Eingegangen am 1. November).

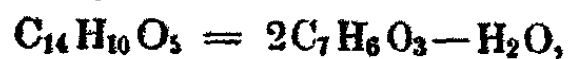
Im Verfolge früherer Studien über die Beziehungen zwischen Gerbsäure und Gallussäure und über die Wirkungsweise des Phosphoroxychlorids auf aromatische Oxysäuren habe ich dessen Einwirkung auf Protocatechusäure eingehender studirt, während das Verhalten des Oxychlorids zu anderen aromatischen Oxysäuren im hiesigen Laboratorium mehrfach geprüft wurde.

G. Puliti hat eine Verbindung näher untersucht, welche ich bereits vor längerer Zeit aus Paraoxybenzoësäure erhalten hatte, (Ann. Chem. Pharm. 172, 360) und hat bestätigt, dass hierbei fast nur Tetraparaoxybenzoid

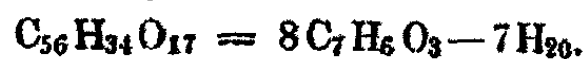


entsteht, sobald bei der Reaktion die Temperatur etwa 50° nicht übersteigt. Es ist ein weisses, den meisten Lösungsmitteln widerstehendes Pulver, welches sich beim Erhitzen zersetzt ohne zu schmelzen und bei der Zersetzung mit Kali wieder Paraoxybenzoësäure liefert.

G. Pellizzari hat mit Metaoxybenzoësäure bei 40—50° zwei durch Weingeist trennbare Verbindungen erhalten; ein in kochendem Weingeist lösliches, nur bei starker Vergrösserung krystallinisch erscheinendes Dimetaoxybenzoid



welches oberhalb 100° zu erweichen anfängt, aber erst bei 130—135° wirklich geschmolzen erscheint, und ein in kochendem Weingeist fast unlösliches Oktometaoxybenzoid



Dieses ist ein völlig weisses amorphes Pulver, sehr löslich in Chloroform, bei 160—165° schmelzend, und beim Erkalten glasartig erstarrend.

Die vorstehend erwähnten Condensationsprodukte aus Para- und Meta-Oxybenzoesäure haben keine saure Reaktion, sie geben mit Eisenchlorid keine Färbung und beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht kein stabiles Acetylderivat. Beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak oder mit Anilin entstehen die Amide und Anilide der beiden Säuren, welche wohl krystallisiert erhalten und analysiert wurden und den richtigen Schmelzpunkt zeigten.

A. Piutti hatte es übernommen die Anhydride der Kresotinsäure zu studieren. Zwei Präparate einer nahezu den richtigen Schmelzpunkt besitzenden, aus der von Heyden'schen Fabrik stammenden Kresotinsäure zeigten sich aber, bei Analyse der einzelnen Fraktionen und der daraus dargestellten und völlig aufgearbeiteten Barytsalze, als fast reine käufliche Salicylsäure, welche ihren 8—10° zu niedrigen Schmelzpunkt einer sehr geringen Menge irgend einer in Wasser löslichen Beimengung verdankte. Diese letztere Substanz konnte durch Umkrystallisieren auf eine stets kleinere Menge der Salicylsäure concentrirt werden, so dass der Schmelzpunkt stetig fiel und endlich auf 125° herabgedrückt werden konnte. Die von Piutti analysirten Produkte der Einwirkung des Phosphoroxychlorids waren natürlich nichts anderes als die bekannten Polysalicylide, er hat aber zu mehrerer Sicherheit noch speciell nachgewiesen, dass bei der Zersetzung durch kochende Alkalien nur Salicylsäure zurückgebildet wird.

Von den vielen aromatischen Oxycarbonsäuren, welche ich im Verlauf von 11 Jahren in dieser Beziehung untersucht habe, ist die Portocatechusäure die einzige, welche sich gegen Phosphoroxychlorid und gegen Arsensäure genau wie die Gallussäure verhält und eine wirkliche Gerbsäure bildet.

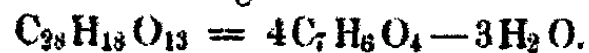
Versetzt man eine nicht zu verdünnte wässrige Lösung von Protocatechusäure, nachdem sie einige Stunden mit Arsensäure gekocht worden, nach dem Erkalten mit Aether, dann erfolgt Trennung in drei Schichten, deren mittlere gelbe die gebildete neue Gerbsäure enthält. In solcher Weise, und ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff, weiter gereinigt, färbt sie sich allmählich dunkler und trocknet zuletzt zu einer hygroskopischen glasartigen Substanz ein, deren Analyse zur Formel einer Diprotocatechusäure führt:



und welche sich beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wieder vollständig in Protocatechusäure umwandelt. Sie ist in Wasser und in Weingeist leicht löslich und die Lösung besitzt sämtliche

charakteristische Tanninreaktionen in solchem Maasse, dass man sie mit gewöhnlicher Gerbsäure verwechseln könnte, wenn die Protocatechugerbsäure nicht eine intensiv grüne Eisenreaktion besässe.

Lässt man Phosphoroxychlorid auf Protocatechusäure (am besten in ätherischer Lösung) einwirken, so entsteht eine schwach gelblich gefärbte Tetraprotocatechugerbsäure

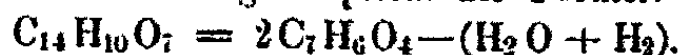


Sie ist an der Luft unveränderlich. In Wasser löst sie sich schwieriger aber doch reichlich, besonders wenn man sie zuerst mit ein wenig Weingeist befeuchtet, worin sie sich leicht löst. Die Lösung zeigt schwache Fluoreszenz und besitzt ebenfalls sämtliche charakteristische Tanninreaktionen. Mit Eisenchlorid färbte sie sich grün, mit ätzenden Alkalien hellroth.

Bekanntlich hat man bis vor 30 Jahren die Gerbsäuren in eisenbläuende und eisengrünende eingetheilt, eine Unterscheidung, welche später aufgegeben worden ist. Das erwähnte interessante Verhalten der Protocatechusäure wäre geeignet, dieser heute veralteten Eintheilung wieder eine wissenschaftliche Basis unterzulegen. Die eisenbläuenden Gerbsäuren scheinen den Anhydriden der Gallussäure und ihrer Derivate zu entsprechen, während die eisengrünenden Gerbsäuren im Allgemeinen aus Anhydriden der Protocatechusäure oder deren Derivaten entstehen. Digallussäure und Diprotocatechusäure wären die einfachsten Prototype der beiden früher unterschiedenen Gerbsäurearten.

Es scheint aus meinen Untersuchungen noch weiter hervorzugehen, dass die aromatischen Oxycarbonsäuren mindestens zwei Hydroxyle enthalten müssen, um Gerbsäuren in ihren Anhydriden entstehen lassen zu können. Nicht so bei den Oxysulfonsäuren, da ich bereits vor 10 Jahren bei Untersuchung der Sulfonsäuren des Pyrogallols, des Phloroglucins und des Phenols gezeigt habe, dass die Anhydride der Phenolsulfosäuren wirkliche Gerbsäuren sind.

Auch in anderer Beziehung verhält sich die Protocatechusäure der Gallussäure ganz ähnlich. Mit trockener Arsensäure innigst gemengt und einige Stunden auf 160° erhitzt, erfolgt Desoxydation dieser letzteren zu arseniger Säure, während zugleich eine der Ellagsäure entsprechende Katellagsäure entsteht. Die Analyse der bei 110° getrockneten Verbindung entspricht der Formel:



Dieselbe Säure wird erhalten, wenn man die Lösung des Protocatechuäthers in wässrigem Natriumcarbonat zuerst einige Zeit schwach erwärmt und sie dann allmählich an der Luft sich oxydiren lässt. Letztere Reaktion erfolgt übrigens viel weniger elegant und auch bei Weitem langsamer als die entsprechende Reaktion des Gallussäureäthers. Die Katellagsäure ist in ihren Eigenschaften der Ellag-

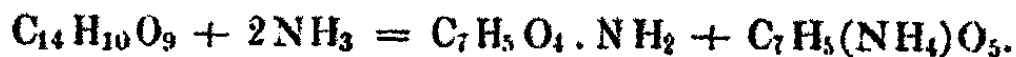
säure sehr ähnlich. Sie löst sich in Salpetersäure mit orangerother Farbe, aber auf Zusatz von Wasser entsteht nicht die prachtvoll rothe Lösung wie sie die Ellagsäure unter gleichen Umständen giebt.

Das von Nölting und Bourcart (Bull. soc. chim. 37, 394) beschriebene Rufigallol der Protocatechusäure hatte ich zufälliger Weise gerade dargestellt und war eben mit dem Filtriren desselben beschäftigt, als mir das betreffende Heft des Bulletin überbracht wurde. Ich habe diese Verbindung nicht analysirt.

Es ist bekanntlich Zweifel darüber erhoben worden, ob bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid und von Arsensäure auf Gallussäure wirklich nur zwei Moleküle der letzteren verkettet würden und ob die dabei entstehende Gerbsäure wirklich nichts Anderes als Digallussäure sei. Vorstehende Untersuchungen und noch einige andere, auf welche ich vorerst nicht näher eingehe, sind gerade zu dem Zwecke angestellt worden, zu zeigen, dass das Phosphoroxychlorid auf aromatische Oxycarbonsäuren im Allgemeinen nur wasserentziehend und verkettend wirkt. Es liegt durchaus kein Grund vor, anzunehmen, dass die durch die gleiche Reaktion aus Gallussäure entstehende Verbindung, wenn ich hier von dem früher beschriebenen Zwischenprodukt absehe, etwas Anderes sei als eine Verkettung von Gallussäuremolekülen.

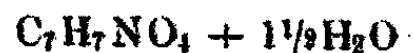
Es liegen mir indessen hierfür auch noch Beweise anderer Ordnung vor. Sämmtliche durch Phosphoroxychlorid dargestellte Polyanhydride aromatischer Oxycarbonsäuren werden durch Ammoniak und durch Anilin in der Wärme derart gespalten, dass der bei Weitem grösste Theil als Amid oder Anilid der betreffenden Oxysäure erhalten wird. Es ist dies für die drei Oxybenzoesäuren nachgewiesen worden und ich habe bei der Tetraprotocatechusäure dasselbe Verhalten constatirt, wie es ja überhaupt eine charakteristische Reaktion der Säureanhydride ist.

E. Pons hatte es übernommen, nachzuweisen, dass die Digallussäure bei Einwirkung von Ammoniak zum Gallussäureamid führe und dass dabei direkt Umsetzung in Amid und Ammoniumgallat erfolge:



Bei Versuchen die Bildung der bei weiterer Einwirkung von Ammoniak auf Gerbsäure und Gallussäure entstehenden gefärbten amorphen Körper möglichst zu verhindern, hat dann E. Pons gefunden, dass in den älteren Versuchen von A. und W. Knop (1852—1854) die schweflige Säure des von ihnen angewandten Ammoniumsulfits eben nur in besagter Weise wirke. Die damals als Tanningenamsäure, zeitweilig auch als Gallussäureamid, bezeichnete und jetzt allgemein als Gallaminsäure betrachtete Verbindung, ist in der That nichts Anderes als das normale Gallamid. Bei einem etwas modificirten

Darstellungsverfahren hat Pons diese Verbindung in grossen, fast farblosen Krystallen erhalten, deren Analyse, mit Knop übereinstimmend, der Formel



entspricht. Diese Verbindung bildet keine Alkalisalze, sie verbindet sich nicht mit Säuren, sie giebt mit Furfurol nicht die charakteristische rothe Färbung, beim Schmelzen mit Harnstoff keine Uramidosäure, Reaktionen, welche sämmtlich für eine aromatische Amidosäure zu erwarten wären. Beim Erwärmen mit mässig concentrirter Kalilauge erfolgt dagegen leicht Umsetzung in Gallussäure und Ammoniak. Mit Acetanhydrid entsteht ein Acetylderivat, welches keine Eisenreaktion mehr giebt. Pons hat nachgewiesen, dass das hauptsächlichste Nebenprodukt bei der Darstellung des Amids nur Gallussäure ist, welche allerdings zuweilen nur schwierig in ihren charakteristischen Formen krystallisirt.

Digallussäure löst sich leicht und reichlich in warmem Anilin. Wird die Lösung einige Zeit bis zum Kochen erhitzt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem stark gefärbten Krystallbrei einer Verbindung, die ihrem ganzen Verhalten nach, Gallanilid ist, welche ich aber bis jetzt noch nicht ungefärbt habe erhalten können.

Ich behalte mir vor, die im Vorstehenden skizzirten Untersuchungen an einem anderen Ort ausführlicher und mit den nöthigen analytischen Belegen darzulegen.

Florenz, Universitätslaboratorium.

488. A. Weller: Zur Erkennung und Bestimmung des Titans.

(Eingegangen am 1. November.)

Bei der Behandlung mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd nimmt feste gefüllte Titansäure eine citronengelbe, eine concentrirte saure Lösung dagegen eine tief rothgelbe Färbung an. Diese Reaktion, bei der eine Gasentwicklung nicht eintritt, hat ihren Grund in der Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Titans und ist von Schönner zuerst angegeben worden¹⁾. In concentrirten Lösungen stimmt die Färbung dieser Oxydationsstufe fast genau mit der Farbe einer Lösung von Jod in Jodkalium überein, und selbst sehr verdünnte Lösungen erscheinen noch so intensiv gelb, dass Schönner eine Lösung von Titansäure als charakteristisches Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd wieder-

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 41.

holt empfohlen hat¹⁾. Umgekehrt übertrifft dieses letztere²⁾ an Empfindlichkeit alle anderen mir bekannten Reagentien auf Titansäure bei weitem: einige Tropfen desselben zu 1 ccm einer schwefelsauren Lösung von Titansäure gebracht, bewirken bei einem Gehalt von 1 mg der letzteren eine orangeroth, bei einem Gehalt von nur $\frac{1}{10}$ mg eine noch sehr deutliche, hellgelbe Färbung, und erst bei einem Gehalt von weniger als etwa $\frac{1}{50}$ mg ist der Eintritt einer Färbung nicht mehr absolut sicher zu erkennen.

Diese Reaktion ist daher zur Auffindung kleiner Mengen von Titansäure in Silicaten und anderen titanhaltigen Mineralien vorzüglich geeignet; und dies umsomehr, als nur sehr wenige Substanzen in saurer Lösung gegen Wasserstoffsuperoxyd ein ähnliches Verhalten zeigen. Ich habe die Einwirkung des letzteren auf die meisten seltenen Elemente untersucht und gefunden, dass in reinem Zustande insbesondere weder Tantsäure und Niobsäure, noch Zirkonerde, welche die Titansäure in Mineralien öfters begleiten, durch Wasserstoffsuperoxyd eine derartige Veränderung erleiden. Ebenso wenig ist dies bei den sauren Lösungen der Cerit-³⁾ und Gadoliniterden oder der Thorerde der Fall.

Nur Vanadinsäure und Molybdänsäure nehmen in saurer Lösung auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd eine ähnliche Färbung an. Das Verhalten der ersteren ist von Werther⁴⁾ studirt worden, über das Verhalten der letzteren liegen Beobachtungen von Werther⁵⁾ und Schön⁶⁾ vor. Die saure Lösung der vanadinsauren Alkalien wird durch Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls tiefroth gefärbt, in dünner Schicht oder bei genügender Verdünnung erscheint die Farbe der Flüssigkeit jedoch nicht gelb, sondern bräunlich rosenroth. Die Reaktion steht an Empfindlichkeit der Reaktion auf Titansäure nicht nach, jedoch bewirkt ein Zusatz von viel überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd eine theilweise Entfärbung. Weit geringer ist die Empfindlichkeit der Reaktion auf Molybdänsäure, welche letztere durch Wasserstoffsuperoxyd selbst in sehr concentrirten, sauren Lösungen nur dunkelgelb gefärbt wird. Die Molybdänsäure unterscheidet sich auch noch insofern von

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 330. — Dingl. polyt. Journ. 210, 317.

²⁾ Zu allen Versuchen wurde eine dreiprocentige, fast völlig neutrale Lösung von Wasserstoffsuperoxyd verwendet.

³⁾ Die rothgelben, sauren Lösungen des Cerbioxyds werden durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd unter lebhaftem Aufbrausen rasch entfärbt, dagegen wird gefälltes Ceroxydhydrat, auch bei Gegenwart von Alkalien, in einen rothbraunen Körper, wahrscheinlich ein höheres Oxyd, verwandelt.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 33, 195.

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 41.

der Titansäure und Vanadinsäure, als alkalisch reagirende Molybdänsäurelösungen durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von Wasserstoffsuperoxyd sich tiefroth färben, während die beiden anderen genannten Säuren ein solches Verhalten nicht zeigen. Die Färbung der Molybdänsäurelösungen verschwindet übrigens nach kurzer Zeit wieder unter lebhafter Gasentwicklung.

Bei der Prüfung auf Titansäure muss daher die Gegenwart der Vanadinsäure und Molybdänsäure, sowie der Chromsäure ausgeschlossen sein; handelt es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen, so dürfen selbstverständlich auch Eisen oder andere ähnlich gefärbte Körper nicht zugegen sein.

Auf das eben beschriebene Verhalten der Titansäure lässt sich zugleich eine quantitative, colorimetrische Methode zur Bestimmung des Titans¹⁾ gründen.

Zur Benutzung der Normallösungen diente Titanfluorkalium, welches aus fast reinem Titanchlorid auf bekannte Weise dargestellt und drei Mal umkrystallisirt war, und welches sich der Analyse nach als völlig rein erwies. Berechnete Mengen dieses Salzes wurden im Platintiegel mittelst Schwefelsäure zersetzt, die Lösung nach Zusatz einiger Cubikcentimeter Wassersuperoxyd mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt und so eine Reihe von Normallösungen erhalten, welche in 1 ccm folgende Mengen Titansäure enthielten:

$\alpha_1 = 0.0020 \text{ g}$	$\alpha_5 = 0.0002 \text{ g}$
$\alpha_2 = 0.0010 \text{ g}$	$\alpha_6 = 0.0001 \text{ g}$
$\alpha_3 = 0.0005 \text{ g}$	$\alpha_7 = 0.00005 \text{ g}$
$\alpha_4 = 0.00025 \text{ g}$	$\alpha_8 = 0.00002 \text{ g}$

Der zu den colorimetrischen Bestimmungen benutzte einfache Apparat bestand aus zwei dickwandigen, vierseitigen Flaschen von etwa 125 ccm Capacität. Je zwei gegenüberliegende Seiten der sonst ganz geschwärzten Flaschen waren vollkommen parallel abgeschliffen und durch Spiegelglasplatten ersetzt, die mittelst eines durch Säuren nicht angreifbaren Kittes befestigt waren. Die Dicke der von den parallelen Glasplatten eingeschlossenen, bei beiden Flaschen natürlich genau gleichen Flüssigkeitsschichten, betrug 35 mm. Bei der Ausführung der Versuche wurden die beiden Gläser in einen kleinen, innen und aussen geschwärzten Kasten gebracht, welcher so aufgestellt war, dass das volle Tageslicht auf die hintere, aus einem geölten Papiere bestehende Wand desselben fiel; an der vorderen Wand waren zwei rechtwinklige Ausschnitte angebracht, welche die Vergleichung

¹⁾ Atomgewicht des Titans = 50.36.

der in den Flaschen befindlichen, gefärbten Flüssigkeiten ermöglichten; oben war der Kasten offen gelassen, um das Mischen der zu prüfenden Flüssigkeiten bewerkstelligen zu können.

Um zunächst die Genauigkeit der Methode kennen zu lernen und zugleich den Grad der Verdünnung festzustellen, bei welchem es dem Auge am leichtesten fällt, geringe Intensitätsunterschiede der Färbung wahrzunehmen, wurden mehrere Reihen von Versuchen mit obigen Lösungen angestellt, wobei meistens so verfahren wurde, dass eine beliebige, aber abgemessene Menge einer der concentrirteren Flüssigkeiten in die eine Flasche gebracht wurde, während eine der verdünnteren Lösungen als Vergleichslösung diente; zu ersterer wurde nun mittelst einer Bürette so lange Wasser zugesetzt, bis die Färbung in beiden Flaschen gleich erschien¹⁾. Aus dem bekannten Gehalte der Vergleichslösung, sowie aus der Menge angewandter Probestlüssigkeit und zugesetzten Wassers ergibt sich dann der Gehalt an Titansäure sehr einfach.

Nachstehend (S. 2596) wird absichtlich die erste Versuchsreihe mitgetheilt, um zu zeigen, dass auch das ungeübte Auge den Punkt gleicher Färbung mit hinlänglicher Genauigkeit treffen kann. Spalte I giebt der jedesmal angewandten Vergleichslösung an, Spalte II den Gehalt und die Menge der in das zweite Gefäss gebrachten Probestlüssigkeit, Spalte III die Menge des zu letzterer hinzugefügten Wassers, Spalte IV die angewandte und Spalte V die aus dem Versuche berechnete Menge Titansäure, Spalte VI endlich die betreffenden Beobachtungsfehler.

Die Resultate sind, wie man sieht, recht genau und fallen bei einiger Uebung leicht noch schärfer aus. Die Grösse der Beobachtungsfehler nimmt im Allgemeinen mit der Concentration der Flüssigkeiten ab, da das Auge geringe Unterschiede der Nüancen bei den verdünnten, hellgelben Lösungen leichter wahrzunehmen vermag, als bei der concentrirteren, tief orangeroth gefärbten Flüssigkeiten. Zu den meisten folgenden Versuchen wurden deshalb auch Vergleichslösungen von dem Gehalte α_6 oder α_7 benutzt.

¹⁾ Sobald man dem Punkte gleicher Färbung sehr nahe gekommen ist, lässt man die vorher numerirten Flaschen, ohne sie anzusehen, ihren Platz wiederholt wechseln. Erscheint die Färbung der zu prüfenden Flüssigkeit, auch nach öfterem Vertauschen, constant noch dunkler als die der Vergleichslösung, so setzt man vorsichtig noch so viel Wasser zu, bis die Nüance der Färbung in beiden Flaschen absolut übereinstimmt. Sollte man zufällig die Verdünnung etwas zu weit getrieben haben, so kann man durch Hinzufügen kleiner Mengen einer concentrirten Lösung vom bekannten Gehalte diesen Fehler leicht ausgleichen.

I.	II. cem	III. cem	IV. g	V. g	VI. g
α_2	α_1 30.8	30.5	0.0616	0.0613	— 0.0003
»	» 15.0	15.7	0.0300	0.0307	+ 0.0007
»	» 21.3	21.1	0.0426	0.0424	— 0.0002
α_3	α_2 22.5	21.3	0.0225	0.0219	— 0.0006
»	» 23.8	24.8	0.0238	0.0243	+ 0.0005
α_4	α_1 4.3	32.7	0.0086	0.0092	+ 0.0006
»	» 5.1	36.1	0.0102	0.0103	+ 0.0001
»	α_2 12.1	35.0	0.0121	0.0118	— 0.0003
»	α_3 30.7	30.5	0.0153	0.0153	0.0000
»	» 30.2	30.6	0.0151	0.0152	+ 0.0001
»	» 19.4	18.4	0.0097	0.0034	— 0.0003
α_5	α_4 41.8	8.5	0.0104	0.0101	— 0.0003
α_6	α_1 2.0	37.9	0.0040	0.0040	0.0000
»	α_4 30.7	44.5	0.0077	0.0075	— 0.0002
»	» 21.6	34.2	0.0054	0.0056	+ 0.0002
»	» 24.7	34.0	0.0062	0.0059	— 0.0003
α_7	α_1 1.5	61.0	0.0030	0.0031	+ 0.0001
»	» 1.7	67.7	0.0034	0.0035	+ 0.0001
»	α_4 13.1	54.5	0.0033	0.0034	+ 0.0001
»	» 24.2	39.8	0.0060	0.0057	— 0.0003
α_8	α_1 1.0	93.8	0.0020	0.0019	— 0.0001
»	α_4 10.8	115.1	0.0027	0.0025	— 0.0002

Die Färbung der durch Wasserstoffsuperoxyd oxydirten Titansäurelösungen nimmt mit der Zeit an Intensität ab, und wenn dies, namentlich bei im Dunkeln aufbewahrten Lösungen, auch nur sehr langsam geschieht¹⁾, so ist es doch zweckmässig, die Vergleichslösung öfters neu zu bereiten, was sehr rasch geschehen kann, wenn man eine etwas concentrirtere Titansäurelösung von bestimmtem Gehalte vorrätig aufbewahrt.

¹⁾ Eine Lösung, welche drei Tage lang dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt war, ergab bei der colorimetrischen Prüfung eine bedeutende Verminderung der Färbung (etwa 20 pCt. des Gehaltes an Titansäure entsprechend), während eine gleich starke, im Dunkeln aufbewahrte Lösung nach derselben Zeit noch keine merkliche Abnahme zeigte.

Da bekanntlich schon öfters darauf hingewiesen wurde, dass die Gegenwart fremder, ungefärbter Stoffe die Genauigkeit der colorimetrischen Bestimmungen beeinträchtigt, so wurde ferner eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um festzustellen, ob überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd oder Schwefelsäure einen störenden Einfluss auf die Resultate ausübt. Es ergab sich nun, dass selbst verhältnissmässig ziemlich grosse Mengen dieser Stoffe (10 bis 15 ccm) ohne jeden wesentlichen Nachtheil zugegen sein können, der Zusatz eines sehr grossen Ueberschusses ist jedoch möglichst zu vermeiden. Aehnliches gilt auch von einer Reihe von Kali- und Ammoniaksalzen, die in dieser Beziehung untersucht wurden. Sogar kleine Mengen von Eisen ändern nichts an der Genauigkeit der Resultate, da bei der starken Verdünnung der sauren Lösungen eine durch etwas Eisenoxyd hervorgerufene Färbung gar nicht in Betracht kommt.

Die Details dieser Versuche mitzuthellen, kann nicht unterlassen werden, nachstehend mögen nur noch einige Beispiele für die Anwendbarkeit der Methode ihren Platz finden.

I. 0.1473 g Titanfluorkalium, entsprechend 0.0500 g Titansäure, wurden durch Schwefelsäure zersetzt und die Lösung unter Zusatz von etwa 3 ccm Wasserstoffsuperoxyd auf 100 ccm verdünnt. Die Vergleichslösung enthielt bei den Versuchen a), b) und c) 0.00005 g, bei dem Versuche d) 0.0001 g Titansäure im Cubikcentimeter.

a) Um 10.4 ccm der obigen Lösung auf gleiche Färbung mit der Vergleichslösung zu bringen, wurden 89.7 ccm Wasser verbraucht. Für 100 ccm ergibt sich daraus ein Gehalt von 0.0481 g Titansäure.

b) 5.0 ccm der Lösung gebrauchten 44.6 ccm Wasser, was auf 100 ccm berechnet 0.0496 g Titansäure entspricht.

c) 5.3 ccm der Lösung hatten 48.3 ccm Wasser nöthig, entsprechend einem Gehalte von 0.0506 g Titansäure in 100 ccm.

d) 10.0 ccm der Lösung gebrauchten 40.6 ccm Wasser, woraus sich für die ganze Menge der Lösung 0.0506 g Titansäure berechnet.

Das Mittel aus diesen vier Versuchen ergibt 0.0497 g Titansäure, während die angewandte Menge 0.0500 g betrug.

II. 0.2211 g geglähte Titansäure wurden mittelst Flusssäure und Schwefelsäure in Lösung gebracht und diese unter Zusatz von 4 ccm Wasserstoffsuperoxyd auf 20 ccm verdünnt. Die Vergleichslösung enthielt im ccm 0.0005926 g Titansäure.

a) 39.0 ccm der Lösung gebrauchten 33.7 ccm Wasser, was für 200 ccm einem Gehalt von 0.2209 g Titansäure entspricht.

b) 24.8 ccm hatten 21.3 ccm Wasser nöthig, entsprechend 0.2203 g Titansäure in 200 ccm.

Die Methode bietet den Vortheil, behufs einer Bestimmung stets eine Reihe von einzelnen Versuchen anstellen zu können, welche sich gegenseitig controliren; andererseits multiplicirt sich, bei der Berechnung der Resultate eines Versuchs auf das Ganze, der Beobachtungsfehler in dem Maasse, als man einen kleineren oder grösseren Theil der Gesammtflüssigkeit zu dem betreffenden Versuche anwandte. Da bei den gewählten Dimensionen des Apparats immer nur ein verhältnissmässig geringer Theil der Gesammtlösung zu einem Versuche verwandt werden kann, so empfiehlt es sich bei der Bestimmung grösserer Mengen von Titansäure, wie im obigen zweiten Beispiele, mit einer concentrirteren Vergleichslösung zu arbeiten.

Ebenso wie die Wasserstoffsuperoxydreaktion ein vortreffliches Mittel zum Nachweise des Titans neben andern Stoffen abgiebt, kann auch die auf dieses Verhalten gegründete, colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Titans in Gegenwart anderer Körper dienen. Wichtig erscheint insbesondere die Bestimmung des Titans neben dem Zirkon, welche nach dieser Methode sehr leicht auszuführen ist, um so wichtiger, als eine exakte Trennungsmethode dieser beiden Körper bis jetzt nicht bekannt ist. Auch zur Bestimmung des Titans neben Tantal und Niob, deren Trennung von ersterem Elemente mit so grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, lässt sich die Methode jedenfalls vortheilhaft anwenden. In letzterer Beziehung wurden quantitative Versuche, der Kostbarkeit des reinen Materials halber, nicht angestellt, dagegen wurden mehrfach Bestimmungen des Titans neben Zirkon mit bestem Erfolge angewandt. Nachstehende Analyse mag als Beispiel dafür dienen.

III. 0.1142 g Titanfluorkalium, entsprechend 0.0388 g Titansäure, sowie etwa die doppelte Menge reinen Zirkonoxychlorids wurden durch Schwefelsäure zersetzt und die Lösung nach Zusatz von einigen Cubikcentimetern Wasserstoffsuperoxyd auf 100 ccm verdünnt. Die Vergleichslösung enthielt bei den Versuchen a) und b) 0.00005 g, bei dem Versuche c) 0.0003 g Titansäure in einem Cubikcentimeter.

a) 9.7 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit gebrauchten 65.0 ccm Wasser, was auf 100 ccm berechnet 0.0385 g Titansäure angiebt.

b) 7.3 ccm der Lösung hatten 48.7 ccm Wasser nothwendig, es entspricht dies für 100 ccm 0.0384 g Titansäure.

c) 38.9 ccm gebrauchten 13.5 ccm Wasser, entsprechend einem Gehalte von 0.0404 g Titansäure in der Gesammtflüssigkeit.

Das Mittel aus diesen drei Versuchen ergiebt 0.0391 g Titansäure, angewandt waren 0.0388 g.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass die Vanadinsäure, mehreren angestellten Versuchen zufolge, eine ähnliche colorimetrische Bestimmung nicht zuzulassen scheint.



Die vorliegende Untersuchung wurde in dem Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführt und bin ich Hrn. Geh. Rath Bunsen für die freigebige Ueberlassung des seltenen Materials zu grösstem Danke verpflichtet.

Darmstadt, 29. Oktober 1882.

489. A. Weller: Notiz über eine höhere Oxydationsstufe des Titans.

(Eingegangen am 1. November.)

Im Verlaufe der obigen Untersuchung beschäftigte ich mich auch mit der Darstellung und Analyse der höheren Oxydationsstufe des Titans, welche durch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Titansäure entsteht. Es möge mir gestattet sein, einiges der allerdings noch unvollendeten Versuche hier mitzuthemen, da ich zur Zeit nicht in der Lage bin, dieselben weiterzuführen. Ich will zugleich bemerken, dass schon vor etwa einem halben Jahre A. Piccini einige vorläufige Angaben über denselben Gegenstand veröffentlicht hat¹⁾, die jedoch erst vor kurzem zu meiner Kenntniss gekommen sind.

Die höhere Oxydationsstufe des Titans wurde auf verschiedene Weise dargestellt: einmal durch Einwirkung von neutralem Wasserstoffsuperoxyde auf reines, frisch gefälltes Titansäurehydrat in verschiedenen Verhältnissen, dann auch durch theilweise Fällung einer mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten, concentrirten Lösung von Titansäure mittelst Ammoniak. Die so erhaltenen, sehr gut ausgewaschenen Präparate besaßen eine gelbe Farbe und trockneten zu braungelben, hornartigen Stücken ein. Bei mässigem Erhitzen geht die Oxydationsstufe, unter Verlust von Wasser und Sauerstoff, in Titansäure über, in stärkeren Säuren löst sie sich leicht mit rothgelber Farbe auf. Diese Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig, insbesondere lässt sich die schwefelsaure Lösung unter der Luftpumpe sehr stark concentriren, ohne dabei eine bedeutende Zersetzung zu erleiden, selbst beim Kochen wird dieselbe erst nach längerer Zeit entfärbt. Dagegen zersetzt sich die salzsaure Lösung beim Kochen sehr leicht unter beträchtlicher Entwicklung von Chlor. Aether und andere indifferente Lösungsmittel, sowie eine grosse Anzahl von Metallsalzen sind ohne Einwirkung. Reducirende Mittel entfärben die Lösung natürlich sofort, ebenso verhalten sich im Ueberschusse zuge-

¹⁾ Atti della R. Accademia dei Lincei 1881—1882. Transunti Vol. VI, 180—181.

setzte Alkalien. Neutralisirt man die Lösung nur theilweise durch Alkali, so wird nicht Titansäure, sondern, wie oben angeführt, die gelbe, höhere Oxydationsstufe gefällt. Im Allgemeinen besitzt demnach dieser Körper die Eigenschaften eines Superoxyds, besonders erscheint derselbe in mancher Beziehung dem Cerbioxyde ähnlich.

Um das Verhältniss zwischen Titansäure und Sauerstoff in diesem Oxyde festzustellen, wurde eine unabgewogene Menge der noch feuchten Substanz durch concentrirte Salzsäure zersetzt und das entwickelte Chlor auf bekannte Weise jodometrisch bestimmt; in der nach der Destillation zurückbleibenden, farblosen Lösung wurde die Titansäure durch Ammoniak gefällt. Für die von verschiedenen Darstellungen herrührenden Präparate wurden auf diese Weise, stets nach mehreren unter einander gut stimmenden Analysen, auf je ein Molekül Titansäure 0.75, 0.61, 0.81, 0.86 Atome Sauerstoff gefunden. Die auf dem Wasserbade getrocknete Substanz ergab nur 0.58 Sauerstoff. Da das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd stets so weit ausgewaschen war, dass im Filtrate eine merkliche Reaktion nicht mehr erhalten wurde, und da man wohl annehmen darf, dass sich ein Theil der Titansäure der Oxydation entzogen, oder dass sich ein Theil der höheren Oxydationsstufe beim Auswaschen wieder zersetzt hat, so dürfte der Formel TiO_3 für diese Oxydationsstufe wohl einige Wahrscheinlichkeit beizulegen sein.

Piccini fand bei der Analyse desselben Körpers nur 4 Theile Sauerstoff auf 100 Theile Titansäure. Diese Differenz mag sowohl in der theilweise verschiedenen Darstellungsart, als auch in der verschiedenen analytischen Methode, deren eingehende Prüfung vom Verfasser noch in Aussicht gestellt ist, ihren Grund haben. Im Uebrigen stimmen die Angaben Piccini's mit meinen Beobachtungen fast völlig überein.

Darmstadt, 29. Oktober 1882.

490. O. Pavel: Ueber Nitrososulfide und Nitrosocyanide.

(Eingegangen am 3. November.)

I. Nitrososulfide der ersten Reihe.

Die durch Einwirkung von Eisenvitrol auf ein Gemenge von Schwefelalkali und salpetrigsaurem Salz sich bildenden Nitrososulfide enthalten, wie ich früher nachgewiesen habe¹⁾, und wie von Rosenberg bestätigt wurde²⁾, immer ein Alkalimetall.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1410, 1879.

²⁾ ibidem XII, 1715; Rosenberg fand im Kaliumsalz 8.23 pCt. Kalium. Vgl. auch S. 1948.

Ich habe es für nothwendig gehalten, die Salze einer nochmaligen Untersuchung zu unterziehen.

Das Kaliumsalz enthält man aus Schwefelkalium oder Schwefelnatrium und Kaliumnitrit oder besser aus Schwefelkalium und salpetrigsaurem Natrium, die Natriumverbindung aus Schwefelnatrium und Natriumnitrit, das Ammoniumsalz aus Schwefelammonium und salpetrigsaurem Natrium.

Ich habe zur Darstellung dieser Salze möglichst reine Materialien verwendet; das benutzte Natriumnitrit, ein Präparat von ausgezeichneter Reinheit verdanke ich der Güte des Hrn. Engelhorn, Direktors der badischen Anilin- und Sodafabrik.

Bei der Darstellung des Kaliumsalzes verfährt man am besten so, dass man zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 35 g salpetrigsauren Natriums in 400 ccm Wasser die Lösung von 400 ccm aus 44 g Aetzkali dargestellten einfach Schwefelkalium hinzufügt, abermals bis zum beginnenden Kochen erwärmt, und darauf die mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von 159 g Eisenvitriol in 1200 ccm Wasser in dünnem Strahle und unter stetem Schütteln zufließen lässt, worauf man die Mischung in's heisse Wasserbad setzt und, indem man möglichst oft schüttelt, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde, überhaupt nur so lange erhitzt, bis man an den Wänden des Kolbens einen schmutzig grünen, aus Eisenoxyd, Eisenoxydul und Schwefel bestehenden Niederschlag sich absetzen sieht. Man filtrirt darauf rasch ab, setzt zur erkaltenden Flüssigkeit verdünnte Kalilauge, und lässt das Filtrat 48 Stunden stehen.

Das krystallinisch ausgefallene Salz wird aus auf etwa 70° erhitztem Wasser, dem beim Erkalten jedesmal ein wenig Kalilauge zugefügt wird, zweimal umkrystallisirt, nach 48 Stunden gesammelt und vor Licht geschützt über Schwefelsäure im Vacuum aufbewahrt; man erhält 30 g reines Salz.

Wendet man eine grössere Menge Schwefelkalium an, so erhält man wenig oder gar kein Nitrososulfid, wohl aber die Doppelsulfide des Schwefeleisens mit Schwefelkalium, das lösliche 2FeS , K_2S und das unlösliche FeS_2 , FeS , K_2S , welche erst nach sehr langer Zeit mit salpetrigsauren Salzen wieder Nitrososulfide liefern.

Die von mir ausgesprochene Vermuthung, dass das erstere Kaliumsalfoferrat sein könnte, liess sich durch die Analyse der aus dem löslichen Kaliumsulfosalze durch Chlorcalciumlösung fällbaren, schwer löslichen, grünen, beim Reiben schönen Bronceglanz zeigenden Calciumverbindung als eine irrige nachweisen.

Die Analyse des aus Eisenvitriol, Schwefelkalium und Natriumnitrit dargestellten Kalium- und Eisennitrososulfids ergab folgende Zahlen:

1.0204 g des frisch bereiteten Salzes lieferten 0.5528 g Eisenoxyd entsprechend 37.92 pCt. Eisen. und 0.1502 g Kaliumsulfat entsprechend 6.60 pCt. Kalium;

0.7272 g gaben nach der Oxydation mit Salpetersäure 0.8687 g schwefelsaures Baryum entsprechend 16.42 pCt. Schwefel;

0.6534 g lieferten mit chromsaurem Blei erhitzt 85.96 auf 0° und 760 mm red. Cubikcentimeter Stickstoff entsprechend 16.53 pCt.;

1.6852 g Salz gaben mit Bleichromat im langsamen Kohlendioxydstrome erhitzt 0.0516 g neutral reagirendes, beim Verdunsten im Wasserbade keinen Rückstand hinterlassendes Wasser entsprechend 3.06 pCt.

Aus diesen Daten berechnet sich für das Salz die einfachste Formel: $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
Fe	38.13	37.92 pCt.
S	16.37	16.42 »
N	16.72	16.53 »
K	6.66	6.60 »
H ₂ O	3.06	3.06 »

Nach meinen früheren Untersuchungen muss die Formel des Ammoniumsalzes $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3(\text{NH}_4) + \text{H}_2\text{O}$ oder ein vielfaches sein, die des Natriumsalzes $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ oder ein Multiplum.

Das Ammoniumsalz ist schwerer löslich als das Kaliumsalz, das Rubidiumsalz schwieriger als das Ammoniumsalz und die Cäsiumverbindung, die beständigste dieser Reihe, ist in kaltem Wasser unlöslich; auch in Alkohol und Aether ist sie schwerer löslich.

Die genannten Salze sind, aus Wasser umkrystallisirt, in reiner, keine sauren Dämpfe enthaltenden Luft und diffussem Lichte ausgesetzt, ziemlich beständig; der Alkohol und namentlich der Aether wirken, wie ich dies schon früher beobachtet habe, auf alle Nitrososulfide selbst in der Kälte merklich zersetzend ein.

Das Natrium-, Lithiumsalz und die ebenfalls leicht löslichen Verbindungen des Calciums, Baryums und Magnesiums lassen sich selbst in reiner Luft und gegen Licht geschützt nicht lange unzersetzt erhalten; beständiger ist das schwerer lösliche Blei- und das Thalliumsalz. Das letztere, durch Ausfällung einer Lösung des Natriumsalzes mit Thalliumsulfatlösung leicht zu erhalten, ist in Wasser so schwer löslich, dass man es beim Umkrystallisiren längere Zeit mit auf 100° erhitztem Wasser behandeln muss, wodurch eine theilweise Zersetzung eingeleitet wird, die dann weiter fortschreitet; das aus Wasser umkrystallirte Salz muss deshalb mit kaltem Schwefelkohlenstoff ausgezogen und darauf möglichst rasch aus kaltem Alkohol im Vacuum umkrystallisirt werden.

Die nachstehenden Resultate der Analyse führten zur einfachen Formel: $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{TI} + \text{H}_2\text{O}$.

Aus der schwach salzsauren Lösung wurde zunächst das Thallium durch Zink ausgefällt, das metallische Thallium in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und nachdem die freie Säure abgestumpft war, durch Jodkalium das Thallium gefällt.

Im Filtrate vom metallischen Thallium wurde das Eisen durch bernsteinsaures Natrium von Zink getrennt.

0.7025 g des Salzes gaben 0.2980 g Eisenoxyd entsprechend 29.69 pCt. Eisen und 0.2823 g bei 108° getrocknetes Jodkalium, entsprechend 26.33 pCt. Thallium;

0.3938 g lieferten 0.3646 g Baryumsulfat entsprechend 12.73 pCt. Schwefel;

0.5924 g gaben 62.65 red. Cubikcentimeter Stickstoff entsprechend 13.28 pCt. Stickstoff;

0.5666 g Salz lieferten mit Bleichromat im Kohlendioxidstrome erhitzt 0.0133 g Wasser entsprechend 2.34 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Fe	29.78	29.69 pCt.
S	12.78	12.73 »
N	13.05	13.28 »
TI	27.10	26.33 »
H ₂ O	2.39	2.34 »

Lässt man Eisenvitriol auf ein Gemenge von Natriumsulfocarbonat und salpetrigsaurem Natrium einwirken, so bildet sich, wie ich früher schon nachgewiesen habe, das Natrium-Eisennitrososulfid dieser Reihe und nicht eine Verbindung $\text{Fe}_4\text{S}(\text{NO})_6 \cdot \text{CS}_2$, welche O. Löw Eisen-nitrososulfocarbonat genannt hat.

Aehnlich verhält sich das Schlippe'sche Salz. Auch dieses zerfällt mit salpetrigsauren Salzen erhitzt plötzlich und vollständig in fünffach Schwefelantimon und Schwefelnatrium, welches letztere bei Gegenwart von Eisenvitriol die Bildung des Nitrososulfids veranlasst; die von O. Löw angegebene Verbindung $\text{Fe}_4\text{S}(\text{NO})_6 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ¹⁾ existirt ebenfalls nicht.

Erhitzt man die Nitrososulfide dieser Reihe z. B. das Natriumeisennitrososulfid bei Zutritt von Luft, so tritt eine heftige Zersetzung unter Rothglut der Masse ein; es entweichen Wasser, Stickoxyd, Stickstoff, manchmal schweflige Säure, und jedesmal Dämpfe von Amoniumsulfat, im Rückstande bleibt Schwefeleisen, welches sich mitunter in metallisch glänzenden, schwach magnetischen Filtern an die Wände ansetzt, Eisenoxyduloxyd, Eisenoxyd und Natriumsulfat.

¹⁾ Chem. Centr. 1865, 948.

Nimmt man die Zersetzung bei Ausschluss von Luft in einer Kohlendioxydatmosphäre im geschlossenen Rohre vor, dann fehlt das Sublimat von schwefelsaurem Ammonium, was darauf hinweist, dass die bei Zutritt von Luft aus dem Stickoxyd entstehende salpetrige Säure die Ursache der Ammoniakbildung ist.

Wenn sich das Salz in wässriger Lösung spontan zersetzt hat, enthält es nach vollständiger Zersetzung anfangs neben zum Theil krystallinischem Eisenoxyd, neben Schwefeleisen und monoklin sich ausscheidendem Schwefel fast keine Schwefelsäure, erst nach und nach treten Sulfate des Eisens und Natriums in grösserer Menge auf; Ammoniaksalze fehlen natürlich.

Die Wirkung der Säuren auf die Nitrososulfide ist je nach der Temperatur und je nach der Concentration eine verschiedene.

Wenn man eine eiskalte, concentrirte Lösung des Natriumsalzes mit eiskalter, concentrirter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt, fällt, indem gleichzeitig ein Theil des Nitrososulfids vollständig zerstört wird, das in der überschüssigen Säure beständige Eisensalz $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]_2\text{Fe}$ krystallinisch nieder; ich habe dasselbe früher schon beschrieben. Es geht bei seiner ausserordentlich leicht erfolgenden Zersetzung theilweise in die freie Säure über.

Verdünnte Schwefelsäure zu einer verdünnten Lösung des Nitrososulfids bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur in geringem Ueberschusse zugesetzt, fällt die in Wasser unlösliche, amorphe freie Säure $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{H}$ heraus; gleichzeitig bildet sich, namentlich bei grösserem Ueberschusse von Säure, das Eisensalz, welches in der Flüssigkeit über der freien Säure gelöst bleibt. Die freie Säure, welche sich rein nicht darstellen und unzersetzt nicht aufbewahren lässt — als constantes Zersetzungsprodukt tritt das Eisensalz auf — ist auch in Alkohol und Aether unlöslich, dagegen leicht mit dunkel braunrother Farbe löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in welcher die Salze, auch das Eisensalz, nicht löslich sind. Durch ätzende oder kohlensaure Alkalien geht sie leicht in die entsprechenden Salze über.

Wird die Lösung des Natriumeisennitrososulfid mit concentrirter Schwefelsäure stärker erhitzt, dann tritt vollständige Zersetzung ein; Stickoxyd, Stickstoff und Schwefelwasserstoff gehen fort, Schwefel scheidet sich in grosser Menge aus, und der nach dem vorsichtigen Eindampfen zurückbleibende Rückstand besteht aus Ferrisulfat, das in schönen perlmutterglänzenden Schuppen sich absetzt, und aus den Sulfaten des Ammoniums und Natriums.

Eine Lösung von Silbersulfat zersetzt die Nitrososulfide dieser Reihe schon in der Kälte; beim Erwärmen entweichen Stickoxyd und Stickstoff, das Filtrat enthält Eisenvitriol, worin noch Stickoxyd ge-

löst ist, und schwefelsaures Alkali, der Niederschlag Schwefelsilber, Eisenoxyd und metallisches Silber.

Aehnlich wirkt Silberoxyd; Stickoxyd und Stickstoff treten aus, das Filtrat enthält salpetrigsaures und ein wenig schwefelsaures Salz, der Niederschlag Schwefelsilber, Eisenoxyd und viel metallisches Silber.

Chlorwasser wandelt bei anhaltendem, gelindem Erwärmen das Eisen und das Stickoxyd des Nitrososulfids nach und nach in salpetersaures Salz und Chlormetall um, gleichzeitig bildet sich Chlornatrium, etwas schwefelsaures Natrium, Schwefel scheidet sich aus, und Spuren von Schwefelwasserstoff werden frei.

Bei der Einwirkung von Jod hat man Eisenjodürjodid, Jodnatrium, dem unterjodigsaures Salz beigemischt ist, und etwas schwefelsaures Alkali in Lösung, Stickoxyd geht fort, und der Rückstand enthält Eisenoxyd, Schwefeleisen und Schwefel.

Mit Natronkalk liefert das feste Salz beim Erhitzen Ammoniak. Kocht man die Lösung des Nitrososulfids mit concentrirter Schwefelkaliumlösung über freier Flamme auf, so bilden sich anfangs die beiden eingangs erwähnten Doppelsulfide; bald entweicht Ammoniak und dass unlösliche Doppelsulfid FeS_2 , FeS , K_2S ist im Ueberschusse, ja oft allein vorhanden.

Eine ähnliche aber unvollständige Zersetzung erfährt das Salz, wenn man eine Lösung desselben mit concentrirter Kalilauge stark erhitzt. Setzt man, nachdem man die mit Schwefelkalium oder Aetzkali versetzte Lösung verdünnt hat, die Erwärmung im Wasserbade fort, so wird das Nitrososulfid allmählich theilweise zurückgebildet. Ja die Regeneration gelingt oft vollständig, wenn man eine concentrirte Lösung des grünen Doppelsulfids, welche eine hinreichende Menge unzersetzten salpetrigen Salzes enthalten muss, mehrere Wochen stehen lässt. Das Schwefelalkali ist dann verschwunden, und die neutral reagirende Lösung enthält schön krystallisirtes Nitrososulfid.

II. Nitrososulfide der zweiten Reihe.

Die eben besprochenen Nitrososulfide gehen bekanntlich bei Behandlung im Wasserbade mit verdünnten Laugen in eine neue Klasse von Salzen über, welche ich als Nitrososulfide der zweiten Reihe bezeichnen will. Hierbei entwickelt sich nur beim Ammoniumsalze der ersten Reihe Ammoniak, bei allen übrigen Salzen wird kein Ammoniak frei; dagegen findet die Umwandlung der Nitrososulfide der ersten in die der zweiten Reihe unter Ausscheidung von rothem, krystallinischem Eisenoxyd und unter Entbindung von Stickoxydul statt.

Die Nitrososulfide der zweiten Reihe sind alle, sobald sie von der überschüssigen Lauge befreit sind, ausserordentlich unbeständig,

sie gehen schon nach kurzer Zeit in die Verbindungen der ersten Reihe über; das Caesiumsalz ist das unbeständigste.

Die Verbindungen lösen sich, mit Ausnahme des Eisensalzes, nicht in Aether, auch nicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Das Eisensalz ist schwerer in Wasser, Alkohol und Aether löslich als das Eisensalz der ersten Reihe, wird auch schwieriger durch kohlensaure Alkalien zersetzt; es geht beim wiederholten Eindampfen seiner Lösung im Wasserbade allmählich neben Bildung von Eisenvitriol in das Eisensalz I über.

Das Thalliumsalz ist ganz unlöslich in Wasser und Alkohol. Das Ammoniumsalz lässt sich nicht durch Einwirkung von Aetzammoniak auf das Ammoniaksalz der ersten Reihe darstellen, auch nicht durch Lösen der freien Säure in Ammoniak, wohl aber durch Auflösen der freien Säure in kaltem Schwefelammonium; es wandelt sich sehr rasch, beim Erwärmen sofort, unter Ausscheidung von Schwefel in das Ammoniumsalz I um.

Die Analyse des Kaliumsalzes, welches ich nochmals untersucht habe, bietet Schwierigkeiten, einmal in Folge der leichten Zersetzbarkeit des Salzes, anderseits in Folge des Umstandes, dass es beim Trocknen Krystallwasser verliert. 0.6358 g des im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure bei Abschluss von Licht getrockneten Salzes, welches in Wasser klar, in Aether vollständig unlöslich war, gaben mit chromsaurem Blei im langsamen Kohlendioxydstrome erhitzt 0.0734 g Wasser entsprechend 11.54 pCt.

0.9189 g dieses 11.54 pCt. Wasser enthaltenden Salzes lieferten 0.3431 g Eisenoxyd, 1.0659 g desselben Salzes gaben nach der Digestion mit Eisenpulver und Kalilauge 2.2734 g Platinsalmiak.

0.9741 g eines über Kalk und Chlorcalcium im dunklen, luft-erfüllten Raume getrockneten, fast unzersetzt gebliebenen Salzes gaben 0.159 g Wasser entsprechend 15.57 pCt.

1.4993 g dieses 15.57 pCt. Wasser enthaltenden Salzes gaben 0.499 g Chlorkalium, 0.8021 g desselben Salzes lieferten nach der Oxydation durch Quecksilberoxyd und Soda 0.8296 g schwefelsaures Baryum.

1.3583 g eines in gleicher Weise über Chlorcalcium unvollständig getrockneten Salzes gaben 0.2398 g Wasser entsprechend 17.67 pCt., 0.7782 g eines über Chlorcalcium 4 Tage aufbewahrten, schon merklich zersetzten Salzes gaben 0.1185 g Wasser entsprechend 15.22 pCt.

Aus den drei für Wasser gefundenen Procentzahlen 15.57, 17.67 und 15.22 ergaben sich im Mittel 16.15 pCt. Wasser, welche Zahl

höchst wahrscheinlich den richtigen Wassergehalt des Salzes angiebt, denn die Verbindung verliert auf 100° im Wasserstoffstrame erhitzt ebenfalls 16 pCt. Wasser.

Reducirt man nun die zu den Bestimmungen von Eisen und Kalium, Stickstoff und Schwefel angewendeten Mengen auf diesen als richtig angenommenen Wassergehalt, so erhält man Procentzahlen, aus denen sich die einfachste Formel $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK} + 2\text{H}_2\text{O}$ ableitet.

	Berechnet aus dieser Zusammensetzung	Gefunden
Fe . . .	25.10	24.99 pCt.
S . . .	14.36	14.22 »
N . . .	12.57	12.66 »
K . . .	17.53	17.55 »
H ₂ O . .	16.12	16.15 »

Das Natriumsalz muss nach den früheren Analysen in seinem Formelgewichte die doppelte Anzahl von Wassermolekeln enthalten.

Von besonderem Interesse ist die Aethylverbindung dieser Reihe, weil sie den sicheren, sonst nicht zu erbringenden Beweis liefert dafür, dass das zweite neben dem Eisen in den Nitrososulfiden vorhandene positive Element an Schwefel gebunden ist.

Man erhält sie leicht, indem man die alkoholische Lösung des Kaliumsalzes mit einem bedeutenden Ueberschusse von Jodmethyl versetzt, und rasch im Wasserbade abdestillirt; dabei zersetzt sich ein grosser Theil des Nitrososulfids.

Man wäscht den Rückstand zuerst mit Wasser, welches Jodkalium, unterjodigsaures Kalium und Verbindungen des Schwefeläthyls aufnimmt, dann mit wässrigem Alkohol, welches Schwefeläthyl und einige seiner Verbindungen fortschafft und krystallisirt den hauptsächlich aus Eisenoxyd und Aethylsalz II bestehenden Rückstand wiederholt aus Benzol um.

Die Verbindung krystallisirt in ausnehmend schönen, glänzenden, schwarzen, monoklinen Krystallen. Hr. Dr. Tenne hatte die Güte die Krystalle zu messen und berichtet folgendes:

Die mir zur goniometrischen und optischen Untersuchung übergebenen Krystalle gehören dem klinorhombischen System an.

$$\infty P : \infty P = 71^\circ 11\frac{1}{2}'$$

$$001 : \bar{1}10$$

$$\infty P : \infty P_{\infty} = 119^\circ 39\frac{1}{2}'$$

$$110 : 010$$

$$\infty P_{\infty} : P_{\infty} = 117^\circ 17'$$

$$010 : 011.$$

$a:b:c = 0.61319:1:0.55541$
 $\beta = 68^{\circ} 13' 20''$

An Formen wurden beobachtet:

$\infty P(001); \infty P \infty(010); \infty P(110)$
 $\begin{matrix} P & x & M \end{matrix}$
 $\begin{matrix} P a(011) & \text{und} & + P(\bar{1}11) \\ n & & o \end{matrix}$

Die ersteren flächenärmeren Individuen besaßen bei vorwaltender basischer und seitlicher Endfläche die Gestalt eines rechtwinklig nach der *a*-Axe gestreckten Prismas mit domatischer Endigung (Fig. 1), während die zweiten Exemplare, welche die gesamten Flächen zur Erscheinung brachten, tafelförmig nach dem basischen Pinakoïd gebildet waren (Fig. 2).

Fig. 1.

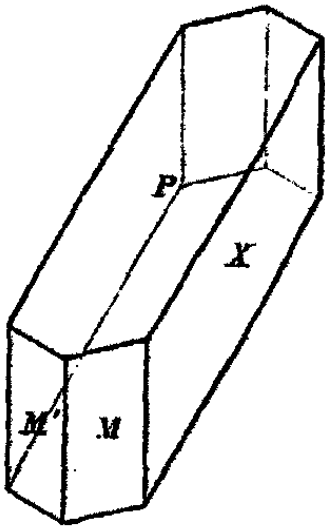
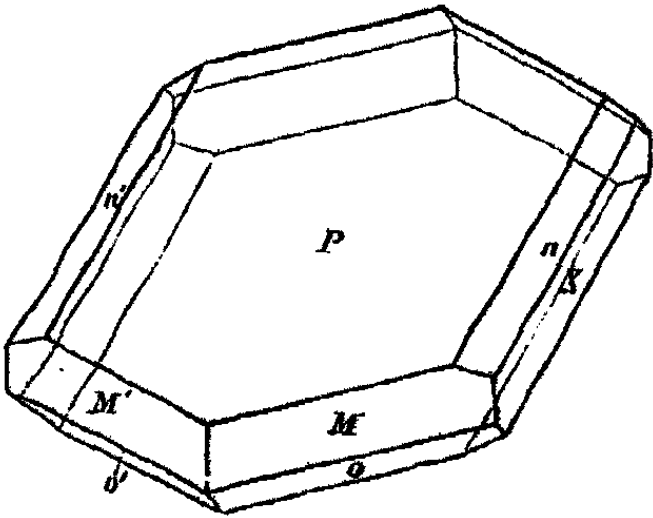


Fig. 2.



Kante	Berechnet	Gemessen
<i>P</i> : <i>M</i>	—	71° 11' 2'
<i>P</i> : <i>n</i>	152° 43'	152° 48' 2' (48—49 1/2)
<i>P</i> : <i>x</i>	90°	90° 4' 2' (3 3/4—5)
<i>P</i> : <i>o</i>	123° 56' 15"	123° 56' (55—57 1/2)
<i>M</i> : <i>o</i>	127° 15' 15"	127° 32' 4' (31—33 1/2)
<i>M</i> : <i>n</i>	—	—
<i>M</i> : <i>x</i>	—	119° 39' 2'
<i>M</i> : <i>M</i>	120° 41'	120° 39' 2'
Klinodiag. Hptsch.		
<i>x</i> : <i>n</i>	—	117° 17'
<i>x</i> : <i>o</i>	115° 42' 7"	—
<i>n</i> : <i>o</i>	125° 26'	125° 24' (17 1/2—30 1/2)
<i>n</i> : <i>x</i>	134° 1' 32"	134° 7' (6—7)
<i>o</i> : <i>o</i>	128° 35' 45"	—
Klinodiag. Hptsch.		

Ein einzelner Krystall schien auch eine gesetzmässige Verwachsung zweier tafelförmiger Individuen zu zeigen. Dieselben waren mit dem seitlichen Pinakoid zusammengesetzt und hatten die Basis gemeinsam. Der einzige zu messende Winkel gab das folgende Resultat:

	Berechnet	Gemessen
$M:M$	$142^{\circ} 23'$	$142^{\circ} 36'$ (Zonenverbund vorhanden).

Wegen der tief blutrothen Färbung des untersuchten Körpers und der spröden Natur desselben, welche die Herstellung von geeigneten Schläfen unmöglich machte, konnte nur ein merklicher Dichroismus bei Blättchen, welche nach ∞P_{∞} (010) tafelförmig ausgebildet waren, beobachtet werden. Derselbe spielt zwischen hell blutroth und dunkel blutroth, fast schwarz, und es tritt die letztere Färbung ein, wenn die Schwingungsebene des Nicols mit der Kante $\infty P_{\infty} : oP$ einen Winkel von 12° — 14° bildet, gemessen im spitzen ebenen Winkel der Kanten $\infty P_{\infty} : oP$ und $\infty P_{\infty} : \infty P$.

Das Aethyl-Eisennitrososulfid schmilzt bei 78° ; stärker erhitzt verpufft es, die entweichenden Gase und Dämpfe reissen zarte, rothe Flocken von Eisenoxyd mit, der Rückstand enthält Kohle, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, leichter in Aether, leicht mit rothgelber Farbe in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Jodäthyl und Benzol löslich.

Sie wird beim Zerreiben ungewöhnlich stark elektrisch und giebt, namentlich im fein gepulverten Zustande. Schwefeläthyl ab.

Salzsäure, Schwefelsäure und Kalilauge, welche das Schwefeläthyl nicht zersetzen, greifen auch das Aethylnitrososulfid nicht an. Salpetersäure aber wirkt heftig ein, ein kleiner Theil des Schwefeläthyls entweicht, der grössere wird zu Aethylsulfonsäure, Diäthylsulfon und anderen Oxydationsprodukten des einfachen und doppelten Schwefeläthyls oxydirt.

Aus den nachstehenden Daten der Analyse leitet sich das Formelgewicht $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)$ ab.

0.672 g Salz gaben 0.3037 g Eisenoxyd, entsprechend 31.63 pCt. Eisen.

0.2764 g lieferten nach der Oxydation durch Quecksilberoxyd und Soda 0.3626 g Baryumsulfat, entsprechend 18.04 pCt. Schwefel.

0.5327 g Salz gaben mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und Quecksilberchlorid gemengt und verbrannt — das Salz wird durch Bleichromat allein unvollständig verbrannt — 0.2657 g Kohlendioxyd, entsprechend 13.60 pCt. Kohlenstoff.

0.5834 g lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0.1501 g Wasser, entsprechend 2.85 pCt. Wasserstoff

	Berechnet	Gefunden
Fe	31.62	31.63 pCt.
S	18.10	18.04 „
N	15.85	— „
C	13.54	13.60 „
H	2.82	2.85 „

Aus den Nitrososulfiden der ersten Reihe war ich nicht im Stande, eine zur Untersuchung hinreichende Menge der Aethylverbindung darzustellen.

Die Zersetzungen der Nitrososulfide der zweiten Reihe mit Ausnahme der Aethylverbindung erfolgen analog denen der ersten Reihe. Beim Erhitzen an der Luft zersetzen sich die Nitrososulfide II. explosionsartig. Dämpfe von Ammoniumsulfat traten wieder auf, und neben schwefelsaurem lässt sich auch unterschwefligsaures Alkali nachweisen.

Das vorsichtig erhitzte Salz schmilzt theilweise, und wenn man, nachdem die Zersetzungstemperatur erreicht ist, die Wärmequelle rasch entfernt, kann man unter den Zersetzungsprodukten das grün sich lösende Doppelsulfid 2FeS , K_2S nachweisen.

Verdünte Säuren fällen aus verdünnten Lösungen die braungelbe, amorphe, in Wasser unlösliche, etwas in Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht mit tief braunrother Farbe in Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösliche, freie Säure; dieselbe ist immer mit dem Eisensalze der zweiten Reihe und mit der freien Säure I verunreinigt. Sie geht langsam an der Luft, rasch beim Kochen unter Schwefelwasserstoff-, Stickstoff- und Stickoxydentwicklung in die Säure I über.

Auch eine Chamäleonlösung zersetzt die Salze II in ähnlicher Weise, wie die Salze der ersten Reihe; das Filtrat enthält schwefelsaures, salpetrigsaures und freies Alkali, der Rückstand Braunstein und Eisenoxyd.

An der Luft überziehen sich die Nitrososulfide der zweiten Reihe alsbald mit Schwefel und Eisenoxyd unter schwacher Schwefelwasserstoffentwicklung, die Lösung reagirt dann alkalisch und enthält neben unterschwefligsaurem und salpetrigsaurem Alkali das Salz der ersten Reihe.

In alkalischer Lösung hält sich das Salz lange Zeit unzersetzt, und selbst wenn man Kohlendioxyd durch diese Lösung leitet, erfolgt die Umwandlung in das Salz I nur langsam und ohne Abscheidung von Eisenoxyd. Auch eine neutral reagirende Lösung des frisch bereiteten Salzes setzt beim Einleiten von Kohlendioxyd, durch welches viel rascher, wie beim Stehen an der Luft, eine vollständige Umwandlung des Salzes II in Salz I vermittelt wird, nur wenig Eisenoxyd ab.

Roths Blutlaugensalz, welches die Nitrososulfide der ersten Reihe fast nicht angreift, zersetzt die Salze der zweiten Reihe energisch.

Lässt man, während Kohlendioxyd durch eine Lösung des rothen Blutlaugensalzes durchgeleitet wird, eine Lösung des Kaliumsalzes II zufließen, so dass das rothe Blutlaugensalz im Ueberschuss bleibt, entweicht stürmisch Stickoxyd, das Filtrat enthält neben unzersetztem rothem, grosse Mengen gelben Blutlaugensalzes und etwas salpetrigsaures Kalium, der Niederschlag Schwefel und lösliches Berlinerblau, welches in der Lösung der Blutlaugensalze unlöslich ist.

III. Die wahrscheinliche Constitution der Nitrososulfide.

Die Erfahrungen, welche bezüglich der eben abgehandelten Verbindungen vorliegen, berechtigen zu dem Schlusse, dass diese Körper Stickoxyd enthalten, also Nitrososulfide sein müssen. Auch die Resultate der Analysen gestatten es nicht, dass man diese Verbindungen als Nitrite oder Nitrokörper auffasse.

Eben so wenig kann man in ihnen Ammoniakderivate annehmen, da aus diesen beim Erwärmen mit Laugen Ammoniak frei gemacht werden müsste.

Dagegen muss angenommen werden, dass das Kalium und die dasselbe ersetzenden Metalle an Schwefel und nicht an Stickoxyd gebunden sind; darüber kann nach dem Verhalten des Aethylnitrososulfids II kein Zweifel obwalten, zumal das Stickoxydäthyl eine so ausserordentlich heftig explodirende Verbindung ist.

Es empfiehlt sich in den Nitrososulfiden den näheren Bestandtheil $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}$ in Verbindung mit Ferronitrosid, $\text{Fe}(\text{NO})_2$, und Schwefelalkali anzunehmen; die Constitution der Kaliumverbindungen beider Reihen lässt sich auf Grund dieser Annahmen durch folgende Formeln ausdrücken:

Erste Reihe	Zweite Reihe
$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}, \text{FeS}, \text{K}_2\text{S}$	$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}, \text{Fe}(\text{NO})_2, \text{K}_2\text{S}$
$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}, \text{Fe}(\text{NO})_2$	
$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}, \text{Fe}(\text{NO})_2$	
$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}, \text{Fe}(\text{NO})_2$	

Die empirischen Formeln sind dann:

Für die erste Reihe	Für die zweite Reihe
Kaliumsalz, $\text{Fe}_3(\text{NO})_{14}\text{S}_6\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2\text{K}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
Natriumsalz, $\text{Fe}_3(\text{NO})_{14}\text{S}_6\text{Na}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2\text{Na}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
Ammonsalz, $\text{Fe}_3(\text{NO})_{14}\text{S}_6(\text{NH}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	—
Thalliumsalz, $\text{Fe}_3(\text{NO})_{14}\text{S}_6\text{Th}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	—
Aethylsalz, —	$\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

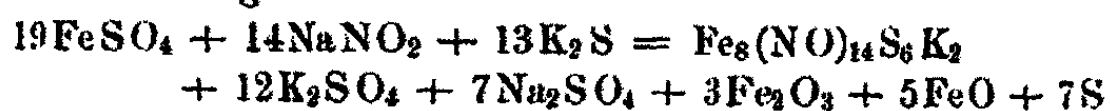
Man kann die Zusammensetzung dieser Körper auch in der Valenzlehre entlehnten Bildern ausdrücken; aber für complicirtere zumal anorganische Verbindungen empfehlen sich solche, wenn auch dem

Auge noch so gefällig gemachte Figuren schon darum nicht, weil sie die Uebersicht erschweren und überdies, was schwer ins Gewicht fällt, unserem Gedächtniss eine entschieden unvollkommenere Unterstützung leisten.

Die beschriebenen Reaktionen der beiden Körperklassen lassen sich aus den oben angenommenen rationellen Formel leicht begreifen, ja voraussehen, und man kann sie alle durch einfache Gleichungen ausdrücken.

So lässt sich die Bildung des Kaliumsalzes I erklären, wenn man annimmt, dass zunächst Schwefeleisen und Ferronitrit entsteht; dass die bei der Zersetzung des letzteren frei gemachte, salpetrige Säure aus dem Schwefeleisen, FeS , Schwefel frei macht und zur Bildung von Eisenesquisulfid, FeS_2 , FeS , Anlass giebt, dessen Schwefel jedoch durch das bei der Reduktion der salpetrigen Säure sich entwickelnde Stickoxyd zum grössten Theile verdrängt wird.

Die Gleichung:



hat diese Betrachtungsweise zur Grundlage.

159 g krystallisirten Eisenvitriols, 30 g salpetrigsauren Natriums und 44 g in Schwefelkalium umgewandelten Aetzkalis müssten nach dieser Gleichung 35.3 g Nitrososulfid liefern; in der That erhält man 30 g reines Salz.

Der Uebergang des Kaliumsalzes I in die Verbindung II lässt sich durch die Gleichung

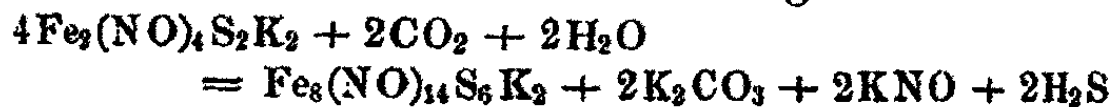


versinnlichen.

Das aus FeS und $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}$ durch die Wirkung des Alkalis sich bildende Eisenoxydul reducirt wahrscheinlich das gleichzeitig frei werdende Stickoxyd zu Stickoxydul, ähnlich wie der aus dem Stickoxydkalium (untersalpetrigsaurem Kalium) bei der Behandlung mit Säuren muthmaasslich entstehende Stickoxydwasserstoff secundär sofort zu Stickoxydul und Wasser zerfällt, während sich das Stickoxydsilber beim Erhitzen in Silber und Stickoxyd spaltet.

Das in den Nitrososulfiden vorausgesetzte Ferronitrosid $\text{Fe}(\text{NO})_2$ liefert bei den meisten Zersetzungen nur darum kein Stickoxydul, weil dieses durch die zahlreichen nascenten reducirenden Spaltungsprodukte namentlich bei höherer Temperatur weiter zu Stickstoff desoxydirt wird.

Die durch Kohlendioxyd beschleunigte Umwandlung des Salzes II in das Nitrososulfid I erhält durch die Gleichung



ihre Erklärung.

Das Stickoxydkalium wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und man begreift, dass man beim Versuche, den Stickstoff in den Nitrososulfiden der zweiten Reihe direkt zu bestimmen, einen grossen Verlust erleiden muss, da in der langen Zeit, während welcher man behufs Verdrängung der Luft Kohlendioxyd durch das mit der Substanz und mit Bleichromat gefüllte Rohr durchleitet, ein grosser Theil des Salzes II in Salz I umgewandelt werden muss.

IV. Die Constitution der Nitroprusside.

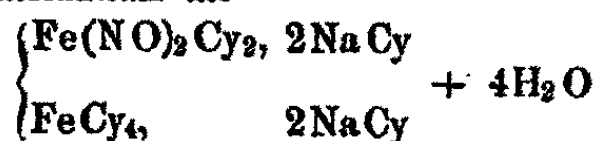
Die betrachteten Verbindungen bieten ein besonderes Interesse dar, weil sie in naher Beziehung zu den Nitroprussiden stehen, welche ja seit langem als Nitrosocyanide aufgefasst werden.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Nitroprussidnatrium war auf bekannte Weise aus gelbem Blutlaugensalze mittelst Salpetersäure dargestellt und bei Lichtabschluss öfters umkrystallisirt. Durch die nachstehende Analyse wurde die alte, von Gerhardt vorgeschlagene Formel $\text{Fe}(\text{NO})\text{Cy}_3\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ bestätigt gefunden.

0.6243 g Salz lieferten 0.1684 g Eisenoxyd entsprechend 18.88 pCt. Eisen und 0.2983 g Natriumsulfat entsprechend 15.49 pCt. Natrium, 0.4808 g gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0.3517 g Kohlendioxyd entsprechend 19.95 pCt. Kohlenstoff und 0.0597 g Wasser entsprechend 12.41 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Fe	18.79	18.88 pCt.
C	20.12	19.95 »
N	28.25	— »
Na	15.46	15.49 »
H ₂ O	12.07	12.41 »

Man kann in den Nitrosocyaniden die Verbindung $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cy}_2$ analog der in den Nitrososulfiden vorausgesetzten $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}$ annehmen und kann das Natriumsalz als



auffassen.

Schon Playfair¹⁾ und nach ihm Städeler²⁾ haben eine dieser Ansicht ähnliche Vermuthung ausgesprochen.

Das Verhalten der Nitroprusside passt sich dieser Anschauung auf das befriedigendste an.

Beim vorsichtigen Erhitzen in einer Kohlendioxydatmosphäre im geschlossenen Rohr spalten sich die Nitroprusside in Ferrocyanmetall, Berlinerblau, Cyan und Stickoxyd.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 74, 340; 1850.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 151, 24; 1869.

Mit Natronkalk erhitzt entwickeln sie Ammoniak.

Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von Nitroprussidnatrium entweicht Blausäure, Schwefel, Berlinergrün (FeCy_4 , FeCy_2 , FeCy_2) und Berlinerblau scheiden sich aus, und wenn man die dunkelgrüne Flüssigkeit aufkocht und vom Schwefel abfiltrirt, krystallisirt aus dem Filtrate das Natriumeisennitrososulfid der ersten Reihe heraus.

Umgekehrt werden die Nitrososulfide schon in der Kälte durch Cyanquecksilber in Nitrosocyanide übergeführt; beim Erwärmen entweicht Cyanammonium.

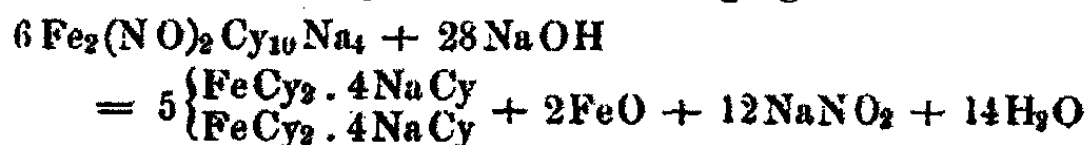
Die charakteristischste Zersetzung der Nitroprusside ist bekanntlich die durch Laugen; sie werden durch dieselben beim Erwärmen ohne Gasentwicklung in Eisenoxyd, gelbes Blutlaugensalz und salpetrigsaures Alkali umgewandelt.

Die Lösung wird anfangs braunschwarz und enthält in den oberen Schichten rothes Blutlaugensalz; dann scheidet sich, indem die braunschwarze Farbe verschwindet, Eisenoxydul ab, welches rasch in Eisenoxyd, beim längeren Digeriren in rothes, krystallinisches übergeht, worauf die Flüssigkeit die gelbe Farbe einer Ferrocyanatlösung zeigt.

Aus der oben angenommenen, rationellen Formel für die Nitroprusside lässt sich dieses Verhalten leicht erklären; denn dann ist es sehr wahrscheinlich, dass der Bestandtheil $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cy}_2$ sich zunächst in FeCy_2 und 2NO spaltet, ähnlich wie die Verbindung $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}$ leicht zu FeS und 2NO zerfällt. Das Eisencyanür aber muss sich mit dem aus der Componente $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cy}_2$, 2NaCy gleichzeitig sich abspaltenden Cyannatrium bei Gegenwart von Natronlauge zu Ferrocyanatlösung und Eisenoxydul umsetzen, während die zweite Componente FeCy_4 , 2NaCy in alkalischer Lösung das Stickoxyd zu salpetriger Säure oxydiren muss.

Das salpetrigsaure Natrium ist frei von Stickoxydnatrium, wie man leicht nachweisen kann, wenn man das stark verdünnte Filtrat vom Eisenoxyd mit Chlorbaryum fällt; der Niederschlag enthält Aetzbaryt und Baryumcarbonat, aber kein Stickoxydbaryum.

Darnach lassen sich die bei der Zersetzung des Natriumnitrosocyanids durch Natronlauge stattfindenden Vorgänge durch die Gleichung



ausdrücken.

Weith hat darauf hingewiesen, dass bei dieser Zersetzung $\frac{5}{6}$ des im Nitroprussidnatrium enthaltenen Eisens als Ferrocyanalsalz und $\frac{1}{6}$ als Eisenoxyd ausgeschieden werden.

Die obige Gleichung setzt 4.47 pCt. Eisenoxyd voraus, entsprechend 3.13 pCt. Eisen. Weith¹⁾, welcher für das Nitroprussidnatrium die unwahrscheinliche Formel $(\text{FeCy}_6)_3$, $\text{FeNa}_{12}(\text{NO})_3$ annahm, fand 3.14—3.60 pCt. Eisen, während mein Versuch ebenfalls 3.18 pCt. ergab.

0.7522 g Nitroprussidnatrium lieferten nämlich nach der Zersetzung durch reine Kalilauge 0.0342 g Eisenoxyd entsprechend 4.54 pCt. Eisenoxyd und 3.18 pCt. Eisen.

Städeler²⁾ bestürmte die Menge des salpetrigsauren Alkalis, welche das mit Cyankalium und Natronlauge erwärmte Nitroprussid-salz liefert und berechnete aus derselben den Gehalt an Stickoxyd im Nitroprussidnatrium zu 10.11 pCt.; diese Zahl ist mit der Gerhardt-Städeler'schen, von mir verdoppelten Formel, welche 10.07 pCt. Stickoxyd voraussetzt, im Einklange.

Die Bildung des Nitrosocyanids aus gelbem Blutlaugensalz, welche wie Playfair nachgewiesen hatte³⁾, unter Entbindung von Cyan vor sich geht, erkläre ich mir in Uebereinstimmung mit Städeler in der Weise, dass ich annehme, die Salpetersäure wandle die Ferrocyan-

wasserstoffsäure $\{\text{FeCy}_2 \cdot 4\text{HCy}\}$ zunächst in die sogenannte Ferri-cyanwasserstoffsäure $\{\text{FeCy}_4 \cdot 2\text{HCy}\}$ und darauf in $\{\text{FeCy}_4 \cdot 2\text{HCy}\}$ um, aus welcher für sich nicht bestehende Verbindung durch das Reduktionsprodukt der Salpetersäure, das Stickoxyd, zwei Cyan verdrängt werden, so dass die beständige Verbindung $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cy}_2 \cdot 2\text{HCy}\}$ die Nitroprussidwasserstoffsäure entsteht.

In gleicher Weise treibt bei Bildung der Nitrososulfide das Stickoxyd aus dem Bisulfid des Eisens ein Atom Schwefel heraus, die Verbindung $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}$ liefernd, welche erst nach Vereinigung mit Ferronitrosid und Schwefelalkali ihre Beständigkeit erhält.

	Ferri-ferrocyan-			
	natrium, Ferri-	Das eigentliche,	Nitroprussidnatrium	
Ferrocyan-natrium	cyannatrium	unbekannte Ferri-	oder Nitrosoferri-	
	schlechtweg ge-	cyannatrium	cyannatrium	
	nannt			
$\{\text{FeCy}_2, 4\text{NaCy}\}$	$\{\text{FeCy}_4, 2\text{NaCy}\}$	$\{\text{FeCy}_4, 2\text{NaCy}\}$	$\{\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cy}_2, 2\text{NaCy}\}$	
$\{\text{FeCy}_2, 4\text{NaCy}\}$	$\{\text{FeCy}_2, 4\text{NaCy}\}$	$\{\text{FeCy}_4, 2\text{NaCy}\}$	$\{\text{FeCy}_4, 2\text{NaCy}\}$	

Ich will nur noch bemerken, dass diese für die Blutlaugensalze angenommenen Formeln in einfacher und ungezwungener Weise auch die bekannt gewordenen Isomerieen erklären.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, September 1882.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 320; 1868.

²⁾ A. a. O. 18.

³⁾ A. a. O. 320.

Referate.

Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

Ueber den Einfluss der Masse auf chemische Umsetzungen von James Morris (*Ann.* 213, 253—284). Verfasser hat in einer grossen Zahl von Versuchen zu verdünnten Lösungen eines Gemisches von Kaliumcarbonat und Kaliumchromat, ferner von Kaliumcarbonat und Kaliumsulfat, wobei die Menge des Carbonats zwischen weiten Grenzen wechselte, unzureichende Quantitäten von Chlorbaryum theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils bei Kochhitze hinzugefügt, im Niederschlag die Quantität von Baryumcarbonat bestimmt und daraus das in der Lösung gebliebene Verhältniss zwischen Carbonat und Chromat, beziehungsweise Sulfat berechnet. Dabei ergab sich, dass das Verhältniss des angewendeten Kaliumcarbonats zum anderen Kaliumsalz derart die Zusammensetzung des Niederschlags beeinflusst, dass das Verhältniss der überschüssigen Salze im Filtrat durch fast constante Zahlen sich ausdrücken lässt, wie Guldberg und Waage bereits früher durch ihre in ganz anderer Art ausgeführten Versuche dargethan haben. So stellte sich das Verhältniss zwischen Kaliumcarbonat und Kaliumchromat in der vom Niederschlag filtrirten Lösung ohngefähr wie 10:1, zwischen Kaliumcarbonat und Kaliumsulfat etwa wie 3.5:1.

Pinner.

Ueber die Abscheidung des Galliums hat Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 95, 410 und 503) seine Untersuchungen fortgesetzt und bespricht jetzt die Trennung des Galliums vom Indium (durch Fällung des Indiums durch Kalilauge), vom Cadmium (durch anhaltendes Kochen nach Uebersättigung mit Ammoniak), vom Uran (durch Kupferhydrat) und vom Blei (ebenfalls durch Kupferhydrat). Verfasser führt übrigens bei jeder Trennung mehrere Methoden an und beschreibt genau das Verfahren, um exakte Resultate zu erzielen.

Pinner.

Untersuchungen über das Uran von Clemens Zimmermann (*Ann.* 213, 285—329). Den vom Verfasser in *den Berichten* (XIV, 440 und 779) bereits publicirten Thatsachen ist aus der vorliegenden, ausführlichen, ersten Abhandlung Folgendes hinzuzufügen:

In schwefelsaurer Lösung werden Uranylsalze durch Zink zu Urano-
salzen reducirt, die Suboxydulverbindungen Guyards existiren nicht.
Durch Zink und Chlorwasserstoffsäure werden Uranverbindungen zu
dem sehr unbeständigen, von Peligot zuerst dargestellten Uransub-
chlorür, U_2Cl_6 , reducirt. Durch Kaliumbleichromat werden Uransalze
ebenso rasch und vollständig oxydirt, wie durch Kaliumpermanganat,
so dass sich darauf eine maassanalytische Methode gründen lässt. Uran-
salze und Uransubchlorür zeichnen sich durch charakteristische Ab-
sorptionsspectren aus, welche Verfasser genau beschreibt und in einer
Tafel darstellt. Zugleich hat Verfasser die Absorptionsspectren des
Chromchlorürs, $CrCl_3$, untersucht und in einer Tafel wiedergegeben.

Pinner.

Mittheilung über schwarzen Phosphor von P. Thenard
(*Compt. rend.* 95, 409). Gewöhnlich betrachtet man die schwarze
Modification des Phosphors als durch Spuren metallischer Verunreini-
gungen entstanden. Verfasser hat jedoch zufällig beim Schmelzen
einer grösseren Menge Phosphors eine Stange erhalten, die beim Er-
starren durch die ganze Masse plötzlich schwarz wurde, während die
anderen Stangen die gewöhnliche Farbe des Phosphors zeigten. Ver-
fasser will deshalb versuchen, ob auf 10^0 abgekühlter und im Zustande
der Ueberschmelzung befindlicher Phosphor in Berührung mit schwar-
zem Phosphor zu dieser Modification erstarrt.

Pinner.

Ueber salpetersaures Zinn von Rudolph Weber (*Journ. für
prakt. Chem.* (2) 26, 121—131). In der königlichen Pulverfabrik zu
Spandau war mehrmals nach einander der feuchte Pulversatz beim
Mischen und Verdichten auf dem Läuferwerke entflammt, und man hat
dabei beobachtet, dass das Zinnbleiloth der an den Walzen angebrachten
bronzenen Abstreicher stark angegriffen war. Verfasser, mit der Unter-
suchung der Vorgänge beauftragt, constatirte zunächst, dass feuchter
Salpeter auf Zinn nicht einwirke. Zum genaueren Studium der schon
von Proust beobachteten Bildung des salpetersauren Zinnoxiduls
wurden gewogene, feine Schabsei von reinem Zinn und (bleihaltigem)
Stanniol in Salpetersäure verschiedener Concentration eingetragen mit
der Vorsicht, dass die Lösung ohne Gasentbindung erfolgte, und die
Löseschälchen mit Wasser oder Kältemischung gekühlt. Das gebildete
Oxydul wurde titirt. Die Versuche haben gezeigt, dass bei Einwir-
kung selbst starker Säure und auch bei nur mässiger Kühlung etwa
die Hälfte des Zinns als Oxydul gelöst werde. Die Darstellung des
reinen, salpetersauren Oxyduls gelang durch Eintragen von frisch-
bereitetem, oxydfreiem, braunem Oxydul in Säure vom specifischen
Gewicht 1.20 und Kühlung mit Eiswasser. Die Sättigung tritt ein,
wenn $1 SnO$ auf $1 N_2O_5$ wirkt. Beim Abkühlen auf -20^0 schieden
sich reichliche Mengen von wasserklaren, dem Kaliumchlorat ähn-

lichen Blättchen ab, welche aus der Flüssigkeit genommen leicht schmelzen. Für dieselben wurde die Formel $\text{SnN}_2\text{O}_6 + 20\text{H}_2\text{O}$ ermittelt. Ausser diesem Salze existirt noch ein schwer lösliches, leicht krystallisirendes, basisches Salz. Es entsteht, wenn ein Ueberschuss des braunen Oxyduls mit der Lösung des neutralen Salzes in längerer Berührung bleibt; in reinem Zustande wird es als feiner, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn zur frischbereiteten Lösung des neutralen Salzes eine zur gänzlichen Fällung ungenügende Menge von kohlensaurem Natron unter Umrühren zugesetzt wird. Trocken stellt es ein schneeweisses Pulver, unter dem Mikroskop rechtwinklige Prismen mit Endflächen dar. Durch Wasser wird es theilweise zersetzt; beim Erhitzen auf 100° , sowie durch Reibung und Stoss detonirt es. Es ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung $2\text{SnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$. Dieses basische Salz entsteht auch, wenn Salpetersäure von 1.20 auf überschüssiges, metallisches Zinn oder zinnreiche Bleilegirungen wirkt; ferner durch Einwirkung des Zinns auf Metallnitate, deren Radikal durch Zinn gefällt wird. Um die Bildung der in der Pulverfabrik beobachteten, gefährvollen Substanz zu erklären, wurde ein Stanniolblatt mit einer dünnen Schicht einer feuchten Mischung von Salpeter und Schwefel umgeben, ein dünnes Kupferblech aufgelegt und mit derselben Mischung bestreut und das Ganze in einem Gefässe mit Glasplatte bedeckt sich selbst überlassen. Das Kupfer schwärzte sich und das Stanniol verwandelte sich in eine graue, zerreibliche, leicht entzündliche, unter Fünkensprühen abbrennende Masse. Der Vorgang erklärt sich folgendermaassen: Es entsteht zuerst Schwefelkupfer, welches sich zu Kupfersulfat oxydirt; dieses setzt sich mit Hilfe der Feuchtigkeit mit dem Kalisalpeter um, und das Kupfernitrat verwandelt das Zinn des Zinnlothes in das basische Zinnoxidulsalz. Bisher ist nicht beobachtet worden, dass auch die zinnhaltigen Bronzen in den Pulverfabriken gefährlich werden; wohl wegen des geringen Zinngehaltes im Ver-
gleiche zu dem Zinnlothe.

Schertel.

Ueber die Nichtexistenz der Pentathionsäure von W. Spring (*Ann.* 213, 329—364). In dieser fast durchaus polemisch gehaltenen Abhandlung sucht Spring seine Ansicht von der Nichtexistenz der Pentathionsäure zu erweisen, indem er namentlich zu begründen sucht, dass die Wackenroder'sche Flüssigkeit lediglich eine Auflösung von Schwefel in Tetrathionsäurelösung in wechselndem Mengenverhältniss ist, so dass man sie auch durch Lösen von Schwefel in Tetrathionsäure darstellen kann.

Pinner

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde von Karl Garzarolli-Thurnlackh (*Ann.* 218, 369—380, vergl. *diese Berichte* XIV, 2759). Setzt man zu 1 Molekül Zinkäthyl 1 Molekül Butylchloral, so entweicht Aethylen, welches als Bromid nachgewiesen wurde, und es entsteht eine weisse, krystallinische, in Aether sehr leicht lösliche Masse, welche, durch Wasser zersetzt, ein nach kurzer Zeit erstarrendes Oel abscheidet. Die aus Aether umkrystallisirte Substanz ist Trichlorbutylalkohol, $C_4H_7Cl_3O$. Derselbe erweicht bei 56° , schmilzt bei 61.5° , kann in kleiner Menge bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden, destillirt unter 45 mm Druck bei 120° und ist leicht in Alkohol und Aether, wenig in heissem Wasser löslich. In schwach erwärmter Schwefelsäure löst er sich auf, bei stärkerem Erhitzen damit zersetzt er sich unter Verkohlungen und Entwicklung von Salzsäure und schwefliger Säure. Phosphortrichlorid wirkt auf den Alkohol nur wenig, rauchende Bromwasserstoffsäure bis 110° nicht ein; in höherer Temperatur findet tiefere Zersetzung statt. Mit Phosphorpentachlorid erwärmt liefert der Alkohol das Trichlorbutylchlorid, $C_4H_6Cl_4$, ein farbloses, unter 10 mm Druck bei 85° siedendes Oel. Mit Acetylchlorid liefert der Alkohol beim Erwärmen (schliesslich im geschlossenen Rohr auf 110°) Trichlorbutylacetat, $C_4H_6Cl_3 \cdot C_2H_3O_2$, welches bei 217.5° (Bar. = 730 mm) siedet und das specifische Gewicht 1.3440 bei 25.5° besitzt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht der Alkohol in Trichlorbuttersäure über. Durch Zink (man verwendet am besten Zinkstaub) wird der Alkohol zu Monochlorcrotylalkohol, C_4H_7ClO , reducirt. Derselbe ist ein farbloses, bei 158° siedendes Oel vom specifischen Gewicht 1.1312 (bei 15°) erstarrt in einer Kältemischung von Eis und Chlorealcium, erinnert in seinem Geruch an Allylverbindungen und vereinigt sich mit Brom zu einem sehr leicht unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzlichen Produkt $C_4H_7ClBr_2O$. Die direkte Oxydation des Chlorcrotylalkohols gelingt nicht, wohl aber kann man leicht das Bromadditionsprodukt oxydiren und die entstandene Säure durch Zink wieder entbromen. Man erhält alsdann die bei 97° schmelzende Chlorcrotonsäure.

Pinner.

Ueber die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd von Alfred Waage (*Monatsh. für Chem.* 8, 693). Leitet man Ammoniakgas unter starker Abkühlung in eine ätherische Lösung von Propionaldehyd, so entsteht in sehr geringer Menge ein weisser, flockiger Niederschlag, der anscheinend die Ammoniakverbindung des Aldehyds $C_3H_6O \cdot NH_3$ ist. Lässt man aber die Temperatur bis gegen 0° steigen, so scheidet sich die Flüssigkeit in

zwei Schichten, von denen die untere hauptsächlich aus Wasser besteht, die obere die ätherische Lösung eines basischen Oels ist, das ursprünglich farblos ist, sich allmählich grünlichgelb färbt und widerlichen Geruch besitzt. Das Oel ist ein Gemenge verschiedener Stoffe, verliert beim Stehen Ammoniak, liefert mit Säuren Ammoniumsalze, Propionaldehyd und dessen Condensationsprodukt $C_6H_{10}O$ und lässt beim längeren Stehen an der Luft in Folge von Kohlensäureanziehung, schneller in einer Kohlensäureatmosphäre farblose, bei 74° schmelzende, nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether leicht lösliche Tafeln von der Zusammensetzung $C_{15}H_{29}N_3$ abscheiden. Erhitzt man das Oel in geschlossenem Rohr mehrere Tage auf 200° , so entsteht Wasser, Ammoniak und eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche bei der Destillation zunächst stickstofffreie Produkte, darunter $C_6H_{10}O$, später basische Körper liefert, die durch Lösen in Salzsäure, Ausfällen mit Kali und Rektifikation als Hauptbestandtheil ein bei $193-195^\circ$ siedendes Oel gaben, aus dessen Platinsalz die Formel $C_9H_{13}N$ oder $C_9H_{15}N$ berechnet werden konnte.

Pinner.

Ueber die Azyline, eine homologe Reihe stickstoffhaltiger Basen von E. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. für Chem.* 3, 705—713) ist inzwischen von den Verfassern in den Berichten mitgetheilt worden.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Chloroform auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid von Max Hönig und Franz Berger (*Monatsh. für Chem.* 3, 668—672). Erwärmt man ein Gemenge von Naphtalin (50 g) und Chloroform (20 cem) bis zum Schmelzen des ersteren und trägt in kleinen Portionen Chloraluminium ein, so wird die Masse allmählich schwarz und zähe und entwickelt schliesslich nur noch wenig Salzsäure. Versetzt man nun das Reaktionsprodukt mit kochendem Wasser, löst die abgeschiedene pechartige Substanz in Benzol und destillirt diese Lösung zunächst unter gewöhnlichem Druck bis 230° , um ausser dem Benzol unangegriffenes Naphtalin zu verjagen, dann im luftverdünnten Raum, so geht weit oberhalb 360° ein dunkelgefärbtes Oel über (35—45 pCt. vom angewandten Naphtalin), während in beträchtlicher Menge (ca. 40 pCt.) eine poröse Kohle zurückbleibt. Das Oel scheidet, wenn es in heissem Essigäther gelöst und die Lösung genügend concentrirt worden ist, in der Kälte langsam eine krystallinische Masse aus, die mit wenig Essigäther gewaschen, zunächst aus heissem Alkohol, dann wiederholt aus heissem Essigäther umkrystallisirt, weisse, glänzende, bei 190° schmelzende Blättchen bildet, sehr leicht in Aceton, Benzol, Chloroform, Xylol, in der Wärme auch in Aether, Essigäther und Amylalkohol, schwer in Holzgeist, Weingeist und Eisessig sich löst und die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}$ oder wahrscheinlicher $(C_{14}H_{10})_3$ besitzt. Der Körper zeigt grosse

Ähnlichkeit mit dem von Zeidler im Rohanthracen aufgefundenen Syanthren (*Ann.* 191, 298). Neben dieser Verbindung befanden sich noch im Rohdestillate in kleiner Menge zwei noch nicht rein dargestellte krystallisirende Substanzen, von denen die eine bei ca. 215°, die andere bei 170—175° schmilzt, während der grössere Theil ein zähes, braunes Oel bleibt.

Pinner.

Ueber Diisobutylhydrochinon und einige Derivate desselben von Stanislaus Schubert (*Monatsh. für Chem.* 3, 680—687). Durch Erhitzen von Hydrochinon mit 2 Molekülen isobutylschwefelsaurem Kali und 2 Molekülen Kalihydrat auf 150°, Eingiessen des Röhreninhalts in verdünnte Schwefelsäure und Destillation mit Wasser erhält man das mit Wasserdämpfen übergehende Diisobutylhydrochinon, während im Rückstand Monisobutylhydrochinon und unverändertes Hydrochinon zurückbleiben. Das Diisobutylhydrochinon scheidet sich aus dem Destillat in farblosen, auf Wasser aufschwimmenden Blättern aus, die so gut wie unlöslich sind in Wasser, ziemlich löslich in Benzol und Petroleumäther, sehr leicht löslich in heissem Eisessig, in Alkohol und Aether leicht schmelzen und bei ca. 262° sieden. Durch Einleiten von Chlor in die eisessigsäure Lösung des Aethers und Verdunstenlassen der Lösung erhält man zunächst Dichlordiisobutylhydrochinon, $C_8H_{12}Cl_2(O C_4H_9)_2$, in farblosen, glänzenden, rhombischen Blättchen, die wenig in kaltem, leichter in heissem Eisessig, in Alkohol und in Aether sich lösen. Bei fortgesetztem Einleiten von Chlor in die eisessigsäure Lösung scheiden sich schliesslich gelbe Blättchen von Chloranil aus. Unterbricht man aber die Operation, ehe diese Ausscheidung beginnt, so krystallisirt beim Verdunsten des Eisessigs Tetrachlordiisobutylhydrochinon in farblosen, seiden-glänzenden, in Eisessig leicht löslichen, verfilzten Nadeln. Auf Zusatz von Brom zur eisessigsäuren Lösung des Aethers entsteht in vorwiegender Menge Bromanil, daneben Dibromdiisobutylhydrochinon, das durch Auflösen in Petroleumäther isolirt, aus Eisessig in farblosen, quadratischen Blättchen krystallisirt. Gewöhnliche Salpetersäure verwandelt das Diisobutylhydrochinon in essigsaurer Lösung in ein in gelben rhombischen Blättchen sich ausscheidendes Nitroprodukt, dem Stickstoffgehalt nach ein Gemenge von Di- und Trinitrodiisobutylhydrochinon, während rauchende Salpetersäure das Tetranitroderivat, eine in isabellgelben Nadeln krystallisirende, in Alkohol, Aether und heissem Eisessig leicht lösliche Verbindung, erzeugt.

Pinner.

Ueber γ -Oxybuttersäure von Joseph Frühling (*Monatsh. für Chem.* 3, 696—704). Durch Ueberführen des Trimethylenglycols in das Bromhydrin, Umwandeln dieser Verbindung in das Cyanhydrin und Verseifen des letzteren hat Verfasser die von Saytzeff (*Ann.* 171, 258) aus dem Succinylchlorid dargestellte, aber nicht in reinem Zu-

stande gewonnene γ -Oxybuttersäure erhalten. Beim Erhitzen von Trimethylenglycol mit starker Bromwasserstoffsäure entsteht neben Bromhydrin Trimethylenbromid. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser verdünnt, vom abgeschiedenen Trimetylenbromid getrennt, mit Soda neutralisirt, wodurch ein Theil des Bromhydrins sich abscheidet, mit Aether ausgeschüttelt und zur Entfernung von etwas Glycol mit Wasser gewaschen. Es ist eine farblose, unter 185 mm Druck bei $98-112^{\circ}$ siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.5374 bei 20° . Das mittelst Cyankalium aus dem Bromhydrin dargestellte Cyanhydrin konnte nicht in ganz reinem Zustande gewonnen werden, weil es sich bei der Destillation selbst im verdünnten Raum theilweise zersetzt. Die Verseifung des Cyanhydrins geschieht am besten durch Kalilauge. Beim Erhitzen desselben mit starker Salzsäure entsteht anscheinend γ -Chlorbuttersäure. Da weder die Oxybuttersäure noch irgend ein Salz derselben zur Krystallisation gebracht werden konnte, wurde die Säure nach der neueren Angabe von Saytzeff durch Destillation in ihr Lacton übergeführt, welches in Uebereinstimmung mit Saytzeff als ein bei $202-203^{\circ}$ siedendes Oel vom specifischen Gewicht 1.1302 bei 20° gefunden wurde und leicht wieder in Oxybuttersäure zurückverwandelt werden konnte. Schliesslich fand auch Verfasser, dass das Kaliumsalz der Säure krystallisirt erhalten werden kann, wenn es bei 120° getrocknet und dann in wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst wird. Pinner.

Ueber die Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf Orcin und Gallussäure von L. Barth und J. Schreder (*Monatsh. für Chem.* 3, 645—650). Beim Verschmelzen von Orcin mit 6 Theilen Aetznatron tritt nach einiger Zeit heftiges Schäumen ein, so dass die Flamme zeitweilig entfernt werden muss. Nach und nach wird der Schaum dichter, und unterbricht man jetzt die Operation, trägt die Schmelze in verdünnte Schwefelsäure ein und zieht das Filtrat mit Aether aus. so erhält man beim Verdunsten der ätherischen Lösung einen grösstentheils krystallisirenden Rückstand, der beim Anrühren mit wenig Wasser eine geringe Menge ungelöst lässt. Dieser ungelöste Theil krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadelbüscheln, die $C_{12}H_{12}O_4$ zusammengesetzt, wahrscheinlich Tetraoxydiphenylmethan. $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$, sind, und bei 260° ohne zu schmelzen, dunkelbraun werden. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle scheidet sich beim Verdunsten Phloroglucin aus. Der in der kleinen Menge kalten Wassers gelöste Theil wurde nach dem Verdünnen der Lösung mit Bleizucker gefällt, wodurch Brenzcatechin niedergeschlagen wurde, während aus dem Filtrat durch ammoniakalisches Bleiacetat Resorcin abgeschieden wurde. Die Entstehung von Brenzcatechin wird secundären Umlagerungsprocessen zugeschrieben. — Gallussäure liefert beim Schmelzen mit Natron 3—4 pCt. Pyrogallussäure, etwas

Phloroglucin (0.6—0.8 pCt.) und sehr geringe Mengen von Hexaoxydiphenyl. In beiden Fällen, namentlich aber bei der Gallussäure, wird die weit überwiegende Menge der Substanz vollständig zerstört. — Brenzcatechin wird schwierig von schmelzendem Natron angegriffen und dann langsam vollständig verbrannt; Hydrochinon, welches ebenfalls nur schwierig angegriffen wird, liefert unter anderen Produkten einen farblosen krystallinischen, beim Liegen rasch blau, schliesslich schwarz werdenden Körper und eine zweite sehr luftempfindliche, kaum krystallisierende Substanz, die beide noch nicht näher untersucht worden sind.

Pinner.

Ueber Verbindungen des Vanillins mit Pyrogallol und Phloroglucin von C. Etti (*Monatssch. für Chem.* 3, 637—644). Auf Zusatz concentrirter Salzsäure (50 ccm) zu einer weingeistigen (20 ccm) Lösung von 1 Molekül Vanillin (1 g) und 2 Molekülen Pyrogallol (1.67 g), halbstündiges Stehen der Lösung und Hinzufügen von Wasser bis zur Trübung scheidet sich nach und nach in hellblauvioletten Kryställchen Pyrogallovanillein aus, $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_3(OH) \cdot (OCH_3) \cdot CH[C_6H_2(OH)_3]_2$, also eine durch Vereinigung von 2 Molekülen $C_6H_3(OH)_3$ und 1 Molekül des aldehydischen Vanillins $C_6H_3 \cdot OH \cdot OCH_3 \cdot CHO$ unter Abspaltung von Wasser entstandene Verbindung, welche aus Alkohol nach Zusatz von Wasser farblos krystallisiert und die erwähnte Färbung einer sehr geringen Spur Salzsäure verdankt. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich in hochgradigem Alkohol, verliert, wenn sie längere Zeit bei 100—110° getrocknet wird, $\frac{1}{2}H_2O$, so dass sie in das Anhydrid $C_{40}H_{34}O_{15}$ übergeht. Genau in derselben Weise entsteht aus Vanillin und Phloroglucin durch Salzsäure das Phloroglucinvanillein $C_{20}H_{18}O_8$, welches durch Spuren von Salzsäure feurigroth gefärbt wird und sich im Uebrigen wie die vorhergehende Verbindung verhält, nur dass sie schon über Schwefelsäure $\frac{1}{2}H_2O$ verliert und in $C_{40}H_{34}O_{15}$ übergeht. Resorcin giebt mit Vanillin und Salzsäure zusammengerieben eine schnell verschwindende blauviolette Färbung. Auf Zusatz von Wasser fällt ein farbloses, krystallinisches Pulver nieder.

Pinner.

Untersuchungen über das Erythrophleïn, den wirksamen Bestandtheil der Sassyrinde von E. Harnack und R. Zaborcki (*Archiv. f. exp. Path. und Pharm.* XV, 405). Das Erythrophleïn ist ein Alkaloid, welches beim Kochen mit Säuren und Alkalien in die stickstofffreie Erythrophleïnsäure und eine flüchtige Base, das Manconin, zerfällt. Es vereinigt in sich die Wirkungen des Digitalins und des Pikrotoxins. Die Erythrophleïnsäure besitzt keine hervorragenden Wirkungen; das Manconin wirkt ähnlich dem Nicotin und Pyridin (vergl. Harnack und Meyer d. *Archiv.* XII, 394.).

Schotten.

Ueber Quassin von A. Christensen (*Arch. Pharm.* 17, 481 bis 492) Zur Darstellung des Bitterstoffs der Quassa wurden 5 kg Holz mit Wasser zweimal ausgekocht, der Auszug auf 1½ Liter verdampft, filtrirt, mit Gerbsäure gefällt, der Niederschlag mit Bleicarbonat zersetzt, getrocknet, mit Weingeist ausgezogen und dieser Auszug verdampft, bis Krystalle entstanden. Aus Aetherweingeist, Wasser und endlich Spiritus wurde das Quassin umkrystallisirt. Als höchste Ausbente wurden 0.06 pCt. unreines Quassin erhalten. Es krystallisirt in rectangulären Blättchen, welche bei 205° unter schwachem Aufblähen schmelzen, in 1230 Theilen Wasser von 15° (nach anderen Versuchen in 735 Theilen) leicht in Alkalien, Chloroform und kochendem Weingeist, in 30 Theilen Weingeist von 15°, schwer in Aether und Petroleumäther sich lösen. Die specifische Drehung beträgt in Chloroformlösung $[\alpha]_D = + 37.8^\circ$. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{31}H_{42}O_9$. Es ist kein Glycosid. Mit Schwefelsäure von 3 pCt. 10 Stunden auf 125° erhitzt geht es in eine durch Wasser ausfällbare, aus Weingeist in Säulen krystallisirende Substanz über, welche bei 237° schmilzt und $C_{31}H_{38}O_9 + 4 H_2O$ zusammengesetzt ist. Dieselbe löst sich in Wasser sehr schwer, in 180 Theilen Weingeist von 15°, leicht in Alkalien, reducirt Silbernitrat und schmeckt sehr wenig bitter. Neben diesem krystallisirten Körper entsteht ein sehr bitteres Harz bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Quassin. — Durch Destillation von Quassiaholz mit Wasser wurde entgegen der Angabe von Bennefeldt kein ätherisches Oel, sondern etwas freie Fettsäure erhalten.

Mylius.

Notizen über Oleum folior. Cinnamoni Zeylanici von E. Schaefer (*Arch. Pharm.* 17, 492 — 498). Das Zimmtblätteröl wurde übereinstimmend mit Stenhouse als aus Eugenol und etwa 10 pCt. eines Kohlenwasserstoffes bestehend, erkannt. Benzoësäure konnte nicht gefunden werden.

Mylius.

Ueber die Kaffeesäure aus Cinchona Cuprea von G. Koerner (*Annali di Chimica* 1882, 321). Aus dem alkoholischen Extract der mit Aether erschöpften Rinde von Cinchona Cuprea wurde durch Natronlauge Kaffeesäure in Lösung gebracht, aus welcher sie nach dem Ansäuern mittelst Aethers ausgeschüttelt werden konnte.

Mylius.

Untersuchung des amerikanischen Storax von W. v. Miller (*Arch. Pharm.* 17, 646). Im amerikanischen Storax fanden sich Styrol mit Styrocamphen, Styracin, Zimmtsäurephenylpropylester und Storesin.

Mylius.

Ueber die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten von J. Habermann und M. Hönl (Monatsh. für Chem. 3, 651 — 667). Durch Kochen von reinem Traubenzucker mit Kupferoxydhydrat, wobei nur sehr langsam die Reduktion des Kupfer-

oxyds erfolgte, erhielten die Verfasser als Oxydationsprodukte neben Kohlensäure, Ameisensäure, Glycolsäure und ein Säuregemenge, dessen Trennung nicht gelang. Die Untersuchung wurde in der Weise ausgeführt, dass die vom Kupferoxydul heiss filtrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Kupfer befreit und dann destillirt wurde, so lange das Destillat sauer reagirte (im Destillat wurde lediglich Ameisensäure gefunden), dass ferner der Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, wodurch die Glycolsäure entfernt wurde, die wässerige Lösung mit kohlensaurem Kalk gesättigt, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol versetzt wurde. Dadurch entstand ein Niederschlag von amorphen Kalksalzen, deren Calciumgehalt zwischen 13.5—16 pCt. schwankte. Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn Traubenzucker bei Gegenwart von Bariumhydrat der Oxydation durch Kupferoxydhydrat unterworfen wurde, während bei Anwendung von Natronlauge in sehr geringer Menge auch Gluconsäure zu entstehen scheint. Leichter als Traubenzucker wird in neutraler Lösung der Fruchtzucker durch Kupferoxydhydrat oxydirt, während bei Rohrzucker die Oxydation anfangs sehr träge verläuft. Die Oxydationsprodukte sind übrigens in beiden Fällen und natürlich auch beim Invertzucker dieselben wie beim Traubenzucker. Dagegen haben sie weder Gummi noch Gummisäure, welche beide Stoffe Reichardt bei der Oxydation von Traubenzucker mit Kupferacetat in alkalischer Lösung erhalten zu haben angiebt (*Ann. Chem. Pharm.* 127, 297) bei irgend einer der vier Zuckerarten, die sie in Untersuchung gezogen haben, nachweisen können.

Pinner

Ueber das Vorkommen organischer Basen im käuflichen Amylalkohol von Ludwig Haitinger (*Monatsh. für Chem.* 3, 688 bis 692). Verfasser hat gefunden, dass die meisten Sorten käuflichen Amylalkohols geringe Mengen organischer Basen enthalten, dass der Gehalt an solchen Basen zwischen 0 und 0.1 pCt. schwankt, in der Regel 0.04 pCt. beträgt. Die Natur der Basen ist verschieden bei Amylalkoholen verschiedenen Ursprungs, in einem von Kahlbaum bezogenen reinen Amylalkohol konnte Verfasser aus 2 kg durch wiederholtes Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure u. s. w. mit Sicherheit Pyridin nachweisen.

Pinner.

Zur Kenntniss des Bienenwachses von E. Zatzek (*Monatsh. für Chem.* 3, 677—679). Verfasser hat gelbes Bienenwachs untersucht, um nachzuweisen, ob die Cerotinsäure von Brodie in der That, wie Schalfée in diesen Berichten (IX, 278 und 1688) angegeben hat, ein durch fractionirtes Füllen mit Bleizucker zu trennendes Gemenge verschiedener Fettsäuren sei. Er hat nur eine einzige Fällung untersucht, indem er das Kalisalz der Säure mit $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge Bleizucker versetzte, den Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegte und die

Säure aus Alkohol umkrystallisirte. Dieselbe zeigte jedoch genau die Zusammensetzung der Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$, schmolz bei 78.5° und besass alle Eigenschaften der von Brodie beschriebenen Säure, obwohl diese erste, schwerst lösliche Fällung gerade das Bleisalz der von Schalfceef angegebenen kohlenstoffreichsten Säure $C_{34}H_{68}O_2$ hätte enthalten müssen.

Plüner.

Physiologische Chemie.

Ueber den Nachweis des Quecksilbers in thierischen Substanzen von H. Paschkis (*Zeitschr. physiol. Chem.* 6, 495—503). Bei dem Nachweis des Quecksilbers nach der Ludwig'schen Methode ist Lehmann (*diese Berichte* XIV, 2847) der Schwierigkeit begegnet, dass das durch Zinkstaub ausgefüllte Quecksilber bei der Destillation in der von Ludwig angegebenen Weise nicht leicht frei von anderen Destillationsprodukten erhalten werden konnte, wodurch die Schärfe des Nachweises beeinträchtigt wurde. Verfasser hat in vielen Fällen 0.005 g bis 0.0002 g Quecksilber im Harn nach Ludwig's Verfahren und, nach Modifikationen desselben noch scharf nachweisen können und beobachtete, dass es besonders vortheilhaft ist, nach Ausfüllung des Quecksilbers durch den Zinkstaub den letzteren erst mit reinem, dann mit alkalihaltigem Wasser und mit Alkohol und Aether zu waschen. Durch möglichste Befreiung des amalgamhaltigen Zinkstaubes von organischen Materien wird das Gelingen des Quecksilbernachweises wesentlich erleichtert. Verfasser kommt entgegen den Erfahrungen von Lehmann zu dem Schlusse, dass die Ludwig'sche Methode des Quecksilbernachweises weder complicirt noch zeitraubend und mindestens ebenso empfindlich ist als ihre verschiedenen Modifikationen.

Baumann.

Ueber einen neuen krystallinischen, farbigen Harnbestandtheil (vorläufige Mittheilung) von Plösz (*Zeitschr. physiol. Chem.* 6, 504—507). Der Harn eines Patienten, welcher an Cystopyelitis mit chronischer parenchymatöser Nephritis litt, wurde beim Stehen an der Luft an der Oberfläche grünlich braun und nach längerer Zeit röthlich gefärbt; das Sediment enthielt einen roth violetten Farbstoff, welcher in Nadelbüscheln oder rhombischen Blättchen krystallisirte; derselbe ist in Chloroform oder Aether löslich; seine Lösung zeigt zwei deutlich erkennbare Absorptionsstreifen, von welchen der eine zwischen D und E, näher bei D, der zweite zwischen b und F, näher bei F, liegt. Durch Säuren und Alkalien wird der Farbstoff nicht verändert, er ist vielleicht identisch mit dem von Brieger (*diese Berichte* XIII, 2238) nach Skatoleinführung im Harn gefundenen Farbstoff. Derselbe

wurde auch in dem Harn eines anderen Kranken, welcher an chronischer Peritonitis mit bedeutendem Erguss in die Bauchhöhle litt, aufgefunden.

Baumann.

Zur Frage der Filtration von Eiweisslösungen durch thierische Membranen von J. W. Runeberg (*Zeitschr. physiol. Chem.* 6, 508—527). Verfasser hatte früher ermittelt (*Arch. d. Heilkunde* 18), dass die Durchlässigkeit thierischer Membranen (Därme vom Schaf und Kaninchen) für gelöstes Eiweiss bei höherem Drucke nach und nach abnimmt, dagegen bei niedrigem Drucke allmählich steigt, in Folge dessen nimmt der Albumingehalt des Filtrates bei Drucksteigerung ab, steigt dagegen bei Druckverminderung. Gottwald war bei Versuchen, bei welchen als Membran möglichst frische, menschliche Ureteren verwendet wurden, zu anderen zum Theil entgegengesetzten Resultaten gelangt (*diese Berichte* XIII, 2238). Verfasser stellte daher zahlreiche Versuche über die Eiweissfiltration durch menschliche Ureteren an, welche übereinstimmend ergaben, dass diese Membranen sich nicht anders als die Schafsdärme verhalten, welche einige Zeit in Alkohol gelegen hatten. Es bleibt indessen vorläufig noch dahingestellt, ob das Verhältniss, welches bei der Eiweissfiltration durch thierische Membranen ausserhalb des Organismus beobachtet wird, auch bei Filtrationsprocessen innerhalb des lebenden Organismus stattfindet, d. h. ob die lebende Membran bei der Eiweissfiltration sich ebenso verhält wie die todt.

Baumann.

Weitere Beiträge zur Vertheilung und Ausscheidung des Bleies von V. Lehmann (*Zeitschr. physiol. Chem.* 6, 528—536.) Nach der früher beschriebenen Methode (*diese Berichte* XIV, 2847) wurde der Bleigehalt der Organe von Kaninchen, welchen verschiedene Dosen von Bleinitrat unter die Haut gebracht worden waren, ermittelt. Aus vier Versuchsreihen ergab sich, 1) dass die Menge des Bleies in den Organen und Secreten nur bis zu einem gewissen Grade abhängig ist von der Menge des dem Organismus überhaupt zugeführten Bleies, 2) die grösste Menge von Blei fand sich in der Galle, in Herz und Nieren; nach länger fortgesetzten Bleigaben wurde der Bleigehalt auch in Gehirn und Knochen erheblich; 3) die geringsten Mengen von Blei fanden sich regelmässig in der Leber, in den Muskeln und im Blute. In einem weiteren Versuche wurde bei einem Kaninchen, welches 0.25 g Bleinitrat erhalten hatte, der Bleigehalt der Galle mit dem der Leber direkt verglichen; die Leber (32 g) enthielt in diesem Falle 0.312 mg Blei, während in der Galle, von welcher nur 3 g zur Untersuchung kamen, sich 0.375 mg Blei vorfanden. Die Ausscheidung des Bleies findet durch den Harn und die Galle ungefähr in gleicher Menge statt; 16 Tage nach Eingabe von 0.5 g Bleinitrat war im Harn kein Blei mehr nachweisbar. Wurde den Thieren 24—30 Tage nach

der Bleivergiftung, nachdem im Harn Blei nicht mehr nachweisbar war, Jod oder Bromkalium in Quantitäten von 0.05 g per Tag eingegeben, so trat wiederum Blei in nachweisbarer Menge im Harn auf. Gleiche Mengen von Chlornatrium waren ohne Einfluss auf die Bleiausscheidung.

Baumann.

Ueber Hemialbumosurie von Ter-Grigorianz (*Zeitschr. physiol. Chem.* 6, 537—540). Der Harn eines Kranken, welcher zuvor eine Quecksilberkur durchgemacht hatte, enthielt Hemialbumin und zwar ohne gleichzeitige Gegenwart von Albumin. Beim Stehen des hemialbuminhaltigen Harns verschwand ersteres innerhalb von drei Tagen, indem es in Pepton überging. Auch der frische Harn des Patienten enthielt bei späteren wiederholten Untersuchungen kein Hemialbumin mehr, wohl aber Pepton.

Baumann.

Ueber Acetonurie von R. von Jaksch (*Zeitschr. physiol. Chem.* 6, 541—556). Lieben (*Ann. Chem. Pharm. Supplbd.* 7, 236, 1870) u. A. hatten beobachtet, dass normaler Harn vom Menschen und verschiedener Thiere bei der Destillation eine Substanz in geringer Menge liefert, welche die Jodoformreaktion zeigt. Nach Verfasser ist diese Substanz nichts anderes als Aceton, welches demnach als ein constantes und normales Produkt des thierischen Stoffwechsels anzusehen ist. Nach ungefährender Schätzung beträgt die Menge des Acetons im Tagesharn vom gesunden Menschen nicht mehr als 0.01 g.

Grössere Mengen von Aceton erhält man zuweilen vom diabetischen Harn, insbesondere in den Fällen, in welchen der Harn mit Eisenchlorid die zuerst von Gerhardt beobachtete Roth- bis Violettfärbung zeigt. Verfasser hat nun gefunden, dass das Destillat vom Harn Fieberkranker mit grösster Regelmässigkeit und relativ reichlich eine Substanz enthält, welche die Jodoformreaktion giebt. Diese Substanz wurde aus den Destillaten von 300 L Fieberharn gesammelt und durch fraktionirte Destillation in zwei Körper getrennt, von welchen der eine bei 55.8°, der andere bei 73 bis 76° überging. Der erste erwies sich durch alle seine Eigenschaften als Aceton, der zweite als Aethylalkohol, dem Spuren von Aceton beigemengt waren. An Aceton wurden aus 300 L Fieberharn 6.3 g, an Alkohol 2.2 g gewonnen. — Zur quantitativen Bestimmung des Acetons im Harn bediente sich Verfasser mit gutem Erfolge der folgenden Methode: Das Harndestillat wird mit Natronlauge und Jod-Jodkaliumlösung versetzt, bis alles Jodoform ausgeschieden ist; die dabei entstandene Trübung wird mit der Reaktion verglichen, welche ein gleicher Zusatz von Natronlauge und Jod-Jodkaliumlösung zu einer verdünnten Acetonlösung von bekanntem Gehalte hervorruft. Durch Wasserzusatz zu der einen oder anderen Flüssigkeit wird die Trübung in beiden Lösungen bei gleich dicker Schicht gleich gemacht, und unter Berücksichtigung der Verdünnung

die Acetonmenge in dem Destillate berechnet. Zur Bestimmung werden je 100 ccm des zu untersuchenden Harns, der mit 3 ccm. Salzsäure angesäuert ist, möglichst weit abdestillirt, das Destillat wird, nachdem es mit Wasser auf 100 ccm ergänzt ist, nach der angeführten Methode untersucht. Die Menge des Acetons im Fieberharn beträgt in der Regel mehrere Decigramme und geht der Fieberhöhe annähernd parallel. Bei fieberlosen Affectionen ist die Acetonausscheidung nicht gesteigert. Ausnahmen wurden beobachtet bei einigen Fällen von Carcinom, bei Lyssa, bei der sogenannten Acetonaemie und bei gewissen Fällen von Diabetes mellitus. Die Rothfärbung, welche der diabetische Harn zuweilen mit Eisenchlorid zeigt, ist nach Verfasser durch die Gegenwart von Acetessigsäure bedingt (vergl. *diese Berichte* XV, 1496 und XIV, 2594). Bei gesteigerter Acetonurie zeigt der Harn zuweilen aber keineswegs immer die Reaction der Acetessigsäure.

Raumann.

Ueber die saure Reaction des thätigen Muskels und über die Rolle der Phosphorsäure beim Muskeltetanus von Weyl und Zeitler (*Zeitschr. physiol. Chem.* 6, 557 — 565). Astaschewsky hatte nachgewiesen, dass der tetanisirte Muskel weniger freie Säure und weniger an milchsauren Salzen enthält als der ruhende (*diese Berichte* XIII, 2237). Die Verfasser finden in Uebereinstimmung mit Astaschewsky u. A., dass die saure Reaction des tetanisirten Muskels durch primäres Phosphat bedingt ist. Nach den Versuchen des Verfassers ist die Gesamtmenge der Phosphate im gereizten Muskel grösser als im ruhenden, während umgekehrt die Menge des Lecithins im ruhenden Muskel etwas grösser ist als im gereizten. Zur Bestimmung des Lecithins wurden gewogene Muskelportionen mit Alkohol und zuletzt mit Petroleumäther extrahirt, die verdunsteten Extrakte wurden mit Salpeter und Soda verascht und das Lecithin aus dem Phosphorsäuregehalt der Schmelze berechnet. Zur Bestimmung der Phosphate dienten die Wasserauszüge der mit Alkohol und Petroleumäther erschöpften Muskeln. In 3 Versuchen wurden bei Vergleichung der ruhenden, mit den 40—60 Minuten lang tetanisirten Muskeln von Kaninchen folgende Werthe erhalten:

	Phosphorsäure		Lecithin	
	der Phosphate des ruhenden Muskels in Procenten des frischen Muskels	in Procenten des frischen Muskels der Phosphate des gereizten Muskels	ruhender Muskel in Procenten des frisch. Muskels	gereizter Muskel in Procenten des frisch. Muskels
I.	0.308	0.357	0.669	0.655
II.	0.262	0.318	0.707	0.623
III. (IV.)	0.288	0.334	0.709	0.655

Da die Zunahme der Phosphorsäure in gereizten Muskeln beim Tetanus nur zum kleinsten Theile durch die zugleich erfolgte Zersetzung von Lecithin erfolgt sein kann, so kommen die Verfasser zu dem Schlusse, dass die Steigerung des Phosphorsäuregehaltes im gereizten Muskel auf Zerfall von Nuclein zu beziehen ist. Baumann.

Ueber die Nucleine von W. Klinkenberg (*Zeitschr. physiol. Chem.* 6, 566—571). Aus den Untersuchungen von Hoppe-Seyler, Miescher und Kossel geht hervor, dass es verschiedene thierische Nucleine giebt. Verfasser bestimmte in verschiedenen pflanzlichen Nucleinen den Gehalt an Phosphor, Stickstoff und Schwefel; zur Trennung des Nucleins vom Eiweiss wurden je 5—10 g Substanz mit 500 ccm Magensaft bei 40° verdaut, indem von Zeit zu Zeit kleine Mengen verdünnter Salzsäure zugesetzt wurden, bis der Gehalt der Flüssigkeit an Salzsäure 1 pCt. erreicht hatte. Der unverdaute Rückstand diente, nachdem er ausgewaschen und getrocknet war, zu den Bestimmungen, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Das Nuclein enthält auf 1 Theil Phosphor:

	Stickstoff Theile	Schwefel Theile
Aus Mohnkuchen	9.99	2.43
» Erdnusskuchen	9.56	2.41
» Rapskuchen	9.82	2.47
» Amerikanischem Baumwollsamem .	9.25	—
» Fleischfuttermehl I	8.44	2.21
» Fleischfuttermehl II	7.87	1.65
» Palmkuchen	18.08	3.02
» Hefe	6.97	0.88

Es ergibt sich hieraus, dass auch in den Pflanzen nicht ein und dasselbe Nuclein, sondern eine Gruppe von Nucleinen vorkommt. Das Nuclein des Cacaos, sowie das des Schwarzbroses sind beide schwefelhaltig und zwar enthält der Cacao 0.133 pCt. Nucleinschwefel, das Schwarzbrod 0.037 pCt. Baumann.

Ueber das Vorkommen von Nuclein in den Schimmelpilzen und in der Hefe von Stutzer (*Zeitschr. physiol. Chem.* 6, 572 bis 574). Ausgehend von Untersuchungen über die Ernährung der Schimmelpilze (*landwirthschaftl. Versuchsstationen* 1878, 116) ermittelte Verfasser den Nucleingehalt in Schimmelpilzen; letztere wurden in offenen Schalen in einer Nährlösung, welche pro Liter 0.5 g Chlorkalium, 1.0 g salpetersauren Kalk, 0.25 g schwefelsaure Magnesia, 0.50 g phos-

phorsaures Kali und 5 g Weinsäure enthielt, gezüchtet. Die Gesamtmenge des Stickstoffs in der getrockneten Pilzmasse betrug 3.77 pCt. Dieser Stickstoffgehalt vertheilt sich auf die Bestandtheile der Pilze folgendermaassen:

19.86 pCt.	des Stickstoffgehaltes	kommen auf die Amide, Peptone und	ähnlichen Stoffe,
39.39 pCt.	»	»	» das Eiweiss der Pilze,
40.75 pCt.	»	»	» das Nuclein der Pilze.

Die Bestimmung des Stickstoffs in den verschiedenen Bestandtheilen der Bierhefe ergab, dass 10.11 pCt. des Stickstoffgehaltes der Bierhefe den darin enthaltenen Amidon, Peptonen und ähnlichen Körpern zukommt, 63.80 pCt. auf Eiweiss und 26.09 pCt. auf Nuclein zu beziehen sind. Die Gesamtmenge des Stickstoffs in der trockenen Hefe betrug 8.65 pCt.

Baumann.

Untersuchungen über fadenziehende Milch von Schmidt-Mülheim (*Pflüger's Archiv* XXVII, 490 und *landwirthschaftl. Versuchstationen* XXVIII, 91). Der Grund, dass sonst normal erscheinende Milch nach einigem Stehen zuweilen eine schleimige Beschaffenheit annimmt, liegt in dem Vorhandensein von bestimmten Mikroorganismen, von denen noch nicht festgestellt ist, ob sie mit der Milch das Euter verlassen oder erst ausserhalb des letzteren in die Milch gelangen. Das Gährungsmaterial sind nicht die Albuminate, sondern der Milchezucker; doch ist zur Gährung das gleichzeitige Vorhandensein von Eiweiss sowohl, wie von anorganischen Salzen nothwendig. Bei der schleimigen Gährung ist eine erhebliche Abnahme des Milchezuckers direkt nachzuweisen. Die fadenziehende Veränderung ist keine spezifische Eigenschaft des Milchezuckers; Rohrzucker, Traubenzucker und Mannit unterliegen gleichfalls der Einwirkung des Ferments. Das Gährungsprodukt steht nach seinem ganzen Verhalten den Pflanzenschleimen nahe; doch ist es durch stickstoffhaltige Substanzen und Fettsäuren verunreinigt. Kohlensäure und Mannit treten nicht auf. Die schleimige Gährung der Milch ist daher von der Schleim- oder Mannitgährung des Weines verschieden. Es ist aber mehr als wahrscheinlich, dass es sich bei der schleimigen Gährung des Weines um zwei grundverschiedene Processe handelt, die durch ganz verschiedene Fermente eingeleitet und unterhalten werden.

Von nicht sehr erheblichem Einfluss auf den Verlauf der Milchgährung ist die Menge des Impfmateri als. Gesunde Milch, die mit $\frac{1}{5}$ ihres Volumens an fadenziehender versetzt ist, zeigt sich nicht früher verändert, als nach einem Zusatz von $\frac{1}{2000}$. Lösungen mit 1–5 pCt. Zuckergehalt verfallen annähernd gleich schnell der Gährung, ohne dass zunächst eine quantitative Verschiedenheit zu constatiren wäre. Erst im weiteren Verlauf ist die Zunahme der Veränderung dem Ge-

halt an Milchzucker proportional. Das Temperaturoptimum für die Gährung liegt zwischen 30 und 40°. Erwärmen auf 65° zerstört das Ferment. Trocknet man aber Fadenmilch bei Zimmerwärme, so kann man nachher über 100° erhitzen, ohne das Ferment zu tödten. Durch Gefrierenlassen büsst die Milch die Fähigkeit, fadenziehend zu werden, nicht ein.

Borsäuregehalt von 1 pCt. verhindert die Gährung, ohne das Ferment zu tödten; dasselbe leistet Carbonsäure in Menge von 2 pro Mille.

Schotten.

Analytische Chemie.

Zur Bestimmung und Scheidung von Antimon und Zinn von A. Weller (*Ann.* 213, 346—369). Da die Antimonsäureverbindungen in saurer Lösung aus Jodkalium Jod frei machen, um in Antimonoxyd überzugehen, so kann man dies Verhalten benutzen, um die Menge des Antimons zu bestimmen, vorausgesetzt, dass in der Lösung keine weiteren, das Jodkalium zersetzenden Verbindungen vorhanden sind. Namentlich aber kann man dies Verhalten der Antimonsäure benutzen, um das Antimon in Legierungen zu bestimmen, da Zinnsäure Jodkalium nicht angreift.

Pinner.

Beiträge zur gerichtlichen Chemie von Dragendorf (*Pharm. Zeit. Russ.* 1882, 512 u. ff.). Der Verfasser hat zahlreiche Versuche angestellt zur Entscheidung der Frage, in wie weit bei seinem Gange der Ausschüttelung organischer Gifte die Leichenalkaloide störend wirken. Es fand sich, dass in Petrolenmüther, welchen er zur Ausschüttelung der flüchtigen Alkaloide verwendet, Ptomaine weder in alkalischer noch in saurer Lösung übergehen. Benzol zieht in alkalischer und saurer Lösung Substanzen aus, welche sich durch Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färben, allgemeine Alkaloidreaktionen aber nicht geben. Diese Substanzen stören die Specialreaktionen der hier in Betracht kommenden Alkaloide nicht. Zweifelhaft bleibt es, ob die Reaktionen der indifferenten Pflanzenstoffe durch sie beeinträchtigt werden. Eine Verwechslung mit Digitalin u. s. w. kann jedoch nicht vorkommen. Aehnlich dem Benzol verhält sich Chloroform. Dagegen zieht Amylalkohol viele Leichenalkaloide aus. Da jedoch beim Gange von Dragendorf unter den häufigeren Alkaloiden nur Morphinum und Solanin hier in Betracht kommen, deren charakteristische Specialreaktionen nur wenig gestört werden, so werden auch hier die Leichenalkaloide nicht besonders gefährlich. Auch Dragendorf macht darauf aufmerksam, dass man aus der Amylalkoholausschüttelung vor An-

stellung von Farbreaktionen und physiologischen Versuchen die letzten Spuren Amylalkohol sorgfältig entfernen müsse.

Bei vergleichenden Versuchen über die hinsichtlich der Reaktionen den Strychnosalkaloïden ähnlichen Pflanzenbasen fand Dragendorf bezüglich des Aspidospermins und Quebrachins, dass beide in die sauren Ausschüttelungen mit Benzol und Chloroform übergehen, entgegengesetzt dem Strychnin und Brucin, welche nur alkalisch ausgeschüttelt werden können. In diesem Verhalten liegt also ein Mittel zur Trennung vor. Aspidospermin wird im Körper leicht zersetzt und nur in geringer Menge in den Darm, seltener in der Leber abgeschieden. Quebrachin wird schwerer zersetzt und ist ebenfalls im Darm sowie in zweiter Linie in der Leber und im Harn aufzusuchen.

Die Alkaloïde der Pereïrorinde, Geissospermin und Pereïrin, welche ebenfalls ähnliche Farbreaktionen wie die Strychnosalkaloïde besitzen, gehen aus saurer Lösung, das Geissospermin hauptsächlich in Benzol, das Pereïrin hauptsächlich in Chloroform über. Getrennt können sie durch diese Lösungsmittel nicht werden. Der Tod tritt durch sie unter Lähmung der Respirationsthätigkeit ein. Beide werden im Körper allmählich zersetzt, am wenigsten noch Geissospermin. Beide werden wenig durch den Harn, hauptsächlich in Darm und Leber abgeschieden.

Bei Vergiftungen mit Gelsemiumwurzel ist die Nachweisung des darin enthaltenen Gelsemins und Aesculins (Gelsemiumsäure) von Wichtigkeit. Ersteres geht nicht in saure Benzin- und Chloroformausschüttelungen, sondern wie das Strychnin in die alkalischen über, letzteres in die sauren Chloroformausschüttelungen. Gelsemin gleicht dem Strychnin hinsichtlich der Chromreaktion, es unterscheidet sich von ihm jedoch dadurch, dass es, in Schwefelsäuretrihydrat gelöst, mit Kaliumchromat, Ceroxyd, Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd grün wird und dass es Ferrieyankalium reducirt. Für Aesculin ist besonders dessen starke, blaue Fluorescenz in wässriger, vorzüglich etwas alkalischer Lösung charakteristisch.

Solanin und Solanidin haben zum Unterschied vom Strychnin folgende charakteristische Farbreaktionen: In einem Gemisch von 6 cc. H_2SO_4 , 8 cc. H_2O und 0,3 g selensaurem Natron, erwärmt bis zur schwachen Färbung, werden sie beim Erkalten himbeerroth. Mit einem Gemisch von 9 Volumen Alkohol und 6 Volumen H_2SO_4 bis zur schwachen Röthung erwärmt, nehmen sie beim Erkalten Johannisbeerfarbe an. Solanidin geht aus saurer Lösung in Benzol, Chloroform, Amylalkohol, Solanin nur aus alkalischer Lösung in Amylalkohol über.

Anemonol und Anemonin, welche mit Cantharidin die blasenziehende Wirkung theilen, können nach Dragendorf's Verfahren nicht mit letzterem verwechselt werden, weil sie aus stark alkalischer

Lösung nicht mehr unzersetzt abgeschieden werden können. Beide gehen aus saurer Lösung nicht in Petroleumäther, wohl aber in Benzol und Chloroform über, durch welche sie aus den mit Eisessig und Wasser bewirkten Auszügen isolirt werden können.

Cardol wird ebenfalls durch Kalilösung zersetzt; es geht aus saurer Lösung in Benzol und Chloroform, zum Unterschied von den vorigen aber auch in Petroleumäther über. Das Cardol aus *Anacardium occidentale* wird mit Salpetersäure von 1.3 specifischem Gewicht roth, dann braun. Mit wässriger Kalilauge an der Luft dunkelroth. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht an der Luft violettroth. Die alkoholische Lösung wird durch Bleiacetat blassroth, durch Kupferacetat grün gefällt. Cardol aus *Semecarpus Anacardium* wird mit Salpetersäure von 1.3 braunroth, mit Kalilauge grün, beim Stehen braun. Die alkoholische Lösung wird durch Bleiacetat grünschwarz gefällt.

Mylius.

Ueber eine neue und rasche Methode zur Bestimmung der Nitrite unter verschiedenen Umständen von Edmund W. Davy (*Chem. News* 46, 1—2). Nach Beobachtungen des Verfassers ruft salpetrige Säure oder deren lösliche Salze in Gallussäure eine gelbliche, allmählich in braun übergehende Färbung hervor unter Gasentbindung. Die Reaktion vollendet sich in wenigen Augenblicken, wenn die selbst äusserst verdünnte Lösung zum Sieden gebracht wird. Die Färbung wird durch verdünnte Mineralsäuren nicht verändert. Weil die Intensität derselben im gleichen Verhältnisse mit der Menge der Nitrite zunimmt, so gründet der Verfasser auf diese Reaktion eine colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure. Er verwendet eine gesättigte wässrige Lösung von Gallussäure, welche er durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und durch Zusatz von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure zu dem noch warmen Filtrate dauernd farblos erhält. Die Normallösung von salpetrigsaurem Salz wird so gestellt, dass 1 cem 0.01 oder 0.02 mg N_2O_3 enthält. Salpetersaure Salze zeigen die beschriebene Reaktion nicht. Eisenoxyd wird mit Ammoniak gefällt und das angesäuerte Filtrat zur Bestimmung gebraucht. Mit dieser Methode will der Verfasser noch 1 Theil salpetrige Säure in 20 Millionen Theilen Wasser entdeckt haben.

Schertel.

Bestimmung des nitrosen Stickstoffes von J. Boyd Kinnear (*Chem. News* 46, 33). Verfasser will nach der älteren Methode der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak durch Zink und überschüssige Schwefelsäure befriedigende Resultate erhalten haben, wenn die Lösung der Nitate so verdünnt war, dass 1 Theil Stickstoff in 5000 Theilen Wasser sich gelöst befand. Das entstandene Ammoniak kann dann in vielen Fällen durch Nessler's Reaktion bestimmt werden, bei Abwesenheit von Eisen und anderen Substanzen, welche gefärbte Jodide bilden. Die Gegenwart von organischem Stickstoff, z. B. Harnstoff

beeinflusst das Ergebniss nicht. Beleganalysen werden vom Verfasser nicht gegeben.

Schertel.

Ueber die Ursache der blauen Färbung von Saphir, Lazulith und Lapis Lazuli, der grünen von Smaragd und der purpurnen des Amethyst von W. A. Ross (*Chem. News* 46, 33—34). Als der Verfasser fein gepulverten reinen Wavellith in einer trüben — durch Spuren von Wasser opalisirenden — Borsäureperle vor dem Löthrohre löste, will er erst eine purpurne, sodann in blau und zuletzt in prächtiges grün übergehende Färbung der Perle beobachtet haben. Nur wasserhaltige Aluminiumphosphate sollen diese Erscheinung zeigen. Eine schwach blaue Färbung erhielt er auch einmal, als er reine Thonerde in einer Borsäureperle löste.

Schertel.

Eine neue Methode der Bestimmung der Phosphorsäure von Henry Pemberton (*Chem. News* 46, 4—7 aus dem *Journal of the Franklin Institute*). Verfasser titrirt die mit einer grösseren Menge von Ammoniumnitrat versetzte Lösung der Phosphate mit einer wässerigen Lösung von molybdänsaurem Ammon. Die wässerige Lösung des Ammoniummolybdates ist beständig, das Ammoniumnitrat bewirkt die rasche Ausscheidung des gelben Niederschlages, welcher, unter den genannten Umständen gefällt, von constanter Zusammensetzung ist; die Abwesenheit freier Salpetersäure schliesst die Nothwendigkeit aus, einen Ueberschuss des Fällungsmittels zuzugeben. Verfasser löst 89.534 g molybdänsaures Ammon in Wasser zu 1 L, 1 ccm dieser Lösung fällt 0.003 g P_2O_5 ($MoO_3 : P_2O_5 = 24 : 1$). Die Menge der zu bestimmenden Phosphorsäure soll nicht mehr als 0.1—0.15 g betragen. Nach Zugabe von etwa 10 g Ammoniumnitrat wird bei 60—70° C. titrirt und die Operation ist beendet, wenn neuer Zusatz des Fällungsmittels zu der geklärten Lösung oder zu einer filtrirten Probe keinen Niederschlag mehr hervorruft. Ein Ueberschuss von freier Säure wird durch Ammoniak so weit wie thunlich abgestumpft, Kieselsäure durch Eindampfen, organische Substanz durch Einäschern bei mässiger Hitze und wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure entfernt. Bei Anwesenheit von viel Eisen wird Ammoniak bis zum Eintreten der dunklen Färbung und dann 2 ccm Salpetersäure von 1.40 zugegeben. Durch diesen Zusatz wird jedoch die Zugabe eines Ueberschusses von molybdänsaurem Ammon bedingt, der durch Abzug von 0.5 ccm von dem Volume der verbrauchten Lösung ausgeglichen werden soll. Zur Bestimmung geringer Mengen Phosphorsäure (z. B. bei der Eisenanalyse) eignet sich diese Methode auch nach Angabe des Verfassers nicht.

Schertel.

Ueber den Stärkemehlgehalt von Radix Belladonnae von H. Werner (*Arch. Pharm.* 17, 652). Die systematische Untersuchung der Wurzel von Atropa Belladonna ergab, dass in derselben Amylum

erst von der Blüthezeit an als Reservestoff aufgespeichert wird, um mit Wiedereintritt des Wachstums im Frühjahr aufgezehrt zu werden. Daher enthalten die Wurzeln zur Zeit des schnellsten Wachstums (im April und Mai) keine Stärke.

Mylius.

Zur Verfälschung der Cochenille von J. Löwe (*Dingler's Journal* 246, 90). Nachdem der Verfasser festgestellt hat, dass die Cochenille nur bis 0.5 Aschenbestandtheile im normalen Zustande enthält, theilt er mit, dass dieselbe bis zu 10 pCt. mit Mineralbestandtheilen beschwert in den Handel gelangt und beschreibt die Art, in welcher Weise diese Beschwerung bequem ausgeführt werden kann, sehr eingehend. Wem an der Kenntniss dieses Receptes liegt, möge dasselbe dem Originale entnehmen.

Mylius.

Zur Bodenanalyse von Vogel (*Accademie d. Wissensch. München* IV, 525). Die Abhandlung enthält manche zum Theil bekannte, zum Theil derartige Einzelheiten, welche zu allgemeinen Schlüssen nicht führen. Sie ist daher zu einem Auszuge wenig geeignet und muss im Original gelesen werden.

Mylius.

Untersuchung von Embryonen von ungekeimtem Roggen, speciell auf ihren Gehalt an Diastase von K. Nachbaur (*Monatsh. f. Chemie* 8, 673—676). Die Embryonen von Roggen, die man leicht in jeder Menge erhalten kann, weil sie aus dem Roggen vor dem Vermahlen desselben durch das sogenannte Abspitzen sorgfältig entfernt werden, enthalten nach Verfasser 4.44 pCt. Asche, 9.58 pCt. Wasser, 12.05 pCt. Fett, 42.12 pCt. Proteinstoffe, 45.11 pCt. lösliche Substanz (darunter einen, Fehling'sche Lösung reducirenden Zucker), aber kein Stärkemehl. Diastatische Verbindungen, welche nach der von Gorup-Besanez gegebenen Vorschrift in den Embryonen aufgesucht wurden, waren nicht in ihnen enthalten.

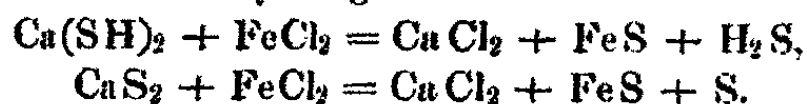
Pinner.

491. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

The Mineral Salts Production and Moorland Reclamation Company in London. Verfahren zur Aufarbeitung der bei der Chlorkaliumfabrikation aus Carnallitrohsalz resultirenden Mutterlauge von der ersten Krystallisation. (D. P. 19256 vom 27. Juli 1881.) Nach der Ausscheidung des Chlorkaliums aus der Rohsalzlösung krystallisirt bei weiterem Eindampfen Kochsalz, welches durch Doppelverbindungen von Magnesium-, Kalium- und Natriumsulfat so verunreinigt ist, dass es nicht wohl verwendbar ist. Um das Kochsalz daraus in reiner Form zu erhalten und um Verluste

an Chlorkalium zu vermeiden, wird nach diesem Verfahren aus der Mutterlauge von der Chlorkaliumkrystallisation zunächst etwas Eisen nach der Ueberführung in Oxyd durch kohlensauren Kalk gefällt, und sodann wird die Lauge mit soviel Chlorealcium behandelt, als zur Umsetzung des vorhandenen Magnesiumsulfats erforderlich ist. Auf diese Weise können keine Doppelverbindungen des letzteren entstehen.

Walter Weldon in Burstor. Verwerthung von Rückständen aus der Schwefelsäurefabrikation. (Eng. P. 3560 vom 16. August 1881.) Die Erfindung bezieht sich auf die Nutzbarmachung der Eisenchloridlösung, welche bei der Verarbeitung der Pyritrückstände auf Kupfer erhalten wird, sowie auf die »gelben Laugen«, welche bei Verarbeitung der Sodarückstände sich ergeben. Die Rückstände von der Kupferextraktion werden mit Chlorealciumlösung, als welche die Rückstände des Weldon-Chlorprocesses dienen können, behandelt. Aus dem Natriumsulfat in jenen wird Gips gefällt. Die davon abgeschiedene Lösung von Eisenchlorid und Chlornatrium kann zur Fällung von Schwefel aus den »gelben Laugen« dienen. Oder es wird der Lösung vorher Kalk oder Eisenoxyd zugesetzt.



Der Niederschlag, welcher Schwefel, Schwefeleisen und eventuell andere Metallsulfide enthält, wird nach vorheriger Oxydation an der Luft verbrannt. Die Menge des Zusatzes von Kalk oder Eisenoxyd richtet sich nach der Beschaffenheit der gelben Laugen. Es darf sich kein Schwefelwasserstoff entwickeln.

Rob. Mackenzie in La Puebla de Guzman, Prov. Huelva. Neuerungen im Rösten von Sulfiden. (Engl. P. 4418 vom 11. Oktober 1881.) Der Ofen wird oben continuirlich gefüllt und das abgeröstete Erz unten aus zwei seitlichen geneigten Ansätzen abgezogen. Das Rösten soll durch Zutritt von Dampf beschleunigt werden. Zu dem Ende befindet sich auf dem Boden des Ofens ein flacher Behälter, der durch eine die Ofenwand durchsetzende Röhre mit Wasser gefüllt wird. Durch die Rösthitze wird dieses verdampft. Die Röstgase werden oben durch Kanäle und weiter durch einen Regenthurm hindurch abgesogen.

John Deucker in Manchester. Wiedergewinnung von Salpetersäure und Schwefelsäure aus der Nebenprodukten der Theerfarbenindustrie. (Engl. P. 4441 vom 12. Oktober 1881.) Als patentirte Erfindung wird die Abdestillation der Salpetersäure aus gebrauchter Nitriensäure und die Concentration der zurückbleibenden Schwefelsäure vorgeführt.

Frederich Twinch in Paris. Fabrikation von Ammoniak. (Engl. P. 3712 vom 25. August 1881.) Der Sauerstoff der Luft wird

durch Stickoxyd fortgenommen, und der Stickstoff soll sich dann mit Wasserstoff im Entstehungszustand verbinden. Ein Cylinder, welcher mit einem Dampfmantel versehen ist, wird mit granulirtem Zink, welches zweckmässig mit einer dünnen Kupferschicht bedeckt ist, beschickt. Eine Röhre führt Dampf und Luft in den Cylinder, eine andere Stickoxyd, eine dritte Natronhydrat. Am unteren Ende wird die alkalische Zinkoxydlösung, die Ammoniaklösung und Ammoniakgas abgezogen. Es soll kein nichtcondensirbares Gas entweichen. Ueber die Erzeugung des Stickoxyds und Verarbeitung der alkalischen Lösung wird nichts gesagt.

Will. und Henry Marriott in Huddersfield. Gewinnung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Stoffen. (Engl. P. 4369 vom 7. Oktober 1881.) Wolle, Haar, Leder, thierische Abfälle und dergl. werden in einer wasserstofffreien Atmosphäre zersetzt. In einem Cupolofen wird Kohle oder Coks in Luft und Wasserdampf verbrannt. Die Verbrennungsgase werden über den Boden eines zweiten Cupolofens geführt, welcher die stickstoffhaltigen Substanzen enthält. Die Gase treffen hier einen Strom von Luft, deren Sauerstoff kaum hinreicht, ihr Wasserstoff- und Kohlenoxydgas zu verbrennen, so dass hier die nöthige Zersetzungstemperatur aufrecht erhalten bleibt. Die Gase aus diesem Ofen werden wie gewöhnlich durch ein Absorptionsgefäss geleitet.

L. Mond in Northrich, Cheshire. Fabrikation von Cyanverbindungen und Ammoniak. (Engl. P. 433 vom 28. Januar 1882.) Es sind Verbesserungen an dem Verfahren von Marguerite und Sourdeval angegeben, welche wesentlich darin bestehen, dass die Mischung von Baryumcarbonat (oder -Oxyd) mit Kohle zunächst in einer Reduktionsflamme erhitzt wird, bis eine dicke Masse entsteht. Diese wird nach der Abkühlung in Klumpen zerbrochen, die dann bei erhöhter Temperatur der Einwirkung von Stickstoff ausgesetzt werden.

T. E. Jones in Tottenham. Reinigung von Steinkohlengas. (Engl. P. 716 vom 14. Februar 1882.) Das Gas wird dadurch gereinigt, dass man es durch Baumwolle, die mit Chromsäure imprägnirt ist, hindurchstreichen lässt.

Adrien Lanquerin in Paris. Fabrikation von Magnesia und Zinksalzen. (Engl. P. 3844 vom 3. September 1881.) Es wird die schon wiederholt angegebene Zersetzung zwischen Magnesiumcarbonat (Magnesit, Dolomit) und Chlorealcium¹⁾ beschrieben und als neu beansprucht. Ferner sollen bei Ersatz des Chlorealciums durch Calciumsulfat oder -phosphat die entsprechenden Magnesiumsalze erhalten, und der Dolomit soll durch Zinkoxyd oder -carbonat ersetzt

¹⁾ Vergl. z. B. Twynam, Engl. P. 1019, 1880: diese Berichte XIV, 697.

werden können. Der Dolomit soll so gebrannt werden, dass nur das Magnesiumcarbonat seine Kohlensäure verliert und dann wieder mit Kohlensäure behandelt werden oder die gesammte Kohlensäure des Dolomits wird ausgetrieben, das Material wird durch Löschen mit Wasser zertheilt und während der Reaktion mit Chlorcalcium wird Kohlensäure eingeleitet. Wird Chlormagnesium und kohlensaurer Kalk unter Druck auf 150 bis 200° erhitzt, so findet nach dem Erfinder die umgekehrte Reaktion statt und man soll auf diese Weise reine Kohlensäure und weiter gebrannte Magnesia erhalten.

In einem anderen Patent, Engl. P. 3846 vom 3. September 1881, desselben Erfinders wird die Bildung von Soda durch Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Kochsalzlösung und Dolomit (anstatt Magnesia) beansprucht¹⁾. Es soll so viel (gebrannter) Dolomit angewendet werden, dass das Magnesiumcarbonat überschüssig vorhanden ist. Aus dem Gemisch von Natriumbicarbonat und kohlensaurem Kalk wird nach der Calcination die Soda ausgewaschen. Die Chlormagnesiumlösung enthält bei Anwendung eines Ueberschusses von Dolomit kein Chlorcalcium und anstatt Dolomit soll auch Zinkspath angewendet werden.

Ramdohr, Blumenthal u. Co. in Halle a./S. Verfahren zur Gewinnung von Magnesia und Salzsäure aus Chlormagnesium. (D. P. 19259 vom 6. September 1881.) Die Lösungen von Chlormagnesium werden, nachdem dieselben auf bekannte Weise von fremden Salzen gereinigt sind, in passenden Gefässen auf ca. 40 bis 45° B. eingedampft, so dass die Lösung im wesentlichen $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ enthält. Dieses so erhaltene Chlormagnesium wird unter Zusatz von 4 bis 10 pCt. gemahlenem Magnesit oder künstlich dargestellter kohlensaurer Magnesia unter Ueberleitung von atmosphärischer Luft oder freiem Sauerstoff in Flammöfen mit überschlagender Flamme, oder in Muffelöfen oder auch in Öfen mit Unterfeuer längere Zeit zur Rothglut erhitzt, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufhört. Die bei dem Process entweichende Salzsäure wird in bekannter Weise condensirt. Es bleibt ein mehr oder weniger chlorhaltiges Magnesiumoxychlorid zurück, welches mit Wasser unter Druck gekocht oder durch gespannte Wasserdämpfe erhitzt wird und sich dabei in Magnesia und Chlormagnesium zerlegt. Jene wird durch Filtriren oder Centrifugiren von der Lauge getrennt. — Der Magnesit kann bei diesem Verfahren durch das Carbonat einer anderen alkalischen Erde ersetzt werden.

Thomas Twynam in London. Fabrikation von Magnesia. (Engl. P. 4397 1181.) In dem Weldon-Process soll die Mangan-

¹⁾ Vergl. Engel's Verfahren, D. P. 15218; diese Berichte XIV, 2097.

chlorür-lauge nicht durch Kalk sondern durch gebrannten Dolomit zersetzt werden. Von diesem wird so viel genommen, dass der Kalkgehalt zur Bildung des Calciummanganits ausreicht. Die Operation wird in den gewöhnlichen Oxydisern ausgeführt. Nach der Oxydation wird nicht allein so viel Manganchlorür zugesetzt, dass der Kalk aus der Verbindung von Mangansuperoxyd und Kalk in Chlorcalcium umgewandelt wird, sondern so viel, dass auch die vorhandene Magnesia zu Chlormagnesium wird. Das ausgeschiedene Manganoxydul wird dann durch Luft einblasen höher oxydirt. Die vollkommene Oxydation wird aber nur durch Zusatz von Kalkmilch erreicht, so dass die Mangankalkverbindung wieder entstehen kann. Vor dem ersten Zusatz der Chlormanganlösung lässt man möglichst viel Chlorcalciumlösung abfließen. Aus der Lösung, welche, von dem regenerirten Braunstein getrennt, Chlorcalcium und Chlormagnesium enthält, wird durch Kalk Magnesia gefällt.

Der Erfinder will auch so verfahren, dass die Manganlauge erst durch Magnesiahydrat gefällt wird und dass dann Kalkmilch zugesetzt wird, um in dem Oxydiser die Mangankalkverbindung zu bilden. Weiter wird wie vorhin verfahren. Die vom Manganschamm getrennte Flüssigkeit enthält dann hauptsächlich Chlormagnesium.

Ferner soll Magnesia bereitet werden, indem Dolomit mit rohem Holzsäure digerirt wird, wobei nur der Kalk in Lösung gehen soll. Die Calciumacetatlösung wird mit Magnesiumsulfat gefüllt. Aus der Magnesiumacetatlösung wird durch Kalk oder Dolomit Magnesia gefällt und wieder essigsaurer Kalk hergestellt. Das Magnesiumsulfat soll durch Digestion von Dolomit mit Calciumsulfat erhalten werden. — Auch Eisenchloridlösung, die beim Füllen von Kupfer als Abfall resultirt, soll mit Dolomit gefällt werden und durch darauffolgende Digestion der Lösung mit Dolomit Magnesia gewonnen werden. — In der Kaliumchloratfabrikation soll der Kalk ebenfalls durch Dolomit ersetzt werden. Nachdem das Produkt der Einwirkung von Chlor auf Dolomit durch Chlorkalium zersetzt ist, wird die Mutterlauge vom Chlorat eingedampft, bis Chlorkalium-Chlormagnesium ankrystallisirt. Auf diese Weise wird der Verlust an Chlorkalium verringert, da das Doppelchlorid an Stelle von Chlorkalium gebraucht werden kann. Aus den schliesslichen Mutterlaugen wird die Magnesia durch Kalk gefällt.

H. Precht in Neu-Stassfurt bei Stassfurt. Verfahren zur Absorption von Salzsäure aus Feuergasen mittelst gebrauchter Knochenkohle. (D. P. 19769 vom 24. Februar 1882.) Die Absorption gasförmiger Salzsäure, welche durch Feuerungsgase stark verdünnt ist, lässt sich durch Wasser, selbst in Coksthürmen, kaum erreichen. Besonders in der Kaliumsulfatfabrikation, wo man nicht die Muffelöfen der Natriumsulfatfabrik, sondern der schwierigeren Zer-

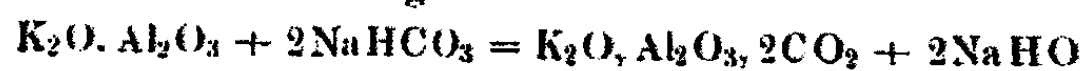
setzbarkeit des Chlorkaliums wegen Flammöfen anwendet, entweichen grosse Mengen Salzsäure mit den Verbrennungsgasen. Knochenkohle nun, welche beim Filtriren von Zuckersaft Calciumcarbonat aufgenommen hat, absorbiert die Salzsäure sehr vollständig und wird dadurch wieder in praktisch verwertbarem Zustand übergeführt. Die Absorptionsapparate werden aus Holz hergestellt und die Knochenkohle, welche von Wasser überrieselt wird, ist auf Horden ausgebreitet.

Henry Wurtz in New-York. Behandlung von Pyriten und anderen Metallsulfiden zur Fabrikation von Schwefelsäure, Metallen und Metallverbindungen. (Engl. P. 4218 vom 30. September 1881.) Die gepulverten Pyrite werden mit Pulver von metallischem Eisen (etwa 5 bis 10 pCt. vom Gewicht der Pyrite) vermischt; die Mischung wird mit einer Salzlösung befeuchtet und zu Blöcken geformt. Durch das Pulvern der Pyrite wird eine gute Reinigung erzielt. Es soll gröberes mit feinerem Pulver vermischt werden. Durch die Salzlösung wird das Rosten des Eisens rasch bewirkt. Das Eisenhydroxyd kittet die Theilchen zusammen. Das Rosten wird durch abwechselndes Befeuchten und Erwärmen befördert. Die Cohäsion der Massen wird durch Zusatz eines faserigen oder blättrigen Materials, wie Asbest oder Glimmer, erhöht. Das Eisenpulver oder der Eisenschwamm wird durch Reduktion der Röstrückstände gewonnen. Als Salzlösung, welche das Rosten beschleunigt, eignet sich am besten die Lösung von Eisenvitriol (etwa 5 pCt. vom Gewicht der Pyrite); doch sind auch andere Sulfate brauchbar.

Edw. A. Parnell in Swansea. Fabrikation von Eisenoxyd (Kokkothar). (Engl. P. 4201 vom 29. September 1881). Dem Eisen- (Ferro- und Ferri-) sulfat wird vor dem Erhitzen so viel eines Reduktionsmittels zugemischt, dass die Schwefelsäure in schweflige Säure übergeführt wird, ohne dass aber das Eisenoxyd wesentlich verändert wird. Die Zersetzung des Eisensulfats geht dann bei viel niedrigerer Temperatur vor sich, als ohne diesen Zusatz. Als Reduktionsmittel werden Schwefelkies (1 Theil auf 10 Theile wasserfreies Sulfat für Hellroth; 1:8 für Dunkelroth) oder Kohle (1:30) oder auch Gase wie Schwefelwasserstoff empfohlen. — Der Erfinder beansprucht auch als neu die Verarbeitung der Lösung, welche in der Weissbleckfabrikation beim Beizen des Eisens mit Salzsäure abfällt, durch Verdampfung zur Trockne und Zersetzung des Eisenchlorids im Dampfstrom in Salzsäure und Eisenoxyd.

Löwig in Breslau. Darstellung von kohlensaurem Natriumaluminat oder kohlensaurem Kaliumaluminat. (D. P. 19784 vom 26. Februar 1882.) Während eine Lösung von Alkali-aluminat durch Kohlensäure oder Alkalibicarbonat so zersetzt wird, dass Thonerdehydrat und einfach Alkalicarbonat entsteht, tritt eine

andere Reaktion ein, wenn man in eine Lösung von Alkalibicarbonat Kohlensäure einströmen und gleichzeitig eine Lösung von Alkalialuminat zufließen lässt, so aber, dass Kohlensäure stets im Ueberschuss vorhanden ist. Dann bildet sich eine unlösliche Verbindung von Kohlensäure mit Alkalialuminat, welche, bei 90° getrocknet, die Zusammensetzung $K_2O, Al_2O_3, 2CO_2 + 5H_2O$ hat. Das Aetzkalki, welches nach der Gleichung



entsteht, geht in der Kohlensäureatmosphäre gleich wieder in Bicarbonat über, dient also als Uebertrager der Kohlensäure. — Der Process kann continuirlich geführt werden. Die kohlensauren Alkalicarbonate sind weisse kreideähnliche Massen, die sich in verdünnten Säuren wie einfach kohlensaure Salze lösen. Zur Darstellung der Kaliumverbindung kann man in eine Lösung von Kalium- oder Natriumbicarbonat entweder eine Lösung von Kaliumaluminat oder eine gemischte Lösung von Natronaluminat und Chlorkalium einfließen lassen.

Ohne Mitwirkung von Kohlensäure kann man in eine Lösung von Alkalibicarbonat eine Lösung von Alkalialuminat bis zur vollständigen Zersetzung einfließen lassen. Kalibicarbonat und Natronaluminat geben kohlensaures Kalialuminat, Natronbicarbonat liefert mit dem erwähnten Gemisch ebenfalls die Kaliverbindung. Die auf diese Weise erhaltenen Verbindungen haben dieselbe Zusammensetzung wie die erst erwähnten, bilden aber nach dem Trocknen bei 70—80° harte hornartige Massen, die in Wasser unter Knistern in kleine Stücke zerfallen und nicht gut auszuwaschen sind. — Die kohlensauren Alkalialuminate eignen sich vortreflich zur Herstellung reiner eisenfreier Thonerdebeizen, antiseptischer Lösungen u. s. w.

Adolf Tedesco in Mügeln bei Pirna. Verfahren zur Darstellung von Baryumaluminat und zur Ueberführung desselben in Alkalialuminat. (D. P. 19767 vom 31. Januar 1882.) Schwerspath wird in fein vertheiltem Zustand mit Thonerdehydrat, Bauxit oder anderen thonerdehaltigen Mineralien unter Zusatz von Kohle, Theer, Oel u. s. w. innig gemischt. Dies Gemenge wird bei starker Rothglut geröstet, wodurch Baryumaluminat entsteht. Dasselbe wird durch Wasser gelöst und durch Filterpressen oder Decantation vom unlöslichen Rückstand getrennt. — Die Baryumaluminatlösung wird sodann mittelst Kaliumsulfat oder Natriumsulfat zersetzt, wodurch Alkalialuminat gebildet wird, während schwefelsaurer Baryt ausfällt. — Die Lösung wird entweder auf festes Aluminat oder auf Thonerdehydrat und auf das betreffende Alkalibicarbonat verarbeitet, während der schwefelsaure Baryt wieder zur Darstellung des Baryumaluminates verwendet wird.

Adolf Gutensohn in London. Entfernung des Zinns von Weissblech. (Engl. P. 3772 vom 30. August 1881.) Die Weissblechschnitzel kommen zusammen mit scharfem Sand in einen eisernen revolvirenden Cylinder, der erhitzt werden kann. Der Sand entfernt das schmelzende Zinn leicht von dem Eisen. Die grösseren Zinnkügelchen können durch Sieben von dem Sand getrennt werden. Wenn Wasser und eine Substanz, welche sich mit dem Zinn chemisch verbindet, wie Kalk- oder Thonerdephosphat zugesetzt wird, so ist die Erhitzung nicht nothwendig. Das Zinn wird dann aus der Lösung gefällt.

Alexis Drouin in Paris. Extraction von Blei, Silber, Kupfer, Nickel und Kobalt auf nassem Wege. (Engl. P. 3646 vom 22. August 1881.) Die gepulverten und bei niedriger Temperatur gerösteten Erze werden mit einer angesäuerten Kochsalzlösung (20 bis 25 pCt. NaCl) behandelt, welche heiss angewendet wird, wenn die Erze Blei enthalten. Bei der Abkühlung der Lösung krystallisirt Chlorblei; Kupfer wird aus der Lösung durch metallisches Eisen gefällt. Aus der mit Chlor behandelten Lösung wird Eisenoxyd durch kohlensauren Kalk, alsdann Kobalt- und Nickeloxyd durch Kalkwasser gefällt. Anstatt Chlor anzuwenden, soll man die drei Metalle auch als Sulfide fällen, von denen das Schwefeleisen mit verdünnter Salzsäure aufgelöst wird. Die Eisenlösung kann dann an Stelle der Kochsalzlösung zur Extraction der Erze verwendet werden. Die Sulfide von Kobalt und Nickel werden geröstet. Die Extractionsflüssigkeit kann somit wiederholt verwendet werden.

J. E. Chaster in Manchester. Vernickelung. (Engl. P. 6 vom 2. Januar 1882.) Als Metall absetzende Flüssigkeit dient nicht das Doppelsulfat, sondern das Doppelcitrat von Nickel und Ammonium, wodurch weniger elektromotorische Kraft erfordert werden soll.

C. J. Mountfort in Birmingham. Feuerfester Anstrich. (Engl. P. 211 vom 16. Januar 1882.) Fein gepulverter Asbest wird mit concentrirter Wasserglaslösung (5:3 Gewichtstheile) und Mineralfarben vermischt.

Philipp Greiff in Frankfurt a. M. Herstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Salze primärer Amine bei Gegenwart von Oxydationsmitteln. (D. P. 19304 vom 3. Februar 1882, Zusatz zu D. P. 15120 vom 26. Januar 1881.) Das Princip der Erfindung ist, die Methylgruppe, welche die einzelnen Moleküle zu dem Rosanilinmolekül vereinigt, durch Einführung von Chlor oder dergl. reaktionsfähiger zu machen. Es wird dadurch die Bildung einer grossen Menge schädlicher Substanzen, die bei dem gewöhnlichen Coupier'schen Verfahren auftreten, vermieden. Ausser Nitrobenzyl-

chlorid oder -bromid können nun auch Nitrotoluole (und Homologe), welche in der Methylgruppe mehrere Atome Chlor oder Brom, oder Hydroxyl oder Säurereste enthalten, verwendet werden. Wie bei der gewöhnlichen Fuchsinmelze sind Sauerstoffübertrager, wie Eisen, dessen Oxyde oder Salze, nothwendig.

Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Ueberführung von Paraleukanilin in Farbstoffe der Rosanilinreihe. (D. P. 19484 vom 3. Januar 1882.) Die Salze des Paraleukanilins $[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3]$ und seiner Homologen werden durch Erhitzen mit den Hydraten gewisser Metalloxyde, die, wie Eisenoxyd, Manganoxyd, Kupferoxyd, eine oxydirende Wirkung ausüben, in Farbstoffe der Rosanilinreihe übergeführt. — Specielles Verfahren: Eine innige Mischung von 1 Theil salzsaurem Leukanilin mit einem Ueberschuss von Eisenoxydhydrat wird so lange auf $120-160^\circ$ (entweder in offenen oder in geschlossenen Gefässen) erhitzt, bis eine metallisch glänzende grüne Schmelze entstanden ist. Durch Auskochen der Masse mit Wasser, Filtriren der erhaltenen Lösung und Versetzen des Filtrats mit Kochsalz erhält man den gebildeten Farbstoff, der, wenn erforderlich, nach bekannten Methoden gereinigt werden kann.

Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a/M. Herstellung von Farbstoffen durch Erhitzen von acetylrten Basen mit wasserentziehenden Mitteln. (D. P. 19766 vom 10. December 1881.) Die Acetylverbindungen der primären und secundären aromatischen Basen für sich, oder mit einem Salz einer aromatischen Base gemischt, liefern, mit einem wasserentziehenden Mittel bei geeigneter Temperatur erhitzt, basische Farbstoffe. Ein gelber Farbstoff¹⁾ entsteht z. B., wenn Acetanilid und Chlorzink zu gleichen Theilen, oder 1 Theil Acetanilid, 2 Theile salzsaures Anilin und 2 Theile Chlorzink auf $230-250^\circ$ erhitzt werde. An Stelle des Acetanilids kann man Essigsäure und Anilin oder überhaupt Mischungen, welche Acetanilid erzeugen können, verwenden. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgekocht, um das Chlorzink zu entfernen. Dann wird der Rückstand mit verdünnten Säuren behandelt, und aus der Lösung wird der Farbstoff ausgesalzen. Durch Einwirkung der Alkyljodüre u. s. w. lassen sich die Farbstoffe methylieren u. s. w. Auch liefern dieselben Sulfosäuren. Die Patentansprüche beziehen sich auf die Anwendung von acetylrtem Anilin, Toluidin und Xylidin, sowie der monomethylrten Basen, auf die Darstellung der Methyl-, Aethyl- u. s. w. Derivate der Farbstoffe, sowie der Sulfosäuren derselben.

¹⁾ Das Flavanilin von O. Fischer und C. Rudolph; vgl. diese Berichte, S. 1500.

Otto N. Witt in Mülhausen. Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosokörpern oder Chlorenchinonimiden auf aromatische Monamine. (D. P. 19224 vom 18. Februar 1882.) Bei der Einwirkung von Nitrosokörpern (Nitrosodimethylanilin, auch Nitrosophenole) oder Chlorenchinonimiden auf primäre Monamine bilden sich nur geringe Mengen von Farbstoff¹⁾. Farbstoffe von grosser Intensität treten dagegen als Hauptprodukte auf bei Anwendung secundärer und tertiärer Amine. Die Farbstoffe sind wasserlöslich und krystallisierbar. Die Einwirkung erfolgt zwischen gleichen Molekülen in essigsaurer Lösung. Nach Beendigung der bei Wasserbadtemperatur vorgehenden Reaktion wird der als Acetat in Lösung befindliche Farbstoff durch Zusatz von Salzsäure in das Chlorhydrat verwandelt, durch siedendes Wasser in Lösung erhalten und schliesslich durch Zusatz von mehr Salzsäure oder Kochsalz in krystallinischer Form gefällt.

Dimethylanilin, Aethylanilin, Aethylmethylanilin und ähnliche Basen geben violette, Diphenylamin, Methyl-diphenylamin u. dgl. blaue und grüne, die Naphtylamine und deren methylierte u. s. w. Abkömmlinge rothe und violette, die Naphtylphenylamine violette Farbstoffe.

Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe. (D. P. 19231 vom 26. Oktober 1881. Zweites Zusatz-Patent zu No. 15915 vom 19. März 1881, vgl. diese Berichte XIV, 2714; XV, 2279). Statt, wie früher angegeben, Gemische von Phenolen und Paradiaminen zu oxydiren, kann man durch Oxydation von Gemischen von Paraamidophenolen und Monaminen zu gleichartigen Farbstoffen, sogenannten Indophenolen, gelangen.

Beispiel: 15 kg salzsaures Paraamidophenol werden in 250 L Wasser gelöst und mit der Lösung von 16 kg salzsaurem Dimethylanilin in 100 L Wasser versetzt und dann wird eine Lösung von 200 kg Kaliumbichromat langsam zugefügt. Der entstandene, grünblaue Farbstoff ist in kaltem Wasser schwer, in verdünnten Säuren leicht löslich; er wird durch vorsichtiges Neutralisiren abgeschieden und als Paste oder getrocknet oder auch in reducirtem Zustande als Lenkoverbindung in den Handel gebracht. Durch Oxydation in sauren Lösungen gelangt man nach diesem, wie nach dem im Haupt-Patent angegebenen Verfahren zu Salzen, die gegen Säureeinwirkung unempfindlich sind.

Horace Koechlin in Lörrach. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Tannin, Gerbsäuren oder Gallussäuren. (D. P.

¹⁾ In Bezug auf Anilin ist ein violetter Farbstoff bereits von Kimich beobachtet worden; vgl. diese Berichte VIII, 1032.

19580 vom 17. December 1881.) 2 Gewichtstheile Tannin und 1 Gewichtstheil salzsaures Nitrosodimethylanilin werden in 10 Theilen Wasser gelöst und so lange erwärmt, bis die Farbtensität nicht mehr zunimmt. Dann wird die Masse in viel Wasser gegossen, und der Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt. Als Lösungsmittel kann auch Alkohol oder Essigsäure dienen. In letzterem Falle wird vor dem Aussalzen neutralisirt. In gleicher Weise können Chinagerbsäure, Catechugerbsäure, Moringerbsäure, Catechinsäure, ferner Gallussäure und andere aromatische Oxy Säuren behandelt werden. Die Farbstoffe lösen sich in Alkali mit rothvioletter bis blauvioletter Farbe, in verdünnten Mineralsäuren fuchsinroth. Mit Thonerde oder Zimbeizen auf Baumwolle gedruckt, liefern sie violette Nüancen.

Emil Jacobsen in Berlin. Verfahren zur Darstellung von rothen und violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Pyridin- und Chinolinbasen. (D. P. 19306 vom 14. Februar 1882.) Wenn gleiche Volumina Benzotrichlorid und Chinolin bei 130° längere Zeit erwärmt werden, so bildet sich eine rothgefärbte, dickflüssige Masse, aus welcher nach Entfernung überschüssiger Base durch kaltes Wasser mit siedendem Wasser der Farbbase extrahirt wird. Diese wird durch Lösen in Säure und Wiederfällen gereinigt. Dieselbe ist unlöslich in Aether und Ligroin, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig; die Salze sind schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Die Lösungen der Base und der Salze sind violettroth mit stark rothgelber Fluorescenz, welche auch auf der damit gefärbten Wolle und Seide sichtbar ist. Mit Tannin gebeizte Baumwolle wird leicht gefärbt, und der Farbstoff widersteht stark alkalischen Bädern. Die Homologen des Chinolins, sowie die Pyridinbasen reagiren wie das Chinolin. Die Farbstoffe aus den Pyridinbasen sind weniger schön, als die aus den Chinolinbasen, besitzen aber grosse Färbekraft.

Ludw. Ereckmann in Alzey. Verfahren zur Gewinnung von Weinstein aus Drusen. (D. P. 19770 vom 23. März 1882.) Die Drusen (das Geläger) werden, mit Wasser verdünnt, heiss in eine Centrifuge eingeführt, welche innen und aussen mit Dampf geheizt ist. Nach dem Schleudern sitzen Hefenzellen und Unreinigkeiten an der Wand der Centrifuge. Die unten in der Centrifuge befindliche heisse Weinsteinlösung wird abgezogen und zur Krystallisation hingestellt. Die Hefenmasse wird noch einmal mit heissem Wasser angerührt und ausgeschleudert.

Heinrich Hirzel in Plagwitz-Leipzig. Verfahren, um Knochen in einem und demselben Apparat zu trocknen, zu entfetten und zu Leim zu versieden. (D. P. 19588 vom 19. Januar 1882.) Der Behälter, in welchen die Knochen kommen, ist hermetisch

verschiessbar, durch Dampf heizbar, mit einem Kühlapparate und mit Absorptionsgefässen, die mit Schwefelsäure gefüllt sind, versehen. Es wird mittelst einer Luftpumpe ein Vacuum hergestellt, so dass bei fortwährendem Erwärmen, und indem die verdampfende Feuchtigkeit durch die Schwefelsäure absorbirt wird, die Knochen rasch getrocknet werden. Man lässt dann nach Aufhebung des Vacuums die Extractionsflüssigkeit (Schwefelkohlenstoff z. B.) zu und erwärmt gelinde, lässt dann die Fettlösung in einen Destillationsapparat abfliessen. Um die Reste des Lösungsmittels aus den entfetteten Knochen zu verjagen, lässt man einen kräftigen Dampfstrahl Zutreten und condensirt die Dämpfe des Lösungsmittels im Kühler. Dann lässt man den langsamer eintretenden Dampf am oberen Theil des Behälters sich condensiren. Das heisse Wasser extrahirt dann den Leim aus den Knochen.

Heinrich Petri in Berlin. Reinigung von Kanalisationsabwässern. (D. P. 19098 vom 10. November 1881.) Bei offenen Filtern mit seitlichem Eintritt des Wassers soll die eigentliche Filtrirschicht mit einer Deckschicht überlegt werden, welche aus mit Carbolwasser getränkten Torfstücken und einer Lage von Kaliumbisulfat oder Superphosphat besteht. Letztere Lage wird mit Luft durchlassenden Stoffen gemischt. Es soll durch diese Bedeckung ein Anfaulen der Filtermassen durch Uebersättigung mit Auswurfstoffen unter Einfluss der Luft vermieden werden. Diese Deckschicht ist so hoch anzubringen, dass sie von der filtrirten Flüssigkeit nicht berührt wird, um ihre Auslaugung zu verhindern.

John D. Grüneberg in Marburg. Verfahren, wasserdichte Metalltapeten herzustellen. (D. P. 18899 vom 24. Januar 1882.) Die Tapete besteht aus dünn gewalztem Stanniol, welches mit Firniss überzogen, gauffirt oder mit Wasserfarben bedruckt wird.

492. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

James Young in Kelly, Renfrew. Fabrikation von Calciumsulfat. (Engl. P. 4702 vom 27. October 1881.) Es wird die Fällung einer Chlorkalciumlösung durch die Sulfate von Kali, Natron, Magnesia oder Thonerde als neu beansprucht.

Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Darstellung von Rosanilinsulfosäuren. (D. P. 19715 vom 8. September 1881.) Die unbeständigen sauren schwefelsäuren Salze des Rosanilins werden in höherer Temperatur nicht, wie das Rosanilin, durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure, zersetzt. Ein Salz, aus 2 Molekülen Schwefelsäure und

1 Molekül Rosanilin bestehend, geht bei einer Temperatur von 180 bis 200° in die Disulfosäure über, ohne dass mehr als Spuren von schwefliger Säure entweichen. Man stellt das Calcium- und aus diesem das Natriumsalz der Rosanilindisulfosäure dar.

Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Herstellung der Sulfosäuren von Rosanilinen, Anthrachinon, Alizarin, Amidoazobenzol u. s. w. unter Anwendung von Schwefelsäurehydrat und Metaphosphorsäure. (D. P. 19721 vom 30. November 1881.) Ein Gemisch von 1 Theil glasiger Metaphosphorsäure und 2 Theilen Schwefelsäurehydrat wirkt so stark sulfurirend wie rauchende Schwefelsäure von 25—30 pCt. Anhydridgehalt, aber gleichmässiger als diese. Beim Arbeiten mit diesem Gemisch kann man die Phosphorsäure — zunächst als Calciumsulfat — leicht wiedergewinnen.

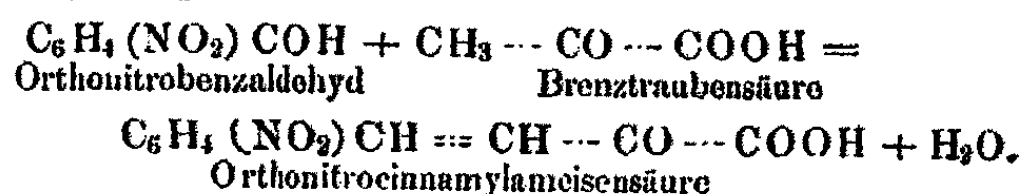
K. Oehler in Offenbach. Darstellung von Sulfosäuren durch Einwirkung von Aethionsäureanhydrid und Aethionsäurechlorhydrin auf Rosanilinfarbstoffe. (D. P. 19847 vom 16. August 1881. Dies ist als Engl. P. bereits erwähnt worden. Das Aethionsäureanhydrid wird durch direkte Vereinigung von Aethylen mit Schwefelsäureanhydrid gewonnen, das noch nicht beschriebene Chlorhydrin der Aethionsäure durch Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid. Von diesen Körpern werden 3—4 Theile mit 1 Theil Farbbase gemischt. Die Mischung wird auf 100° erwärmt, bis sich eine Probe völlig in verdünntem Alkali löslich. Auch das von T. v. Purgold¹⁾ auf andere Weise erhaltene Einwirkungsprodukt von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid soll bei dieser Reaktion benutzt werden.

J. F. Espenschied in Friedrichsfeld. Darstellung eines blauen Farbstoffs aus Tetramethylparadiamidoazoxybenzol. (D. P. 19841 vom 14. Juni 1881.) Die primären, secundären und tertiären Diamidoderivate des Azoxybenzols und Azobenzols lassen sich durch schwache Reduktionsmittel (Schwefelwasserstoff, schweflige Säure) in die entsprechenden Hydrazoverbindungen überführen, und diese liefern bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit schwachen Oxydationsmitteln blaue Farbstoffe. Eine Lösung von salzsaurem Tetramethylparadiamidoazoxybenzol wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann mit Eisenchlorid behandelt. Es bildet sich ein blauer und ein rother Farbstoff, von denen ersterer durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz gefällt wird. Die Lösung des rothen Farbstoffes wird mit Zink und Eisenchlorid behandelt und liefert dann noch mehr von jenem Farbstoff.

¹⁾ Diese Berichte VI, 502.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos aus dem Orthonitrobenzaldehyd. (D. P. 19768 vom 24. Februar 1882.) Durch Condensation des Orthonitrobenzaldehyds mit Brenztraubensäure in Gegenwart nicht alkalischer Condensationsmittel entsteht Orthonitrocinnamylameisensäure. Durch Einwirkung von Alkalien geht diese leicht in Indigblau über. Bewirkt man die Condensation des Orthonitrobenzaldehyds mit der Brenztraubensäure in Gegenwart von Alkalien, so entsteht direkt Indigblau. In ähnlicher Weise erfolgt die Umwandlung von Orthonitrobenzaldehyd in Indigblau durch Aceton oder Acetaldehyd in Gegenwart von Alkalien. — Die Theorie gestattet die Annahme, dass, ganz allgemein, gemischte Ketone, welche Methyl in Verbindung mit Carbonyl enthalten, dieselbe charakteristische Reaktion des Orthonitrobenzaldehyds eintreten lassen.

Darstellung der Orthonitrocinnamylameisensäure. 10 Gewichtstheile Orthonitrobenzaldehyd werden in 5 Gewichtstheilen Brenztraubensäure unter gelindem Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten auf 10° mit Salzsäuregas gesättigt. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird die krystallinisch erstarrte Masse mit Wasser gewaschen und, wenn erforderlich, getrocknet und durch Umkrystallisiren aus Benzol vollends gereinigt.



Darstellung von Indigblau. 1) Die Orthonitrocinnamylameisensäure wird in eine gesättigte Lösung der doppelten Gewichtsmenge kohlensauren Natrons eingetragen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Das reichlich ausgeschiedene Indigblau wird filtrirt und mit Wasser gewaschen. — Dieselbe Umwandlung wird durch verdünnte kaustische Alkalien und alkalische Erden bewirkt. Erwärmen beschleunigt den Eintritt der Reaktion. Durch passende Modification dieses Verfahrens lässt sich der künstliche Indigo auch auf der Faser erzeugen.

2) 10 Gewichtstheile Orthonitrobenzaldehyd werden mit 6 Gewichtstheilen Brenztraubensäure gemischt und allmählig mit einer zweiprocentigen wässerigen Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird das ausgeschiedene Indigblau filtrirt und mit Wasser gewaschen.

3) 10 Gewichtstheile Orthonitrobenzaldehyd werden in 15 Gewichtstheilen Aceton gelöst und nach und nach mit einer Lösung von 3 Gewichtstheilen Natronhydrat in 130 Theilen Wasser vermischt. Die

schnell und ohne äusseres Erwärmen eintretende Abscheidung von Indigblau ist in zwei bis drei Tagen beendet.

4) In derselben Weise verläuft die Darstellung des künstlichen Indigos aus dem Öthonitrobenzaldehyd unter Anwendung von Acetaldehyd an Stelle des Acetons.

Ralph H. Ch. Nevile in Wellingore Hall, Lincoln. Fabrication von Farbstoffen. (Engl. P. 4389 vom 8. Oktober 1881.) Die Erfindung bezieht sich auf die Darstellung von Orcin aus Toluol. Es werden verschiedene Umwandlungen angegeben, die nach den chemischen Gesetzen mehr oder weniger leicht zum Ziele führen können. Der Weg von Metadinitrotoluol über *m*-Nitro-*m*-Amidotoluol, *m*-Nitrokresol, *m*-Amidokresol zum Orcin ist weitläufig. Schmelzen von *m*-Bromtoluol-*m*-Sulfosäure oder Dibromtoluol mit Alkali ist das von Vogt und Henninger angegebenen Verfahren¹⁾. Auch die Umwandlung von *m*-Brom-*m*-Amidotoluol in *m*-Bromkresol und Behandlung desselben mit Kalihydrat zur Ersetzung des Broms durch Hydroxyl wird beansprucht, ferner wird Orthoamidotoluolmetasulfosäure oder Paraamidotoluolmetasulfosäure als Ausgangspunkt genommen, indem dieselben zuerst in die Disulfosäuren übergeführt werden, dann die NH₂-Gruppe durch Bildung und Zersetzung der Diazoverbindung gegen Wasserstoff austauschen und dann mit Kalihydrat geschmolzen werden.

K. Horst in Linz a. Rh. Desinficirender Anstrich. (D. P. 19217 vom 6. Januar 1882.) 5—10 Theile Carbonsäure, 15 Theile Braunstein, 10 Theile Chlorcalcium, 50 China clay, 20 Theile Infusorienorde, 10 Theile Dextrin oder Gummi arab.

G. Gehring in Landshut. Verfahren zur Herstellung und Anwendung einer wasserdichten Anstrichmasse für Steine, Verputz, Pappe, Metalle, Holz- und Textilstoffe. (D. P. 19298 vom 25. November 1881.) Die Anstrichmasse wird durch Zusammenschmelzen von 90 Theilen Paraffin, 30 Theilen palmitinsaurer Thonerde (durch Fällung einer Lösung von Palmölseife mit Alaun erhalten) und 15 Theilen Wachs hergestellt. Die geschmolzene Masse wird auf die 60—90° warmen Gegenstände aufgetragen.

Albert Riegelmann in Hanau. Neuerungen in der Verwendung und in der Herstellung von Anstrichfarben zum Schutz gegen Rost. (D. P. 10. Februar 1882.) Der gewöhnlichen Leinölfarbe werden 10 pCt. gebrannte Magnesia, Baryt oder Strontian kalt zugemischt, ferner Mineralöl, um die alkalischen Erden einzuhüllen. Dadurch sollen nicht nur freie Säuren der Farbe neutralisirt werden, sondern es soll in Folge dauernder alkalischer Reaktion auch das Eisen vor Rost geschützt werde. Um Eisen in der Erde rostfrei zu

¹⁾ Bull. soc. chim. 21, S. 373.

erhalten, wird es mit einem Gemisch von 100 Theilen Fichtenharz, 25 Theilen Guttapercha und 50 Theile Paraffin, dem 20 Theile Magnesia nebst Mineralöl zugesetzt ist, bestrichen. — Dem 20—30 pCt. Magnesia oder gebrannten Dolomit enthaltenden Anstrich für Maschinentheile, wird, damit derselbe nicht eintrockne, Vaseline zugesetzt. — Papier oder Zeug, welches zur Verpackung blanker Eisenwaaren dienen soll, wird auf der einen Seite mit der eben erwähnten Mischung bestrichen, auf der andern durch Antragen von Chromleimlösung wasserdicht gemacht.

P. Jeserich und C. A. Meinert-Bünau in Berlin. Verfahren zur Brauchbarkeit roher Pflanzenfette für die Kunstbutterfabrikation. (D. P. 19819 vom 14. April 1882.) Die Pflanzenfette werden mit überhitztem Wasserdampf behandelt und dann mit 0.25 pCt. gebrannter Magnesia versetzt.

Wilh. Gundermann in Heilbronn. Reinigung von Rüben- und Rohrzuckermelasse mittelst Zusatz der Chloride der alkalischen Erden in Verbindung mit saurem, phosphorsaurem Kalk und Kalkmilch in wässriger Lösung. (D. P. 19091 vom 19. August 1881.) Eine Mischung von Chlorcalcium und saurem, phosphorsaurem Kalk, welche man durch Auflösung von Knochenkohle oder Phosphoriten in Salzsäure erhält, wird der wässrigen Melasselösung zugesetzt, und darauf Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion. Der Niederschlag, welcher sich bildet, enthält basisch phosphorsaurer Kalk und organischsaure Kalksalze. Derselbe wird, nachdem etwas in Lösung befindlicher Aetzkalk durch Kohlensäure gefällt worden ist, durch Filtriren beseitigt.

G. W. Bremner in London. Fabrikation eines Klebmittels. (Engl. P. 4035 vom 19. September 1881.) Eine Lösung von phosphorsaurer Thonerde wird mit Thonerde erhitzt und die neutrale Masse mit gelöstem (?) Elfenbein, Horn, Knochen u. dgl. und mit Blut versetzt. Diese Masse in Mischung mit Gyps, Asbest, Cellulose u. dgl. soll auch zur Herstellung künstlicher Steine dienen.

H. Ohlert in Kowno. Neuerungen bei der Leimbereitung. (D. P. 21. Juli 1881.) Nachdem die Knochen gedämpft, getrocknet und zermahlen sind, wird die s. g. Grütze in Dampfkochern ausgekocht. Dieselbe kommt in einen Seihetopf mit durchlöcherter Boden. Dieser wird in ein Kochgefäß mit Dampfmantel gehängt. Das Wasser in demselben erreicht beinahe den oberen Rand des Seihetopfes und fließt in diesen über, sobald es ins Kochen kommt. Unten tritt die Leimlösung wieder durch den durchlöcherter Boden. Nach genügender Extraktion wird der Seihetopf herausgehoben und sein Inhalt ausgewaschen. Die Leimlösung wird dann aus dem Dampfkocher abgelassen.

Carl Himly in Kiel und Louis von Trützschler-Falkenstein in Borkowitz bei Creuzburg. Neuerungen in der Zusammensetzung und Herstellung von Schiess- und Sprengpulver. (D. P. 19432 vom 5. April 1882.) Salpeter, Kaliumchlorat und ein fester Kohlenwasserstoff (Paraffin, Kautschuk, Guttapercha, Steinkohle, Asphalt, Pech u. s. w.) werden im richtigen stöchiometrischen Verhältnisse für vollkommene Verbrennung mit einander vermischet. Durch Behandlung der Masse mit einem flüssigen, flüchtigen Kohlenwasserstoff, welcher auflösend auf den benutzten festen wirkt, wird eine plastische Masse erzeugt. Diese wird in Plattenform gebracht, und durch Abdestilliren des flüchtigen Kohlenwasserstoffes in einen harten Kuchen verwandelt, der zu verschiedenen Korngrössen verarbeitet werden kann. Es können auch die fein gepulverten Salze mit der erforderlichen Menge gelösten Kohlenwasserstoffes zu einem plastischen Teig verarbeitet werden, der dann entweder direkt gekörnt, oder erst in einen dünnen Kuchen ausgearbeitet und darauf durch Abdampfung des Lösungsmittels getrocknet wird.

Pierre Manhes in Lyon, Frankreich. Neuerungen an Bessemerbirnen. (D. P. 18900 vom 26. März 1881.) Um Kupferleche in der Bessemerbirne verblasen zu können, wird unterhalb des Niveaus der Düsenausmündungen ein beckenartiger Raum angeordnet, so dass Wind in die geschmolzene Masse eingeblasen werden kann, ohne dass dabei das schon reducirte Metall von dem Winde getroffen wird.

W. Osten in Hamburg. Apparat zum Butterprüfen. (D. P. 29078 vom 12. Februar 1882.) Ein graduirter Glaszylinder ist so eingerichtet, dass 100 Theile den Raum angeben, den 50 g Butter einnehmen. Nach der Füllung wird die Butter durch Eintauchen des Gefässes in warmes Wasser zum Schmelzen gebracht. Nach dem Erstarren kann man erkennen, wie viel mechanische Beimengungen sich abgesetzt haben.

Berichtigungen:

Jahrgang XV, No. 13, S. 2050, Z. 10 v. o. lies: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})$
 $(\text{N}=\text{N}-\text{NO}_2)$, welches explosive Eigenschaften besitzt
 statt $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{N}=\text{N}-\text{NO}_2)$, welches kaum explosive Eigenschaften besitzt.
 » » » 13. » 2130, » 15 v. u. lies: »2.5 pCt.« statt »25 pCt.«.

Nächste Sitzung: Montag, 13. November 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 13. November 1882.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest hierauf das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 12. November 1882.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Constantine Fahlberg, Philadelphia;

Ludwig Storch, |
Josef Weber, | Prag;

Dr. Js. Traube, Hildesheim;

Louis Petsch, Wiesbaden;

Th. Bellmann, Leipzig;

Ad. Schreiber, Adlershof bei Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Julius Oppermann, Univers.-Laboratorium, Berlin
(durch Ferd. Tiemann und W. H. Max Müller);

Dr. Richard Neumeister, |
Heinrich Meyer, cand. phil., | Rostock i./M. (durch
Bruno Löwenstein, cand. phil. | O. Jacobsen und
Emil Edler, stud. phil. | Aug. Reuter);

Philippe Auguste Guye, St. Jean la Tour, Genf (durch
P. Tönnies und C. Graebe);

George J. Hartshorne, Taunton, |
Mass., U. S. A. | (durch C. Loring

Edward K. Stevens, Newport, | Jackson und
Rh. J., U. S. A. | H. B. Hill);

Georg Peine, Univers.-Laboratorium, Berlin (durch Ferd.
Tiemann und W. H. Max Müller);

Dr. H. von Baur, Univers.-Laboratorium, Berlin (durch
S. Gabriel und O. Doebner);

Dr. Léo Vignon, 22 Rue du Bourbonnais, Lyon (durch
E. Nölting und J. Boas Boasson);

B. Westenberger, Chem. Labor. d. Hrn. Prof. V. Meyer,
Zürich (durch V. Meyer und F. P. Treadwell);

Dr. Carl Bedall, Thal 13, München (durch Otto Fischer und Cl. Zimmermann);

Dr. Julius Moser, { Karlsruhe (durch C. Engler
Robert Edler, stud. chem., { und E. Herbst);

Dr. H. Kronberg, Adlershof b. Berlin (durch A. Bannow und H. Beutnagel);

Prof. Dr. Leone Pesci, Istituto tecnico, Ravenna (durch L. Valente und O. Bernheimer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1371. Hantzsch, Arthur. Ueber die Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniak. Habilit.-Schr. Leipzig 1882. (Verf.)
135. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, par W. A. van Dorp etc. Tome I, No. 1—5. Leide 1882. (Von der Redaction.)
366. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. Lfrg. 11—13. Hamburg und Leipzig 1882. (Verf.)
136. Die landwirthschaftlich-chemische Versuchsstation am Polytechnikum zu Riga. Bericht über die Thätigkeit in den Jahren 1872/3 bis 1880/1. Von G. Thoms. Riga, Moskau, Odessa. (Verf.)
1372. Thoms, G. Das Wasser in der Bierbrauerei. Riga, Moskau, Odessa 1878. Sep.-Abdr.
1373. —. Die Acker-Böden des Krons-Gutes Peterhof. Dorpat 1880. Sep.-Abdr. (Verf.)
1374. —. Die künstlichen Düngemittel. Dorpat 1881. (Verf.)
1375. —. Die neuesten Fortschritte auf dem Gebiete der Spiritusfabrication. Riga 1881. Sep.-Abdr. (Verf.)
1376. —. Zum Gedächtniss H. F. Weber's, weil. Prof. am Polytechnikum zu Riga. Sep.-Abdr. (Verf.)
1377. Allihn, F. Ueber das Reductionsvermögen des Traubenzuckers gegen alkalische Kupferlösung. Sep.-Abdr. (Verf.)
1378. Goppelsröder, J. Neue Anwendung der Elektrolyse in der Färberei und Druckerei. Sep.-Abdr. (Verf.)
1379. Graeff, Franz. Ueber die Industrie der Theerfarbstoffe. (Vortrag.) Freiburg i. B. 1882. (Verf.)
1380. Spring, W. Sur le siège des oranges et leur origine. Bruxelles 1882. Sep.-Abdr. (Verf.)
1381. —. Sur la dilatation de quelques sels isomorphes. Bruxelles 1882. Sep.-Abdr. (Verf.)
1382. — et Ém. Legros. Sur les éthers composés de l'acide hyposulfureux et sur quelques bisulfures organiques. Bruxelles 1882. Sep.-Abdr. (Verf.)
1383. — et C. Winssinger. De l'action du chlore sur les combinaisons sulfoniques et sur les oxysulfures organiques. Bruxelles 1882. Sep.-Abdr. (Verf.)
1384. Schmidt, Carl. Untersuchungen der Soole aus 9 Rohrbrunnen der Saline Nowo-Ussolje. Sep.-Abdr. (Verf.)

891. Demel, W. Drei Wasseranalysen. Sep.-Abdr. (Verf.)
 82. Chemiker-Kalender, 1883. Von Rud. Biedermann. IV. Jahrg. nebst Beilage. Berlin 1883. (Verf.)
 453. Arnold, Carl. Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Hannover 1882. (Verf.)
 454. Winkler, Clemens. Die Maassanalyse nach neuem titrimetrischem System. Freiberg 1882. (Verf.)

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 12. November 1882.

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

1. Es wird beschlossen, mit dem Schlussheft des laufenden Jahrgangs der Berichte ein Portrait Wöhler's in Kupferstich zu veröffentlichen.

2. Der Schriftführer theilt mit, dass Herr E. Mylius durch Gesundheitsrückichten leider gezwungen sei, sein Amt als Ordner der Referate niederzulegen. Der Vorsitzende giebt dem Bedauern Ausdruck, dass die bewährte Kraft des Herrn Mylius, welcher die Berichterstattung in so erfreulicher Weise entfaltet habe, der Gesellschaft — er hoffe nur zeitweise — verloren gehe. Herr H. Römer wird darauf für das Jahr 1883 zum Ordner der Referate unter denselben Bedingungen wie Herr Mylius in den Vorjahren gewählt.

3. Die Sitzungstage der Gesellschaft im Jahre 1883 werden festgestellt und die erste Sitzung auf Montag, den 8. Januar anberaumt.

4. Es wird beschlossen, das General-Register über die ersten zehn Jahrgänge der Berichte in Zukunft den Mitgliedern der Gesellschaft gegen Einsendung von 20 Mark an den Schatzmeister¹⁾ zu überlassen und eine darauf bezügliche Annonce auf dem Umschlage der Berichte zu veröffentlichen.

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
 Ferd. Tiemann.

¹⁾ Herrn J. F. Holtz, Berlin N., Fennstr. 11/12.

Mittheilungen.

493. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DV.]

Die Vorbereitungen für das Wintercolleg über Experimental-Chemie bieten alljährlich willkommene Veranlassung, auf dem Gebiete der Vorlesungsversuche Umschau zu halten: ältere Versuche werden wiederholt geprüft und vielleicht verbessert, gleichzeitig werden neue Versuche ausgebildet, welche die alten ersetzen oder denselben zur Seite treten können.

Einige bei solcher Gelegenheit gesammelte Erfahrungen sei mir gestattet, im Anschlusse an frühere ähnliche Notizen¹⁾, der Gesellschaft mitzutheilen. Es handelt sich hier bisweilen um nur geringfügige Aenderungen, welche aber für das Gelingen der Versuche gleichwohl wesentliche Bedingung sind.

Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure. [38]

Das Volumverhältniss der elektrolytisch aus der Salzsäure entwickelten Elementargase wird gewöhnlich in einer geraden Röhre zur Anschauung gebracht, deren Enden Glashähne tragen. Indem man eine Lösung von Jodkalium in die Mischung der beiden Gase eintreten lässt, wird das Chlor ($\frac{1}{2}$ Volum) absorbiert. (Vergl. Einleitung in die moderne Chemie 6. Aufl., S. 52). Der Versuch gestaltet sich einfacher und schärfer, wenn man statt der geraden eine U-förmig gebogene Röhre in Anwendung bringt. Die besondere Anordnung dieser Röhre ist weiter unten (vergl. Fig. 6 [48]) angegeben. Die Anstellung des Versuchs bedarf keiner näheren Erläuterung. Es empfiehlt sich, die elektrolytisch entwickelten Gase bis zu dem Augenblick durch die Röhre streichen zu lassen, in welchem man die Jodkaliumlösung eintreten lassen will. Die U-Röhre sollte während des Durchleitens mit einer Hülle von schwarzem Papier umgeben sein.

Volumetrische Erscheinungen beim Uebergang des Wasserstoffs und Chlors in Chlorwasserstoffsäure. [39]

Dass bei der Bildung von Salzsäure keine Veränderung in dem Volum der Elementargase eintritt, kann durch Verpuffung von Chlorknallgas in einer starkwandigen Kugel mit Röhrenansätzen, welche Hähne tragen, veranschaulicht werden. Das Sonnenlicht lässt sich

¹⁾ Hofmann, diese Berichte II, 237, 437; III, 658; IV, 243; VII, 530 und XII, 1119.

bequem durch Magnesium- oder Schwefelkohlenstoff-Stickoxydlicht ersetzen. (Vergl. Einleitung in die moderne Chemie 6. Aufl. S. 56.)

Seit einiger Zeit pflege ich auch folgenden Versuch zu machen. In einem weithalsigen, mit trockner Luft erfüllten Zweiliterballon hängt ein kleines vor der Lampe geblasenes Chlorknallgasgefäss. Damit es leicht durch die verhältnissmässig enge Mündung eingebracht werden konnte, hat man ihm eine ellipsoide Form gegeben. Die Mündung ist mit einem Kork verschlossen, welcher ein Manometer trägt. Der grösseren Empfindlichkeit wegen verdient ein offenes den Vorzug: eine verschlungene Sicherheitsröhre, in welcher der Stand des Quecksilbers auf beiden Seiten durch Kautschukringe bezeichnet wird, eignet sich trefflich. Um den Versuch auch auf grössere Entfernungen sichtbar zu machen, ist es erwünscht, dass der die Sicherheitsröhre erfüllende Quecksilberfaden einen Durchmesser von etwa 1 cm habe. Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Kork schliesst, was schon durch Auflegen der warmen Hand auf den Ballon mit Leichtigkeit geschieht, wird das Chlorknallgasgefäss in denselben, am besten mittelst des Magnesiumlichtes, zur Explosion gebracht. Schon nach wenigen Augenblicken steht das Quecksilber in beiden Schenkeln der Sicherheitsröhre wieder im Niveau, ein Beweis, dass weder Ausdehnung noch Verdichtung stattgefunden hat.

Einige Vorsichtsmaassregeln sind bei diesem Versuch nicht ausser Acht zu lassen. Der Ballon mit der Sicherheitsröhre ist begreiflich ein äusserst empfindliches Luftthermometer, und man muss daher Sorge tragen, jeden äusseren Temperaturwechsel während der kurzen Zeit des Versuchs zu vermeiden. Die Luft des Ballons muss ferner absolut trocken sein, sonst zeigt sich nach der Explosion, in Folge von Chlorwasserstoffabsorption, ein kleiner Ueberdruck von Aussen. Wenn man sehr genau beobachtet, so lässt sich ein solcher Ueberdruck fast immer constatiren, er wird offenbar durch den Umstand bedingt, dass das Chlorknallgas feucht eingefüllt werden muss. Der auf diese Weise entstehende Fehler ist indessen so minimal, dass er den Werth des Vorlesungsversuches nicht beeinträchtigt. Noch verdient bemerkt zu werden, dass es sich empfiehlt, den Ballon, während die Explosion erfolgt, hinter einen Drahtschirm zu stellen. Bei den vielen Versuchen, die ich gemacht habe, ist mir indessen niemals ein Ballon gesprungen.

Verbrennungerscheinungen. [40]

Die Gewichtszunahme bei der Verbrennung habe ich früher oft durch Entzündung des Eisenbarts an einem kleinen äquilibrirten Magneten veranschaulicht¹⁾.

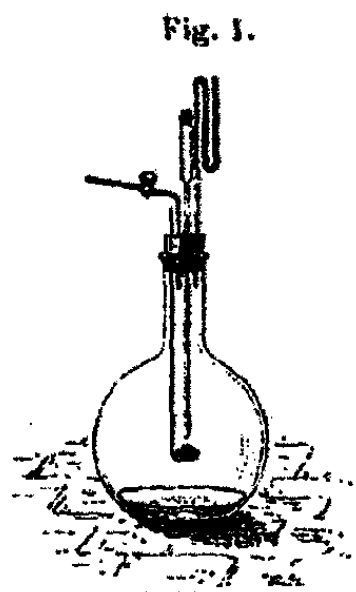
¹⁾ Hofmann, diese Berichte II, 237.

Denselben Zweck erreicht man auch, und noch eleganter, durch einen brennenden Magnesiumdraht. Allerdings wird bei der freien Verbrennung in der Luft zu viel von der gebildeten Magnesia mit fortgerissen, als dass man eine Gewichtszunahme constatiren könnte. Wenn man aber die Verbrennung in einem geschlossenen Zweiliterballon vor sich gehen lässt, so kann die Gewichtszunahme ohne Schwierigkeit nachgewiesen werden. Zu dem Ende wird die Magnesiumspirale in geeigneter Weise an einem Kupferdraht befestigt, welcher den Kork des Ballons durchsetzt. Man zündet das Magnesium unmittelbar über der Mündung des Ballons an, senkt alsdann den Draht und verschliesst den Ballon mit dem Kork. Das Gewicht des Magnesiums sollte nicht weniger als etwa 0.3 g und nicht mehr als etwa 0.5 g betragen. Es ist zweckmässig den Boden des Ballons mit Sand zu bedecken, damit die herunterfallende, glühende Magnesia nicht mit dem Glase in Berührung komme. Bei dem Anzünden des Metalles ausserhalb des Ballons geht allerdings eine kleine Menge Magnesia verloren, welche in die Luft wirbelt. Aber die gleichwohl eintretende Gewichtsvermehrung ist deshalb um so eindrucksvoller.

Der Versuch lässt sich auch so anstellen, dass man das Magnesium in einem völlig abgesperrten Lufräume entzündet. Zu dem Ende ist der Zweiliterballon mit einem Kork verschlossen, in welchem ein Luftmanometer und eine Glasröhre mit Glashahn befestigt ist. Ausserdem ist der Kork von zwei starken Kupferdrähten durchsetzt, von denen der eine, kürzere, die Magnesiumspirale trägt, während der andere, längere, durch einen dünnen Platindraht mit dem unteren Ende des Magnesiums in Verbindung steht. Sobald man den elektrischen Strom in Bewegung setzt, — 4 bis 6 Elemente sind ausreichend, — erglüht der Platindraht und entzündet das Magnesium. Das Metall verbrennt sehr ruhig, allein in Folge der starken Wärmeentwicklung steigt der Druck, momentan wenigstens, recht erheblich. Man darf daher nicht allzugrosse Mengen Magnesiumdraht in Anwendung bringen. Die eben angegebenen Gewichtsgrenzen sind auch für diese Form des Versuches empfehlenswerth. Die Gewichtszunahme des Apparates wird begreiflich erst wahrnehmbar, wenn nach dem Erkalten desselben der Hahn geöffnet wird.

Ein noch instructiverer Versuch ist die Verbrennung des Phosphors in einem abgesperrten Luftvolum. Bei dem Phosphor liegen die Bedingungen ungleich günstiger wie bei dem Magnesium, insofern ersterer bei der Verbrennung um etwa $\frac{4}{3}$ seines Gewichtes zunimmt, während die Gewichtszunahme des Magnesiums nur $\frac{2}{3}$, also halb so viel, beträgt. Der Versuch wird ebenfalls in einem Zweiliterballon mit einem mehrfach durchbohrten Kork ange stellt. Wie bei dem Magnesiumversuche trägt eine dieser Durchbohrungen das kleine Glasmanometer, die zweite das rechtwinklige Glasrohr mit einem Hahn, die dritte aber einen

Kupferdraht, der unten in einen kleinen Löffel endigt, und die vierte endlich ein Glasrohr, dessen unteres offenes Ende bis beinahe auf den Löffel niederreicht, und dessen oberes erweitertes Ende mit einem Kork verschliessbar ist. Auf den Boden des Ballons wird nunmehr eine Schicht trockenen Eisenoxyds oder eines anderen gefärbten Pulvers gegeben und der Metalllöffel alsdann mit Asbest bedeckt, auf welchen schliesslich ein Stückchen trocknen Phosphors (etwa 0.5 g) so gelegt wird, dass es von dem offenen Ende des Rohrs berührt wird. Ein erhitzter kurzer Kupferdraht, den man durch das Rohr fallen lässt, entzündet mit Leichtigkeit den Phosphor. (Fig. 1.) Noch einfacher gestaltet sich die Anordnung des Apparates, wenn der Kork zwischen Manometer und Glashahn nur das an beiden Seiten offene Glasrohr trägt, an dessen unterem Ende ein kleiner Porcellantiegel mit Draht befestigt wird.



Die Anstellung des Versuches bedarf kaum einer besonderen Erläuterung. Man vergewissert sich durch Ansaugen mit der Wasserluftpumpe und Beobachtung des Manometers zunächst, dass der beschickte Apparat schliesst, und äquilibriert ihn alsdann an der Wage, wobei das Stückchen Kupferdraht, welches zum Anzünden dient, nicht zu vergessen ist. Man öffnet alsdann momentan den Kork des Rohres und lässt den heissen Draht einfallen. Die Verbrennung geht ruhig und langsam von Statten. Nur im ersten Augenblicke zeigt das Manometer eine kleine Erhöhung des Drucks. Das gebildete Phosphorsäureanhydrid bedeckt als weisser Anflug die Wände des Ballons. Man lässt nun erkalten. Das Gewicht des Apparates hat sich nicht geändert. Sobald das Manometer keine weitere Luftverdünnung zeigt, öffnet man den Hahn. Hat man diesen mit einer kleinen Pfeife in Verbindung gesetzt, — die Metallzunge einer Kindertrompete eignet sich trefflich für diesen Zweck, — so lässt ein weit hörbarer Ton das Einströmen der Luft erkennen. Nunmehr giebt sich eine erhebliche Gewichtszunahme zu erkennen, welche 0.4 und selbst 0.5 g erreichen kann.

Man kann die Entzündung des Phosphors begreiflich auch durch den elektrischen Strom bewerkstelligen; da aber die dünnen Platindrähte durch Bildung von leicht schmelzbarem Phosphorplatin jedesmal zerstört werden, so ist die Entzündung durch einen einfallenden heissen Kupferdraht vorzuziehen.

Gleichvolumigkeit der Kohlensäure mit dem bei ihrer Bildung verbrauchten Sauerstoffe. [41]

Der zur Veranschaulichung dieser Erscheinung früher von mir angegebene Apparat¹⁾, in welchem die Entzündung der Kohle durch den elektrischen Strom bewerkstelligt wird, kann zweckmässig durch den folgenden ersetzt werden, welcher dem im vorigen Paragraphen für die Verbrennung des Phosphors beschriebenen sehr ähnlich ist. Der mit trockenem Sauerstoff gefüllte Ballon trägt mittelst wohl-schliessenden Korkes eine mit Quecksilber beschickte, verschlungene Sicherheitsröhre (vergl. [40]). Neben derselben durchsetzt den Kork eine oben und unten offene, oben etwas erweiterte, unten etwas verengte Glasröhre, welche oben mit einem Kork verschlossen wird. Durch diese Röhre wird das an einem Ende schwach glimmende Kohlestäbchen in den Ballon geworfen. Das Kohlestäbchen ist dünn genug, um selbst den unteren verengten Theil der Glasröhre passiren zu können, und würde in den Ballon hineinfallen, wenn nicht der obere Theil mit einem Draht umwickelt wäre, durch welchen es in der Glasröhre hängen bleibt. Die Verbrennung erfolgt ganz ruhig, und man hat nicht zu befürchten, dass das Quecksilber aus der Sicherheitsröhre hinausgeworfen wird. Nach dem Erkalten des Apparates stellt sich das Quecksilber in beiden Schenkeln wieder in's Niveau.

Damit der Versuch gelinge, muss die geeignete Kohle in Anwendung kommen. Wollte man Holzkohle nehmen, so würde man kein brauchbares Resultat erhalten. Die Holzkohle enthält auch nach scharfem Ausglühen soviel Wasserstoff, dass eine sichtbare Wasserbildung erfolgt und eine erhebliche Volumverminderung beobachtet wird. Gaskohle ist zu schwer verbrennlich. Am besten eignen sich kleine Stäbchen, welche leicht erhalten werden, indem man sich einen steifen Teig von Kienruss mit etwas Gummiwasser bereitet und diesen durch ein Glasrohr treibt. Die so erhaltenen Stäbchen werden bei 100° getrocknet und in einem Kohlensäurestrom ausgeglüht. Solche Stäbchen liefern beim Verbrennen kaum eine Spur von Wasser. Gleichwohl wird nach der Herstellung der ursprünglichen Temperatur mitunter eine minimale Volumverminderung beobachtet, welche wohl daher rührt, dass das Stäbchen durch die Verbrennung verschwindet.

Der Gedanke lag nahe, auch die Gleichvolumigkeit des Schwefeldioxyds mit dem in ihm enthaltenen Sauerstoffe in ähnlicher Weise zur Anschauung zu bringen. Allein der Apparat ist für diesen Zweck zu empfindlich. Bei der Verbrennung des Schwefels selbst in gut getrocknetem Sauerstoff (auch in Luft) bildet sich stets etwas Schwefeltrioxyd, welches sich alsbald durch das Auftreten weisser Nebel zu erkennen giebt. Ich schrieb diese Bildung zunächst dem Einflusse

¹⁾ Hofmann, diese Berichte II, 251.

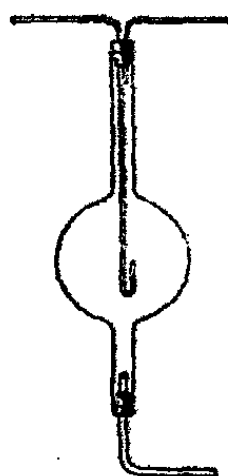
des zum Aufhängen des Schwefeltiegels verwendeten Platindrahtes zu. Allein auch in Abwesenheit von irgend welchen Metallen entstehen diese Dämpfe. Die Folge ist, dass stets ein etwas zu kleines Gasvolumen beobachtet wird.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass dieselbe Fehlerquelle auch den Versuch in dem früher beschriebenen Apparate¹⁾ beeinträchtigt. Da dieser Apparat aber eine geringere Empfindlichkeit besitzt, so macht sich die Volumverminderung nicht in demselben Maasse bemerklich.

Verbrennung von Sauerstoff im Wasserstoff. [42]

Voreine Reihe von Jahren habe ich der Gesellschaft eine einfache Vorrichtung beschrieben²⁾, welche gestattet, ein Gas in einem anderen, z. B. Sauerstoff in Wasserstoff oder Chlor in Schwefelwasserstoff u. s. w., zu verbrennen. Bei Anwendung dieser Vorrichtung tritt der Wasserstoff oder der Schwefelwasserstoff oben ein und unten aus, während die Röhre, welche den Sauerstoff oder das Chlor liefert, von unten nach oben durch die an der unteren Mündung brennende Flamme des Gases geschoben wird, an welcher sich das andere Gas entzündet. Der Versuch ist ungleich leichter und ganz gefahrlos, ebenso wird das häufige Abspringen des unteren Röhrenansatzes beseitigt, wenn man einen starken Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffstrom durch eine Glaskugel (von etwa 500—600 ccm Inhalt) mit offenen Röhrenansätzen von unten nach oben leitet und den Sauerstoff oder das Chlor, aus einer umgebogenen Röhre ausströmend, durch die an der oberen Mündung brennende Flamme einführt. Die eingeschaltete Figur (Fig. 2) bedarf keiner näheren Erläuterung.

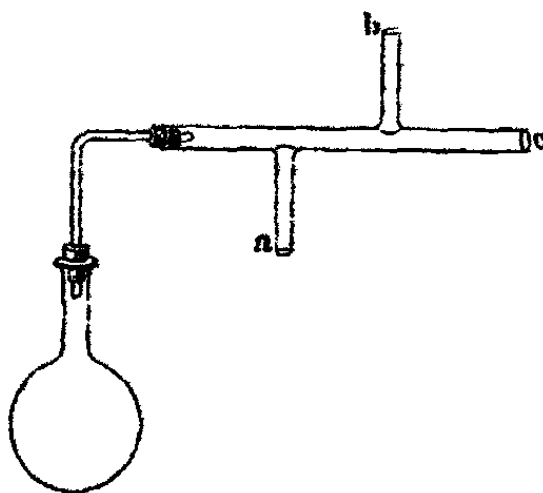
Fig. 2.



Volumgewicht des Wassergases. [43]

Dass der Wasserdampf leichter ist als die Luft, ergibt sich allerdings schon aus dem Aufwärtssteigen eines aus einer horizontalen Röhre ausströmenden Dampfstrahls. Zur Veranschaulichung des Volumgewichtes dient aber noch zweckmäßiger eine Glasröhre mit zwei Ansätzen in entgegengesetzter Richtung (Fig. 3). Im Anfange des Versuchs ist die Röhre *a* offen, während die Röhren *b* und *c* mit Korken

Fig. 3.



¹⁾ Hofmann, loco cit. supra.

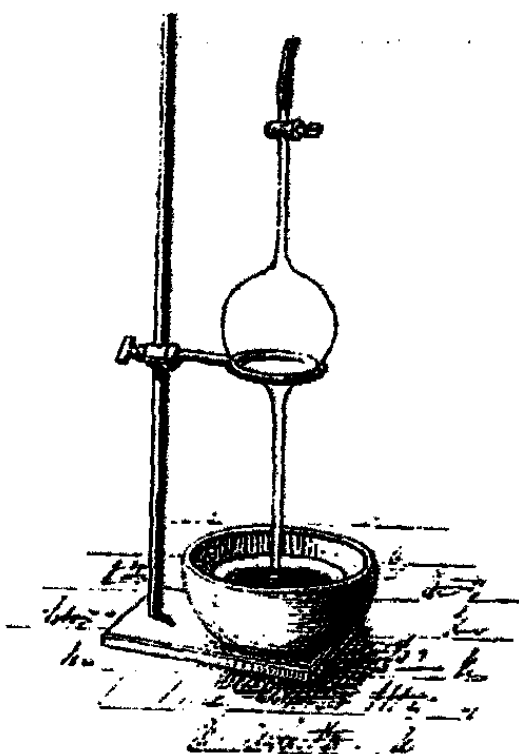
²⁾ Hofmann, diese Berichte III, 437.

geschlossen sind. Das Wassergas hat keinen anderen Ausweg und entweicht bei *a* nach unten. Nun wird die Röhre *c* geöffnet, alsbald entweicht bei *a* kein Gas mehr, welches nunmehr bei *c* austritt. Endlich wird auch der Kork bei *b* entfernt, so dass alle drei Röhren geöffnet sind. Das Wassergas entweicht alsdann nur noch aus der Röhre *b*.

Volumetrische Beziehung zwischen flüssigem und gasförmigem Wasser. [44]

Unter den mannichfachen Formen, welche man dem zur Veranschaulichung dieser Beziehung bestimmten Apparate geben kann,

Fig. 4.



empfehlte sich die folgende durch Einfachheit und Eleganz. Eine starke Glaskugel von etwa 300 ccm Capacität ist mit zwei einander gegenüber stehenden engen Glasröhren versehen, von denen die obere mittelst eines Glashahnes geschlossen werden kann (Fig. 4.) Die Kugel ist so aufgehängt, dass die offene Röhre in einer Entfernung von etwa 1 cm von dem Spiegel einer Quecksilberwanne mit der Atmosphäre communicirt. Nun wird ein kräftiger Wassergasstrom, aus einem Dampfkessel entwickelt, durch den Glashahn in die Kugel geleitet. Nach 5—6 Minuten ist jede Spur von Luft aus der Kugel entfernt. Man senkt nunmehr den Apparat, so dass die Mündung des unteren Rohrs

in das Quecksilber eintaucht, indem man gleichzeitig den Glashahn schliesst. Als bald beginnt das Quecksilber in der Kugel aufzusteigen, und nach wenigen Augenblicken hat sich das verdichtete Wasser als kurzer, dünner Faden unter dem Glashahn angesammelt, während die Kugel von Quecksilber erfüllt ist.

Dichtigkeitsmaximum des Wassers. [45]

Der Glasschwimmer zur Veranschaulichung dieser Erscheinung, welchen ich früher¹⁾ beschrieben habe, muss, da das Gewicht durch umwickelten Platindraht eingestellt ist, vor dem Gebrauche stets noch

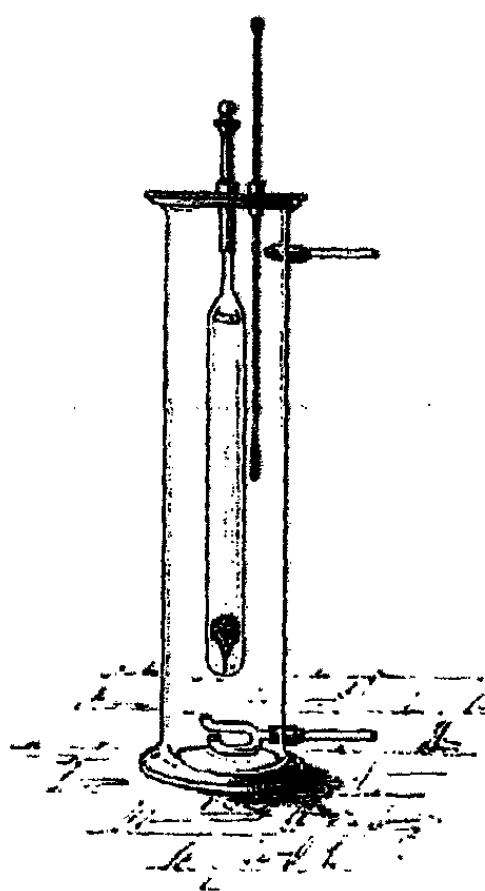
¹⁾ Hofmann, Diese Berichte IV, 532.

einmal adjustirt werden, da kleine Mengen Staub u. s. w., welche sich zwischen den Drahtwindungen ansetzen, das Ergebniss des Versuches schwankend machen können. Ich bediene mich daher neuerdings noch eines anderen Apparates.

Eine unten geschlossene Glasröhre von 15 cm Länge und 2 cm Durchmesser ist mit destillirtem Wasser gefüllt, in welchem ein gefärbter Glaskörper bei 4° gerade noch schwimmt (Fig. 5). Steigt die Temperatur über oder fällt sie unter die genannte, so sinkt der Glaskörper. Sobald das Gewicht des Glaskörpers in geeigneter Weise eingestellt ist, wird auch das obere Ende des Rohrs zugeschmolzen. In dieser Form ist der Apparat ein für alle Mal fertig.

Man stellt den Versuch am besten in der Art an, dass man das Maximumdichtigkeitsrohr, — so werde der Apparat genannt, — in einem Cylinder mit Eiswasser umgiebt. Der Glaskörper liegt in diesem Falle am Boden. Nun lässt man langsam einen Strom Wasser von gewöhnlicher Temperatur von unten nach oben durch den Cylinder fliessen. Nach einiger Zeit steigt der Glaskörper bis zur Oberfläche, um bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf den Boden des Cylinders zurückzufallen. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass die Temperatur, welche das Wasser in dem äusseren Cylinder in dem Augenblicke zeigt, in welchem der Glaskörper oben anlangt, nicht die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums sondern eine um einige Grade höhere ist. Bei meinem Apparate hat das Wasser des äusseren Cylinders in jenem Augenblicke etwa 7—8°.

Fig. 5.



Zerlegung des Wassers durch metallisches Natrium. [46]

Einige sehr unliebsame Explosionen, welche mir in letzter Zeit vorgekommen sind, legen mir die Pflicht auf, eine Quelle der Gefahr anzudeuten, welche der bezeichnete Versuch bietet, wenn er in der Form ausgeführt wird, die ich angegeben habe. Ich pflegte die auf dem Wasser schwimmende Kugel mit einem kleinen, löffelförmig gebogenen Drahtnetze zu fangen und unter die Mündung eines mit Wasser gefüllten, über der Wanne aufgehängten Cylinders zu bringen. (Vergl. Einleitung in die moderne Chemie 6. Aufl., S. 4.) Es kommt

vor, dass unter dem Löffel eine Luftblase zurückbleibt; wenn nun gleichzeitig eine etwas grössere Natriumkugel mit dem Löffel gefasst wird, so kann sich diese, an der freien Bewegung auf dem Wasser gehindert, bis zum Glühen erhitzen; das gebildete Knallgas wird dann mit grosser Heftigkeit verpuffen. Es sind mir mehrfach Wanne und Cylinder in Stücke zerschmettert worden, ehe die Bedingungen der Explosion festgestellt wurden. Wenn die Luft sorgfältig ausgeschlossen wird und die Natriumkugeln die Grösse einer mässigen Erbse nicht übersteigen, so ist der Versuch ganz ungefährlich.

Man kann indessen den Löffel vollständig entbehren. Einfacher, eleganter und ganz sicher gestaltet sich der Versuch, wenn man die Natriumkugel an einer gewöhnlichen Packnadel aufspiesst und unter die Mündung des Cylinders bringt, wo sie sich alsbald von der Nadel ablöst, um in dem Wasser aufzusteigen. Das Einbringen der Nadel muss rasch geschehen, damit sich die Kugel nicht früher ablöse und für den Versuch verloren gehe.

Alternirende Zerlegung und Wiederbildung des Wassers. [47]

Der bekannte Versuch, das Wasser in einem Endiometer durch den elektrischen Strom zu zerlegen und die entwickelten Gase durch den Funken wieder zu vereinigen, welcher gewöhnlich mit der Zertrümmerung der Röhre endigt, lässt sich sehr bequem und ganz sicher in der U-Röhre ausführen. Der geschlossene Schenkel des Apparates ist in diesem Fall oben mit Funkendrähnen, etwas tiefer mit Polplatten versehen. Der Bug der U-Röhre wird bis in die Nähe der Polplatten mit Quecksilber gefüllt; der obere Theil des geschlossenen Schenkels enthält das angesäuerte Wasser. Man verschliesst den offenen Schenkel mit einem Kork, lässt das Quecksilber aus dem Ablasshahn abfliessen, bis es in dem luftgefüllten Schenkel 5—6 cm niedriger steht als in dem anderen, hängt alsdann die Polenden einer Inductionsmaschine in die Oesen der Funkendrähne und setzt den an den Polplatten zur Wirkung kommenden elektrischen Strom in Bewegung. Sobald das Niveau der Flüssigkeit bis unter die Funkendrähne herabgedrückt ist, springt der Funken der Inductionsmaschine über und entzündet das Knallgas, und zwar, in Folge der Luftverdünnung auf der anderen Seite, ohne allen Stoss. Die Entwicklung beginnt von Neuem, und das Spiel dauert fort, so lange die Anordnung des Apparates dieselbe bleibt.

Volumetrische Analyse des Ammoniaks. [48]

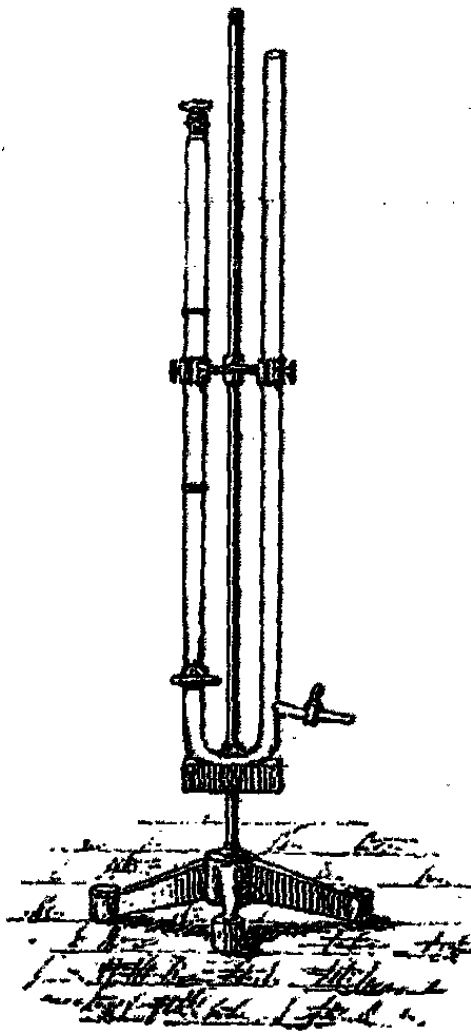
Schon vor vielen Jahren habe ich einen Versuch beschrieben; in welchem man die volumetrische Analyse des Ammoniaks in der Weise durch Chlorgas bewerkstelligt, dass der Stickstoff direct gemessen wird,

der Wasserstoff in dem verbrauchten Chlorvolumen gegeben ist. Der Versuch ist in dem Werkchen: *Einleitung in die moderne Chemie* (6. Auflage S. 64) eingehend beschrieben.

Ich bediene mich zur Anstellung dieses Versuches neuerdings einer U-Röhre von besonderer Anordnung, welche, da sie sich auch für manche andere Versuche eignet, (vergl. [38]) hier kurz erwähnt werden mag. Wie ein Blick auf die eingeschaltete Zeichnung (Fig. 6) lehrt, unterscheidet sie sich von den gewöhnlichen U-Röhren nur dadurch, dass der eine oben mit einem eingeriebenen Glasstöpsel versehene Schenkel in der Nähe des Bogen, dem Ablasshahn im anderen Schenkel gegenüber, aber etwas höher, gleichfalls einen Glashahn trägt, welcher des besseren Verständnisses halber als Scheidehahn bezeichnet werden mag. Der Stöpsel muss öfters aufgebunden werden und ist deshalb mit einer Kerbe versehen. Mit diesem Apparate gelingt der Versuch ungleich sicherer und schärfer als nach der bisher üblichen Weise und geht überdies wesentlich schneller von Statten.

Zunächst wird der Raum zwischen Scheidehahn und Stöpsel, der durch Kautschukringe in 3 gleiche Volume getheilt ist, von dem offenen Schenkel aus mit reinem Chlorgas gefüllt. Man lässt das Gas zu dem Ende so lange durch das Rohr strömen, bis es beim Entweichen von Natronlauge völlig absorbirt wird. Nun wird das Chlor (3 Volume) durch Aufsetzen des Glasstöpsels und Umdrehen des Scheidehahnes abgesperrt, und der offene Schenkel, nachdem durch wiederholtes Eingiessen von Wasser alles Chlor entfernt ist, mit Ammoniakflüssigkeit gefüllt, welche mit Lacmustinctur dunkelblau gefärbt ist. Man öffnet zweckmässig den Glasstöpsel noch einmal, um das Chlor die Tension der Atmosphäre annehmen zu lassen, dreht nun den Apparat um, damit eine unter dem Scheidehahne haftende Luftblase entweiche, und lässt alsdann durch vorsichtiges Oeffnen dieses Hahnes etwa 10 cem Ammoniakflüssigkeit (nicht mehr) in das Chlor eintreten; man schliesst wieder, lässt das überschüssige Ammoniak durch den Ablasshahn ausfliessen und schüttelt 3—4 mal, bis die Flüssigkeit nicht mehr schäumt. Nun wird der offene Schenkel mit verdünnter Schwefelsäure (1 Volum Schwefelsäure auf 20 Volume

Fig. 6.



Wasser) gefüllt, die am Scheidehahn sitzende Luftblase durch Umdrehen entfernt und der Schwefelsäure durch Öffnen des Hahnes Zutritt zu dem Ammoniak gestattet. Die blaue Lösung röthet sich und erfüllt, nach dem Adjustiren der Flüssigkeit in beiden Schenkeln, zwei Drittheile des Compartimentes zwischen Stöpsel und Scheidehahn. An die Stelle von 3 Volumen Chlor ist 1 Volum Stickstoff getreten.

Volumetrische Beziehung des Ammoniakgases zu dem in ihm enthaltenen Stickstoff. [49]

Wenn die Einwirkung eines gemessenen Chlervolums auf eine Ammoniaklösung erwünschten Aufschluss über das Verhältniss giebt, in welchem Wasserstoff und Stickstoff im Ammoniak vereinigt sind, so gestattet die Entwicklung des Stickstoffs aus Ammoniaksalzen mit alkalischer Bromlösung, nach dem Vorgange von W. Knop, eine elegante Veranschaulichung auch des Stickstoffvolums, welches in einem abgemessenen Volume Ammoniakgas enthalten ist. Der Versuch wird mit demselben Apparate (Fig. 6) ausgeführt, der auch für das Studium der Einwirkung des Chlors auf eine Ammoniaklösung Verwerthung findet.

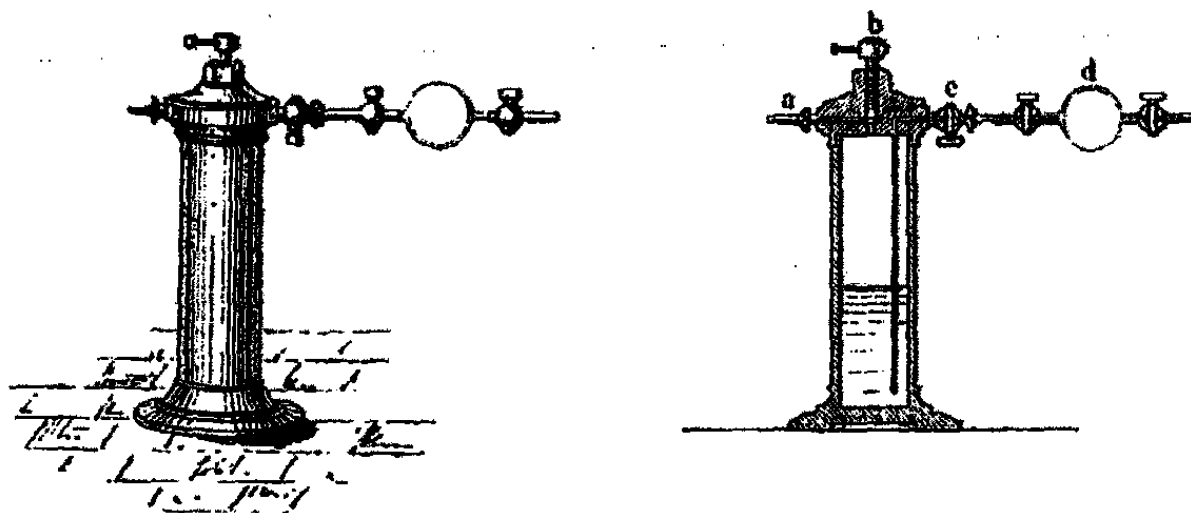
Der zwischen Glasstöpsel und Scheidehahn befindliche Raum der Röhre, welcher durch einen Kautschukring in 2 gleiche Volume getheilt ist, wird zunächst mit reinem, trockenem Ammoniakgas gefüllt, indem man dasselbe bei geöffnetem Scheidehahn von dem offenen Schenkel aus durch die ganze Röhre streichen lässt, bei fortdauerndem Strome den Glasstöpsel aufsetzt und nach dem Öffnen des anderen Schenkels den Scheidehahn schliesst. Nun wird das Ammoniak aus dem offenen Schenkel durch mehrmaliges Ausspülen mit Wasser entfernt und dieser Schenkel mit einer frisch bereiteten Lösung von 20 cem Brom in 300 cem 10 procentiger Natronlauge gefüllt. Man lässt durch Umdrehen des Apparates die an dem Scheidehahn sitzende Luftblase entweichen und gestattet alsdann durch Öffnen des Hahnes der Bromlösung in das Ammoniakgas einzufliessen. Nunmehr wird der Hahn geschlossen und der Apparat geschüttelt; alsbald sieht man, wie die Flüssigkeit nach dem Wiederöffnen desselben in den Ammoniakschenkel eintritt, bis sie die Hälfte des Compartimentes zwischen Stöpsel und Scheidehahn erfüllt hat. An die Stelle von 2 Volumen Ammoniakgas ist 1 Volum Stickstoff getreten.

Verflüssigte Gase [50].

Schon seit vielen Jahren bediene ich mich für Vorlesungszwecke fast ausschliesslich des verflüssigten Schwefeldioxyds, welches das Gas momentan und in beliebigem Strome zur Verfügung stellt und daher auch schon aus ökonomischen Gründen zu empfehlen ist. Die Ver-

flüssigung des Dioxyds geschah früher in einem Glasapparate¹⁾, der etwa 300 ccm der Flüssigkeit fasst. Der Apparat ist 16 Jahre im Gebrauche gewesen, ohne dass sich ein Uebelstand geltend gemacht hätte. Die äusserst heftige Explosion einer mit flüssigem Schwefeldioxyd beschickten Glasflasche in der chemischen Abtheilung der Berliner Gewerbeausstellung im Jahre 1879 hat indessen gezeigt, dass die Handhabung des flüssigen Schwefeldioxyds in gläsernen Apparaten immerhin mit einiger Gefahr verbunden ist. Die explodirte Flasche war allerdings von wesentlich anderer Construction als der von mir verwendete Apparat; ich habe es gleichwohl für angezeigt erachtet, das Glasgefäss durch einen Metallapparat zu ersetzen.

Fig. 7.



Dieser Apparat ist in Kupfer ausgeführt; seine Anordnung ergibt sich aus einem Blick auf die angefügte Zeichnung Fig. 7. Der Cylinder hat eine Höhe von 18 cm und einen Durchmesser von 5.2 cm. Die Dicke des Metalls ist 0.60 cm, so dass jede Gefahr einer Explosion ausgeschlossen ist. Der massive Deckel des Apparates ist aufgeschraubt. Die Mündung *a*, welche durch die Schraube *b* verschlossen wird, liefert einen Strom gasförmiger Säure. Die Beschickung erfolgt durch die Mündung *c*, welche nach Innen mit einem bis unter den Spiegel der Flüssigkeit tauchenden Rohre in Verbindung steht; sie liefert daher auch beim Oeffnen einen Strahl des verflüssigten Gases. Zur Aufsammlung begrenzter Mengen der Flüssigkeit dient eine Glaskugel *d* mit zwei angekitteten Metallhähnen, welche an die Mündung *c* angeschraubt werden kann.

Ein Apparat von den angegebenen Dimensionen hat eine Capacität von 382 ccm. Wenn er mit 350 g flüssigen Schwefeldioxyds gefüllt ist, so bleiben 139 ccm frei, da 350 g der flüssigen Säure (Vol.-Gew. = 1.44) nur 243 ccm erfüllen; man hat daher $\frac{350}{2.87} = 122$ Normalliter Gas zur Verfügung, welcher Vorrath mehr als den Jahresbedarf deckt.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte II, 263.

Der Apparat ist seit etwa zwei Jahren im Gebrauch und hat sich trefflich bewährt. Nachdem er 12 Monate lang mit dem Dioxyd beschickt gewesen war, wurde der Deckel abgeschraubt: die innere Kupferwand zeigte sich noch ebenso spiegelblank wie sie bei der Füllung gewesen war. Man hat nur Sorge zu tragen, dass das Gas vollkommen trocken in den Apparat gelange.

In ähnlicher Weise lässt sich Ammoniakgas bequem im flüssigen Zustande aufbewahren. Ich habe für diesen Zweck bisher keinen besonderen Apparat herstellen lassen sondern die schmiedeeiserne Flasche des Natterer'schen Apparates verwendet, welche gewöhnlich zur Verdichtung der Kohlensäure dient. Eine solche Flasche fasst beiläufig 500 g flüssigen Ammoniaks; man hat also bei voller Beschickung der Flasche einen Vorrath von nicht weniger als $\frac{500}{0.762} = 656$ Normal-liter Ammoniakgas in Bereitschaft.

Die im Vorstehenden angedeutete Verwerthung verflüssigter Gase für Laboratoriumszwecke ist zunächst durch die in stetigem Wachsen begriffene Verwendung derselben in der Industrie veranlasst worden. Gelegentlich eines der wissenschaftlichen Deputation im Unterrichtsministerium bezüglich dieser Verwendung erstatteten Berichtes, hab' ich eine Reihe mannichfach zerstreuter Notizen über diese Frage gesammelt, welche vielleicht dem einen oder dem anderen Fachgenossen von Interesse sein dürften.

Bekannt ist, dass das Stickstoffoxydul innerhalb weniger Jahre das vorwaltende Anästheticum der Zahnarzneikunde geworden ist. Nur verhältnissmässig selten stellen sich indessen die Zahnärzte das Gas selber dar; in der grossen Mehrzahl von Fällen wird es ihnen von der chemischen Industrie im verflüssigten Zustande geliefert. Die schmiedeeisernen Flaschen enthalten in der Regel 850 g flüssiges Stickoxydul oder $\frac{850}{1.97} = 431$ Normalliter Gas, welche für gewöhnliche Temperatur zu 450 L gerechnet werden. Diese Flaschen, welche zu einem Preise von 25 Mark pro Stück im Handel sind, werden zum grossen Theil von der Firma George Barth & Co. in London, theilweise aber auch von der Firma Losse in Berlin erzeugt. Interessant war es mir, von den HHrn. Dr. Grohnwald und O. Maass zu erfahren, dass sich nach zuverlässigen Angaben die Quantität des jährlich in Deutschland verbrauchten Stickoxyduls auf wenigstens 1000 Flaschen beläuft und dass, da eine Flasche, allerdings nur mit geeignet construirten Apparaten zu 50 bis 60 Narcosen ausreicht, etwa 50—60 000 Zahnoperationen unter dem Einflusse des Stickoxyduls ausgeführt werden.

Eine noch ausgebreitetere Anwendung hat die flüssige Kohlensäure gefunden, seit Hr. F. A. Krupp¹⁾ in letzter Zeit begonnen hat,

¹⁾ Friedrich Alfred Krupp, Reichspatent No. 17056, 30. Juni 1881.

dieselbe der Eisenindustrie dienstbar zu machen. Vorübergehend ist dieselbe dem Vernehmen nach zu Versuchen verwendet worden, durch Abkühlung die Verstärkungsringe, welche durch Aufziehen im glühenden Zustande und Erkaltenlassen auf den Geschützröhren »aufgeschrumpft« werden, wieder abzulösen. Von ungleich grösserer Bedeutung ist die Verwendung des Druckes der flüssigen Kohlensäure zur Dichtung von Stahlgüssen in geschlossener Form. Nach Mittheilungen, die ich Hrn. C. Gerstner verdanke, wird die Kohlensäure für den gedachten Zweck in Gussstahlgefässen aufbewahrt, welche 100 Kilo des verflüssigten Gases enthalten. Diese Kohlensäurebomben stehen auf kleinen Wagen, welche mit geeigneten Heizvorrichtungen versehen sind, um die durch Vergasung der Flüssigkeit verbrauchte Wärme zu ersetzen. Auf diese Weise kann der Druck in enormer Weise gesteigert werden; derselbe soll sich nach Angaben in dem Krupp'schen Patente bei 200° auf etwa 800 Atmosphären belaufen.¹⁾

Wenn man einmal flüssige Kohlensäure im Grossen zur Verfügung hat, so ergeben sich zahlreiche Anwendungen, welche auf den ersten Blick allerdings befremdlich erscheinen. Dass die Krupp'schen Werke ihren Bedarf an Blockeis durch eine mit comprimierter Kohlensäure continuirlich betriebene Eismaschine erzeugen, nimmt uns nicht Wunder. Seltsamer klingt, was uns über die neueste Evolution dieser Industrie berichtet wird, dass nämlich für die Krupp'schen Consumanstalten das Sodawasser, wenn auch nicht ausschliesslich, mit flüssiger Kohlensäure bereitet wird.

Ebenso scheint sich das Verfahren des Hrn. Dr. Raydt²⁾, das Bier durch mit flüssiger Kohlensäure erzielten Druck zum Ausschank zu bringen, nicht geringen Beifalls zu erfreuen.

Eine der interessantesten Anwendungen der flüssigen Kohlensäure endlich ist neuerdings von dem Berliner Branddirector Hrn. Major Witte gemacht worden. Derselbe hat die Dampfspritzen der hiesigen Feuerwehr mit Kohlensäurebomben versehen, mit deren Hülfe der Motor so lange betrieben wird, bis der Dampf die nöthige Spannung angenommen hat, um die Maschine in Bewegung zu setzen. Die comprimerte Kohlensäure strömt bei dieser Einrichtung direct in den Dampfraum ein. Bei Abfahrt der Spritze von der Station

¹⁾ Die Krupp'sche flüssige Kohlensäure ist bereits im Handel. Damit dieselbe mit »Feuerzug« versendet werden könne, schreibt die Behörde vor, dass die Gefässe vor der Füllung und dann einmal im Jahre, auf 250 Atmosphären Widerstand geprüft werden. Die aus Gussstahl oder Schmiedeeisen hergestellten cylindrisch geformten Behälter für 8 kg flüssiger Kohlensäure müssen bei 1 m Höhe und 11.7 cm Durchmesser eine Wandstärke von 9 mm haben. Für die grossen birnförmigen Behälter zur Aufnahme von 340 kg Kohlensäure ist bei einer Länge von 2.75 m und einem Maximal-Durchmesser von 75 cm eine Wandstärke von 6.4 cm vorgeschrieben.

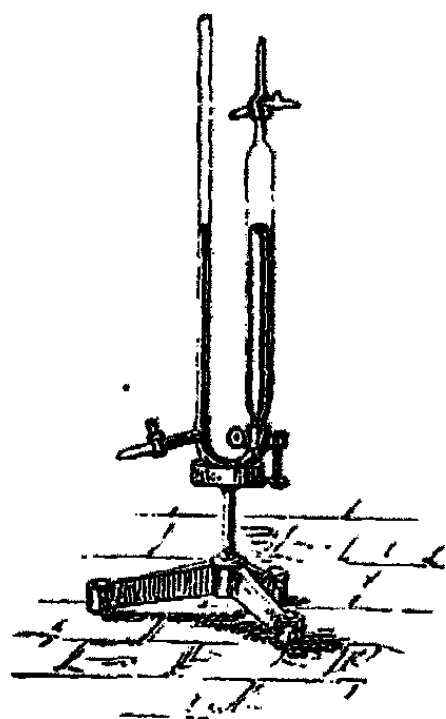
²⁾ Wilhelm Raydt, Reichspatente No. 15039 und 16826, 21. October 1880.

wird der Dampfkessel alsbald angeheizt; bei ihrer Ankunft auf der Brandstätte ist man aber doch noch vorzugsweise auf die Kohlensäure, als bewegende Kraft angewiesen, dann kommt eine Zeit, in welcher Kohlensäure und Wasserdampf zusammen fungiren. endlich ist die Temperatur hoch genug, um die Kohlensäure abzustellen und mit Dampf allein zu arbeiten. Durch diese Einrichtung kann die Spritze um 4 bis 5 Minuten früher in Thätigkeit kommen, als wenn sie nur mit Dampf betrieben würde, ein Zeitgewinn, welcher bei einem Brande schwer in's Gewicht fällt. Der Verbrauch an flüssiger Kohlensäure ist beiläufig 8 Kilo; es muss aber die doppelte Menge, und zwar in zwei Flaschen, mitgeführt werden, weil etwa die Hälfte des Flascheninhaltes durch die Abkühlung gefriert. Ein höchst gelungener Versuch des Hrn. Major Witte, dem Verfasser in letzter Zeit beiwohnen durfte, liess die hohe Bedeutung dieser Neuerung in ihrem ganzen Umfange erkennen. Dem Vernehmen nach beabsichtigt die Firma Kanheim & Co., in deren Besitz die Raydt'schen Patente übergegangen sind, die Fabrikation der flüssigen Kohlensäure im Grossbetriebe zu veranstalten. und es lässt sich nicht bezweifeln, dass die Entfaltung dieses neuen Industriezweiges nicht ermangeln wird, auch der Wissenschaft zu Gute zu kommen.

Schwefelsäurefabrikation. [51]

In den chemischen Lehrbüchern sind mehrfach ziemlich complicirte Apparate verzeichnet, welche den Process der Schwefelsäurefabrikation in der Bleikammer veranschaulichen sollen. Ich habe mich Jahre lang in meinen Vorlesungen gleichfalls eines solchen Apparates bedient,

Fig. 8.



ohne aber an den mit demselben angestellten Versuchen besondere Freude zu haben. Das wesentliche Moment der alternirenden Oxydation und Reduction des Stickoxyds, d. h. die Rolle, welche es als Träger des Schwefelsäureprocesses spielt, kommt bei der Handhabung solcher Apparate nur sehr unvollkommen zur Anschauung. Ein quantitativer Einblick in die Reaction ist völlig ausgeschlossen.

Ich habe versucht, diesen Mängeln durch die Construction eines besonderen Apparates zu begegnen.

Derselbe besteht in einer U-Röhre (Fig. 8), deren Schenkel verschiedene Durchmesser haben. Der enge, offene Schenkel hat unten den gewöhnlichen Ablasshahn, der weite Schenkel ist oben mittelst eines Dreiwegehahnes

geschlossen. Man kann den weiten Schenkel graduiren lassen; es ist dies aber keineswegs nöthig.

Der Apparat lässt sich auch so anordnen, dass beide Schenkel durch eine etwas längere starke Kautschukröhre verbunden sind; man erspart auf diese Weise den Ablasshahn des engen Schenkels.

Bei Anstellung des Versuches beschickt man den mit Quecksilber gefüllten Apparat zunächst mit etwa 40 ccm Stickoxyd und bezeichnet den Stand des Quecksilbers mit einem Papierstreifen. Dann lässt man etwa 60 ccm reinen Schwefeldioxyds, — am besten aus einem Apparate, welcher das verflüssigte Gas enthält (vergl. [50]), — eintreten; beide Gase mischen sich ohne Veränderung. Der reine trockne Sauerstoff, welcher nunmehr in den Apparat gelassen wird, muss genau das halbe Volum des zugelassenen Schwefeldioxyds, also in dem angenommenen Falle 30 ccm, betragen. Man hat dieses Volum in einem gewöhnlichen Vorlesungs-Eudiometer¹⁾ bereits abgemessen, und es handelt sich nur noch darum, dasselbe ohne Verlust und ohne dass Luft mit eintrete überzuführen, was am besten erreicht wird, wenn man die Oeffnungen des Hahnes und des Verbindungsschlauches mit Quecksilber gefüllt hat.

Beim Eintreten des Sauerstoffs bilden sich rothe Dämpfe, während sich das Gasvolum vermindert; es ist jetzt noch nöthig, die Reaction durch Wasserdampf zu vollenden. Um den Apparat zu schützen, ist es zweckmässig, den Dampf einen Augenblick von Aussen vorsichtig auf den weiten Schenkel, zumal aber auf den Dreivegehahn, zu leiten. Beim Eintreten des Dampfes zeigen sich vorübergehend die Bleikammerkrystalle, welche sich aber schnell unter Aufbrausen zersetzen; nachgerade sind die rothen Dämpfe verschwunden, und nach der Abkühlung und dem Adjustiren des Quecksilbers hat man wieder das ursprüngliche Volum des farblosen Stickoxyds, während auf dem Quecksilber eine dünne Schicht von Schwefelsäure schwimmt. Es darf nicht zuviel Wasserdampf eingelassen werden, weil sich etwas Stickoxyd in der Flüssigkeit löst.

Man kann den Versuch auf dieselbe Weise wiederholen; es ist aber bequemer, nunmehr eine bereits vorbereitete Mischung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff (im Verhältniss von 2 Vol. zu 1 Vol.) einzulassen und diese alsdann durch Wasserdampf in Schwefelsäure zu verwandeln. Auch jetzt zeigt sich nach dem Erkalten und Adjustiren wieder nahezu das ursprüngliche Volum Stickoxyd. Indessen vermindert sich das Volum allmählich, wegen der Löslichkeit des Stickoxyds in der Flüssigkeit, um ein Geringes.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte II, 250.

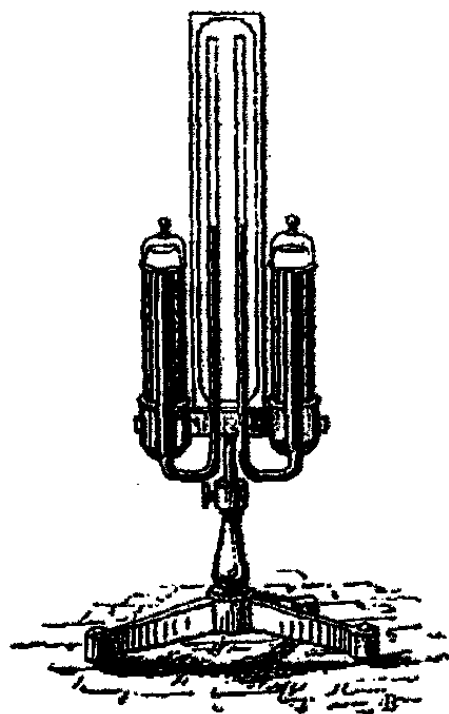
Zum Schlusse treibt man zunächst durch Eingiessen von Quecksilber das rückständige, durch die Bildung rother Dämpfe leicht erkennbare Stickoxyd aus dem oberen und alsdann die gebildete Schwefelsäure aus dem horizontalen Arme des Dreiwegehahnes aus; letztere braucht dann nur noch durch Barytlösung identificirt zu werden.

Experimentale Demonstration des Dulong-Petit'schen Gesetzes. [52]

Seitdem die Ermittlung der specifischen Wärme behufs Bestimmung der Atomgewichte wiederum so sehr in den Vordergrund getreten ist, habe ich mich öfters bemüht, einen Apparat zu construiren, mit dessen Hülfe sich in der Vorlesung ein Fundamentalversuch zur Veranschaulichung der Gleichheit der Atomwärme anstellen liesse.

Nacheinander habe ich die verschiedenen Principien, welche der Untersuchung der specifischen Wärme, der Verbrennungswärme u. s. w. zu Grunde liegen, für den gedachten Zweck zu verwerthen gesucht; in den meisten Fällen aber wurden die Erscheinungen durch äussere Einflüsse bis zur Unkenntlichkeit entstellt oder sie waren nicht auffallend genug, um sich in erwünschter Weise für die Demonstration zu eignen.

Fig. 9.



Der Apparat (Fig. 9), welcher sich nach mancherlei Modificationen schliesslich als zweckmässig erwiesen hat, besteht im Wesentlichen aus zwei grossen, gleichgehenden Quecksilberthermometern, deren Gefässe so angeordnet sind, dass sie die hinsichtlich ihrer Atomwärme mit einander zu vergleichenden Metalle aufnehmen können. Die am unteren Ende dieser Gefässe angeschmolzenen, im Lichten etwa 2 mm weiten Glasröhren, in denen die Ausdehnung des Quecksilbers zur Anschauung gelangt, sind umbogen, so dass jedes Thermometer eine Art U-Röhre bildet. Die cylindrisch geformten Gefässe haben eine Höhe von 15 bis 16 cm und einen Durchmesser von 3.5 cm; in die-

selben sind oben offene, unten geschlossene Glasröhren von etwa 2.5 mm Durchmesser eingeschmolzen, welche beinahe bis auf den Boden reichen. Nur der oben geschlossene Raum zwischen den beiden Glaswänden ist mit Quecksilber gefüllt; auf diese Weise sind zwei von Quecksilberwänden umfangene Hohlcylinder entstanden, welche zur Aufnahme der

erwärmten Metallstäbe bestimmt sind. Um Luftströmungen zu verhindern, sind diese Gefässe mit übergreifenden Glasdeckeln versehen¹⁾.

Man kann diese Thermometer mit Hülfe gewöhnlicher Retortenhalter einspannen. Bequemer ist es, sie ein für alle Mal auf einem besonders angeordneten Stativ zu befestigen. Zu dem Ende trägt die vertical bewegliche Stange, welche in dem Fusse sitzt, einen horizontalen viereckigen Arm, auf welchem sich zu beiden Seiten eine entsprechend geformte Hülse einschieben und befestigen lässt. An diesen Hülsen sitzen geschlitzte Metallköpfe, in denen die Thermometergefässe bequem Platz finden. Um die directe Berührung mit dem Metall zu verhindern, sind die Glasgefässe in eine Lage Watte gehüllt. Ueber dem horizontalen Arme des Apparates erhebt sich schliesslich, in einem Metallrahmen gefasst, eine Platte von Milchglas, welche, von hinten beleuchtet, den Gang der Thermometer, selbst aus erheblicher Ferne, zu beobachten gestattet.

Bei Anstellung der Versuche sind die beiden Thermometer so adjustirt, dass sich die Quecksilbersäulen im Niveau befinden. Die beiden auf ihre Atomwärme mit einander zu vergleichenden Metalle stehen in Form von Cylindern zur Verfügung, welche im Gewichtsverhältnisse der Atomgewichte gearbeitet sind; zur bequemen Befestigung seidener Schnüre endigen dieselben oben in Knöpfen und sind überdies, um die directe Berührung mit dem Glase zu vermeiden, in Flanellhüllen eingenäht. Das Erwärmen geschieht in Glasröhren, welche nebeneinander in einem verschliessbaren kupfernen Paraffinbade stehen. Man erhitzt zweckmässig auf 150 bis 175°. Die erwärmten Metallcylinder werden an den seidenen Schnüren gefasst und möglichst schnell und gleichzeitig in die Thermometergefässe gebracht, deren Böden, um Erschütterungen beim Einführen der Metalle zu vermeiden, mit dicken Lagen von Baumwolle bedeckt sind. Das Quecksilber erhebt sich nimmehr in beiden Thermometern auf dieselbe Höhe.

Für die Anstellung des Versuches empfiehlt es sich, Blei und Zink zu wählen. Die Atomgewichte beider liegen hinreichend weit auseinander, um die Verschiedenheit der verglichenen Gewichtsmengen durch einen einfachen Versuch mit der Handwage zur Anschauung zu bringen. Drei Zinkcylinder wiegen noch weniger als ein Bleicylinder. Ueberdies weichen die ermittelten Atomwärmen beider Elemente nicht weit von einander ab. Nähme man Aluminium und Blei, so würde die Differenz der Atomgewichte allerdings weit grösser sein, allein die Atomwärmen beider Elemente liegen weiter ausein-

¹⁾ Die Anfertigung solcher gleichgehender Thermometer bietet selbst dem geübten Glaskünstler nicht geringe Schwierigkeiten; die von mir benutzten sind mit bekannter Geschicklichkeit von Hrn. Florenz Müller, Kronenstr. 71, ausgeführt worden.

ander, anderer Schwierigkeiten nicht zu gedenken. Aber auch bei Anwendung von Blei und Zink müssen einige Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden, ohne welche die Erscheinung nicht in erwünschter Klarheit zur Anschauung gelangt.

Bei den ersten Versuchen mit dem Apparate wurden die beiden Metalle, Blei und Zink, in soliden Stäben beziehungsweise von $414 = 2 \cdot 207$ g und $130 = 2 \cdot 65$ g angewendet. Beide Stäbe hatten eine Höhe von beiläufig 12 cm. der Bleicylinder einen Durchmesser von

2 cm, der Zinkcylinder von $\sqrt{\frac{65}{207} \cdot \frac{11.35}{7}} \cdot 2 = 1.4$ cm. Allein statt

dass beide Thermometer einen gleichen Gang zeigten, blieb derjenige, welcher das Zink enthielt, weit hinter dem anderen zurück. Diese Verschiedenheit konnte nur durch den Umstand bedingt sein, dass die kleinere Oberfläche des dünneren Zinkcylinders die Wärme langsamer ausstrahlte als die grössere des dickeren Bleicylinders. Man suchte daher eine gleiche Ausstrahlungsfläche zu gewinnen, indem man statt eines zwei Zinkcylinder in Anwendung brachte, deren Oberflächen zusammen genommen genau so gross waren wie die Oberfläche des Bleicylinders. Zwei derartige Zinkcylinder werden erhalten, wenn man denselben die ganze Höhe aber nur den halben Durchmesser des Bleicylinders giebt, denn alsdann verhält sich die Grundfläche des Bleicylinders zu der jedes einzelnen Zinkcylinders wie $1:1/4$ und also zu der Gesamt-Grundfläche beider Zinkcylinder wie $1:1/2$, so dass auch das Volum des Bleicylinders zu dem Gesamt-Volum beider Zinkcylinder sich wie $1:0.5$ verhält, während die Peripherie der Kreisgrundfläche und demnach auch die Oberfläche des Bleicylinders doppelt so gross wie die jedes einzelnen Zinkcylinders und also genau so gross wie die Gesamt-Oberfläche beider Zinkcylinder ist. Wenn man nun die Atomgewichte der beiden Metalle durch ihre zugehörigen Volumgewichte dividirt, so erhält man die Quotienten

$\frac{207}{11.35} = 18.24$ und $\frac{65}{7} = 9.30$; und das Verhältniss dieser Quotienten

zu einander ist $\frac{9.3}{18.24} = 0.509$, also nur um 0,009 von dem Werthe

des Verhältnisses verschieden, in welchem das Volum des Bleicylinders zu dem der beiden Zinkcylinder steht. Man hatte nunmehr zwei Zinkcylinder, welche zusammen 130 g wogen und zusammen dieselbe Ausstrahlungsfläche besaßen wie der Bleicylinder. Als man aber den Versuch aufstellte, zeigte sich auch jetzt wieder ein sehr erhebliches Zurückbleiben des Thermometers mit der Zinkbeschickung. Der Unterschied musste diesmal offenbar der ungleichen Lage der gleichen Ausstrahlungsflächen zu den Wandflächen der Gefässe zugeschrieben werden. Deshalb wurde jetzt ein hohler Zinkcylinder construirt von 130 g Gewicht und genau dem Durchmesser und der Höhe des 414 g

wiegenden Bleicylinders. Man hatte also nunmehr einen Blei- und einen Zinkeylinder von gleichen Ausstrahlungsflächen, welche sich überdies in gleicher Lage zu den Wandflächen der Gefässe befanden. Alsbald war aber auch der Gang der beiden Thermometer ein gleichmässiger, oder wenn eine Ungleichheit stattfand, so war sie eine kaum in's Gewicht fallende, und es zeigte sich dann stets, dass das zinkbeschickte Thermometer um ein Minimum tiefer stand; bei einer Höhe von 50—60 mm, — um welche sich bei einer Erwärmung der Metalleylinder auf 150° die Quecksilberfüden in dem von mir benutzten Apparate zu heben pflegen, — betrug diese Differenz nicht mehr als 1 bis höchstens 2 mm. Es verdient indessen auch daran erinnert zu werden, dass die Atomwärme des Zinks ($0.0955 \cdot 65 = 6.2$) etwas geringer als die des Bleies ($0.0314 \cdot 207 = 6.5$) gefunden worden ist.

Schliesslich will ich nicht unterlassen, auf den Fehler aufmerksam zu machen, welcher durch Anwendung eines hohlen Zinkeylinders in den Versuch eingeführt wird. Neben dem Metalle wird das in dem Cylinder befindliche Luftvolum erwärmt, und diese Luftwärme kommt bei dem Versuche mit zur Geltung. Aber eine einfache Betrachtung zeigt, welchen geringen Einfluss dieser Fehler üben kann. Das den Hohlraum des Zinkeylinders füllende Luftvolum 20.3 ccm wiegt 0.026 g. Da die specifische Wärme der Luft = 0.237, die des Zinks = 0.0955 beträgt, so ist die Zinkmenge, welche denselben Wärmeeffect ausüben

würde wie 0.026 g Luft, in dem Quotienten $\frac{0.026 \cdot 0.237}{0.0955} = 0.063 \text{ g}$

gegeben. Das miterwärmte Luftvolum bewirkt also denselben Effect, welcher eingetreten wäre, wenn statt eines Zinkeylinders von dem Gewichte von 130 g ein solcher von 130.063 g in Anwendung gebracht worden wäre.

Der im Vorstehenden beschriebene Versuch wird zweckmässig mit noch zwei anderen verbunden, von denen der eine den gleichen Gang der beiden Thermometer nachweist, wenn sie mit zwei gleichwiegenden Cylindern desselben Metalls beschickt werden, der andere aber zeigt, wie dieser gleiche Gang alsbald aufhört, wenn die gleichwiegenden Cylinder aus verschiedenen Metallen bestehen. Aus den schon oben erörterten Gründen empfiehlt es sich auch hier, beide Cylinder von gleicher Ausstrahlungsfläche in Anwendung zu bringen, d. h. für das leichtere Metall einen soliden, für das schwerere einen Hohlcyylinder zu wählen.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass der im Vorhergehenden beschriebene Apparat für die Veranschaulichung auch der verschiedenen specifischen Wärme der Körper, der Verbrennungswärme etc., mit Nutzen verwerthet werden kann.

Aequivalenz vom Blei und Zink. [53]

An den Nachweis der gleichen Atomwärme von Blei und Zink, welche der im vorhergehenden Abschnitte beschriebene Apparat gestattet, schliesst sich belehrend ein Versuch über die Aequivalenz der beiden Metalle. Man wendet das Zink in Gestalt eines glatt abgedrehten Cylinders von bekanntem Gewichte an. Der Cylinder wird dann, leicht gefettet, in eine concentrirte Lösung von Bleiacetat gehängt. Im Laufe einer Viertelstunde hat sich eine hinreichende Menge Blei ausgeschieden, welche sich mit dem Finger in Form eines compacten Metallringes abstreifen und zwischen Fliesspapier trocknen lässt. Schon mittelst einer gewöhnlichen Handwage lässt sich zeigen, dass das Gewicht des ausgeschiedenen Bleies mehr als dreimal so viel beträgt als der Gewichtsverlust, welchen der Zinkcylinder erlitten hat. Schmilzt man den Bleischwamm vor dem Löthrohr zu ein Regulus zusammen, so verliert man ein wenig Blei, aber das Verhältniss bleibt nahezu dasselbe.

Wenn man einen hohlen Zinkcylinder anwendet, so lässt sich durch Einwerfen von Zinkstücken oder auch nur von Bleischrot das ursprüngliche Gewicht leicht wieder herstellen.

Umgekehrter Leidenfrost'scher Versuch. [54].

Vor mehreren Jahren¹⁾ habe ich auf einen hübschen Versuch aufmerksam gemacht, den man anstellen kann, um die Ursache der bei der Verbrennung des Kaliums und Natriums auf Wasser zuletzt eintretenden kleinen Explosionen zu erklären. Ein Ellipsoid aus reinem Silber wird für diesen Zweck zur vollen Rothgluth erhitzt und in Wasser eingetaucht. Als bald beobachtet man in umgekehrter Anordnung die Leidenfrost'sche Erscheinung.

Mit ungleich grösserer Wirkung lässt sich dieser Versuch mit dem kleinen Platinkolben anstellen, welcher zur Sauerstoffentwicklung aus Salpetersäure und Schwefelsäure dient²⁾, und den ich auch seit einiger Zeit benutze, um die Wasserbildung aus den beiden Componenten in grösserem Maassstabe zu zeigen³⁾.

Ist der Kolben durch gleichzeitiges Einleiten von Wasserstoff und Sauerstoff im geeigneten Volumverhältnisse weissglühend geworden, so kann man ihn nunmehr in kaltes Wasser tauchen, ohne dass auch nur das leiseste Aufzischen stattfindet. Die Kugel des Kolbens hüllt sich als bald in eine scharf abgegrenzte, durchsichtige Wassergasatmosphäre, innerhalb welcher sie ruhig weiter glüht. Die Dauer der Erscheinung

¹⁾ Hofmann, diese Berichte VII, 535.

²⁾ Derselbe, diese Berichte II, 253.

³⁾ Derselbe, diese Berichte XII, 1122.

wechselt je nach der Temperatur, welche das Metall angenommen hat. Ist die Hitze bis zur beginnenden Weissgluth gesteigert worden, so glüht die Kugel unter Wasser 10 Secunden lang unverändert fort. Der Versuch wird am bequemsten in der Art ausgeführt, dass man den Kolben in ein Stativ einspannt und ein unter demselben stehendes, mit Wasser gefülltes Becherglas hebt, bis sich die Kugel unter dem Wasserspiegel befindet. Senkt man das Becherglas wieder, sobald man eine Herabstimmung der Temperatur beobachtet, so hat sich die Kugel schon nach wenigen Augenblicken wieder hinreichend erhitzt, dass man den Versuch wiederholen kann. Lässt man die Kugel zu lange im Wasser, so verschwindet schliesslich die Gluth, und es tritt dann unter Zischen die Berührung mit dem Wasser ein. Die Dampfbildung ist jedoch in diesem Falle minder explosiv als bei dem entsprechenden Versuche mit dem Silberkörper, offenbar weil die Masse erwärmten Metalles eine geringere ist. Man kann das Becherglas ruhig in der Hand behalten.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass sich dieser umgekehrte Leidenfrost'sche Versuch am einfachsten mit der Demonstration der Wasserbildung verbinden lässt.

Füllt man das Becherglas bei dem beschriebenen Versuche mit starker Ammoniakflüssigkeit statt mit Wasser, so beobachtet man dasselbe Fortglühen der Kugel in einer Gasatmosphäre, die Erscheinung gewinnt aber noch an Interesse, indem sich nunmehr eine grünlichgelbe, züngelnde Ammoniakflamme über der wallenden Oberfläche der Flüssigkeit erhebt.

Bei der Ausarbeitung der im Vorstehenden beschriebenen Vorlesungsversuche habe ich mich des Beistandes des Hrn. Dr. Paul Koppe zu erfreuen gehabt, dem ich für seine eben so geschickte wie ausdauernde Betheiligung an dieser Arbeit meinen verbindlichen Dank ausspreche.

Auch die HHrn. Dr. N. Nagai und E. Fröhlich haben mir bei dieser Gelegenheit mehrfach dankenswerthe Hülfe geleistet.

494. Johann Horbaczewski: Synthese der Harnsäure.

[Aus dem Laboratorium des Professors E. Ludwig.]¹⁾

(Eingegangen am 6. November; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist mir gelungen, die Harnsäure synthetisch auf folgende Weise zu erhalten:

Reines, fein gepulvertes Glycocoll, welches aus Hippursäure gewonnen war, wurde mit der zehnfachen Menge von reinem, aus cyansaurem Ammon dargestellten Harnstoff gemischt und rasch auf 200 bis 230° C. in einem Kölbchen im Metallbade so lange erhitzt, bis die ursprünglich vollkommen farblose und klare Schmelze bräunlichgelb, trübe und dickflüssig geworden war. — Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Chlorammonium übersättigt und mit einer Mischung von ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur ausgefällt. Der Niederschlag, welcher die Harnsäure enthielt, wurde mit ammoniakhaltigem Wasser gut ausgewaschen und mit Schwefelkalium zerlegt. Nach dem Abfiltriren des Niederschlags wurde das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und eingengt. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Rohprodukt wurde wieder in verdünnter Kalilauge gelöst und derselben Procedur noch zweimal unterzogen. Schliesslich resultirte ein gelblich gefärbtes Krystallpulver, welches zuerst mit Alkohol ausgewaschen, dann getrocknet, nachher mit Schwefelkohlenstoff zur Entfernung des Schwefels und zuletzt mit Aether behandelt wurde. Die so gereinigte Substanz zeigte alle Eigenschaften und Reaktionen der Harnsäure:

1. Unter dem Mikroskop zeigte sie die für die Harnsäure charakteristischen Formen und zwar je nach der Reinheit des Präparates Blättchen oder wetzsteinförmige Krystalle.

2. Sie reducirte in der Wärme alkalische Kupferlösung und schon in der Kälte Silberlösung.

3. Sie löste sich in der Wärme in concentrirter Salpetersäure unter Entwicklung brauner Dämpfe und der zwiebelrothe Abdampfrückstand färbte sich mit Ammoniak purpurroth, mit Kalilauge violett.

4. Sie war äusserst schwer löslich in Wasser, Säuren, Alkohol und Aether, dagegen leicht löslich in Laugen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat.:

	Berechnet	Gefunden
C	35.72	35.68 pCt.
H	2.38	4.02 -
N	33.33	33.49 -

Ich behalte mir vor, die mitgetheilte Reaction näher zu studiren. —

¹⁾ Am 2. November der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt.

495. A. E. Matthews und W. R. Hodgkinson: Ueber Acetessigesterdarstellung.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Es ist uns kürzlich gelungen, den Acetessigester direkt aus dem Acetonchlorür, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$, darzustellen, indem wir das Chlorür durch Digeriren mit verdünntem, alkoholischen Cyankalium in das Cyanür, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CN}$, überführten und dasselbe, in Alkohol gelöst, mit Salzsäure in der Kälte zersetzten.

Nach Verdünnen mit Wasser hatte sich ein Oel abgeschieden, welches alle Eigenschaften des Acetessigesters besass.

Das Cyanür, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CN}$, haben wir noch nicht in ganz reinem Zustande bekommen, doch scheint es zwischen 120 bis 125° C. zu siedeln.

Mit wässrigem Cyankali liefert Monochloraceton ein festes Cyanür, welches sich aus Wasser krystallisiren lässt (von Götz zuerst dargestellt) und welches vermuthlich ein Polymer von $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CN}$ ist.

Mit diesem und mit einem Cyanür von symm. Dichloraceton, $\text{CH}_2\text{ClCOCH}_2\text{Cl}$, sind wir jetzt beschäftigt und werden bald darüber analytische Belege der Gesellschaft mittheilen.

London, Royal College of Chemistry, 1. November 1882.

496. Paul Friedländer und Arthur Weinberg: Ueber einige im Pyridinkern substituirte Chinolinderivate.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. in München.]

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

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde auf die grosse Reaktionsfähigkeit des Monochlorchinolins hingewiesen, welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carbostryl entsteht. In demselben befindet sich das Chloratom in der α -Stellung und die weitere Untersuchung hat gezeigt, dass dasselbe in dieser Stellung seine Reaktionsfähigkeit auch in allen Derivaten des Chinolins beibehält. Schon durch Erhitzen mit Wasser wird es gegen Hydroxyl, durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Kali gegen Aethoxyl ausgetauscht u. s. w. (l. c.).

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob die Ursache dieser leichten Zersetzbarkeit in der weniger festen Bindung der Halogen-

¹⁾ Friedländer und Ostermaier, diese Berichte XV, 332.

atome im Pyridinkern zu suchen sei — ob daher ein Chloratom in der β - oder γ -Stellung ein gleiches Verhalten zeigen würde — oder ob die Nachbarschaft des doppelt gebundenen Stickstoffes hierbei von entscheidendem Einfluss ist.

Die nachfolgende Untersuchung hat die letztere Ansicht bestätigt und ergeben, dass Halogen- oder Hydroxylgruppen in der β - oder γ -Stellung im wesentlichen mit derselben Festigkeit an Kohlenstoff gebunden sind wie im Benzol. Wie bei den Halogensubstitutionsprodukten des Benzols erfolgt auch bei β - oder γ -Chlorchinolinen der Ersatz des Chlors durch Hydroxyl erst bei hoher Temperatur durch schmelzendes Kali und wie bei den Benzolschmelzen, konnten wir auch beim Chinolin die Bildung isomerer Hydroxylderivate constatiren. Entsprechend dem wenig glatten Uebergang von Phenol in Chlorbenzol durch Phosphorpentachlorid wird auch die Ausbeute an Chlorenchinolinen aus β - und γ -Oxychinolinen durch Bildung von Phosphorsäureäthern stark beeinträchtigt, während dieselbe Reaktion beim α -Oxychinolincarbostryl glatt und quantitativ verläuft.

Die abweichenden Eigenschaften des Chlors im α -Chlorenchinolin haben daher ihre Ursache wesentlich in der eigenthümlichen Atomgruppierung dieser Verbindung, und wir möchten an dieser Stelle auf die grosse Analogie hinweisen, welche dieser Körper sowie das α -Aethoxychinolin Carbostryläther mit der Gruppe der Imidchloride¹⁾ (z. B. $C_6H_5 \cdots C \cdot Cl \equiv N C_6H_5$) und der Imidoäther²⁾ (z. B. $C_6H_5 \cdots C(OC_2H_5) \equiv N H$) besitzt, und welche sich in dem fast gleichen Verhalten der Atomgruppierung $\cdots C \cdot Cl \equiv N \cdots$ resp. $\cdots C(OC_2H_5) \equiv N \cdots$ ausspricht. Wie aus den Imidchloriden durch Einwirkung von Amin-

basen Amidine von der Formel $\cdots C \begin{array}{l} \nearrow NR'' \\ \searrow NR' \end{array}$ entstehen, so bilden sich

auch aus α -Chlorenchinolin und einer grossen Reihe secundärer und primärer Amidobasen analoge, amidinartige Verbindungen von der allgemeinen Formel $C_9H_6N \cdots NR$, über die demnächst ausführlicher berichtet werden soll.

β -Chlorcarbostryl [α -, β -Oxychlorchinolin].

Diese schon früher (l. c.) kurz beschriebene Verbindung bildet sich durch Erwärmen von Dichlorchinolin (Schmp. 104° aus Hydrocarbostryl) mit alkoholischem Kali und Verseifen des zunächst gebildeten, flüssigen Chlorcarbostryläthers mit verdünnter Salzsäure, einfacher durch Erhitzen von Dichlorchinolin mit verdünnter Salzsäure

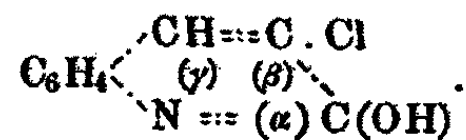
¹⁾ O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 79 und a. a. O.

²⁾ A. Pinner und Fr. Klein, diese Berichte X, 1889.

im Rohr auf 120°. Eine nähere Untersuchung hat gezeigt, dass dasselbe nicht identisch, sondern isomer mit dem von Baeyer und Bloem¹⁾ aus Orthoamidophenylpropionsäure dargestellten Chlorcarbostyryl ist. Beide Körper schmelzen bei nahezu derselben Temperatur (241—242° und 246°) und zeigen dasselbe Verhalten Lösungsmitteln gegenüber. Scharf unterschieden sind sie jedoch durch ihr Verhalten gegen Phosphorpentachlorid; β -Chlorcarbostyryl wird hierbei in Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 104° zurückverwandelt, während die Verbindung von Baeyer und Bloem in ein Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 67° übergeführt wird (l. c.). Die Analyse ergab:

	Ber. für C_9H_5NOCl	Gefunden
C	60.17	60.09 pCt.
H	3.34	3.48 »

Da nach den Untersuchungen von Baeyer und Jackson²⁾ das bei 104° schmelzende Dichlorchinolin als α -, β -Derivat zu betrachten ist, kommt dem sich daraus ableitenden Chlorcarbostyryl die folgende Strukturformel zu:



β -Oxycarbostyryl [α -, β -Dioxychinolin].

Schmelzendes Kali bei 180—200° ersetzt das Chloratom des β -Chlorcarbostyryls durch die Hydroxylgruppe. Die wässrige Lösung der Schmelze wird durch Kohlensäure von etwa unangegriffenem Chlorcarbostyryl befreit und durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Man erhält so die neue Verbindung als weissen, fein krystallinischen Niederschlag, der sich nach dem Auswaschen mit Alkohol als rein erwies.

	Ber. für $C_9H_7NO_2$	Gefunden
C	67.08	67.15 pCt.
H	4.4	4.4 »

Das α -, β -Dioxychinolin besitzt nur noch schwach basische Eigenschaften; es löst sich in concentrirter Salzsäure, fällt aber auf Zusatz von Wasser oder beim Abkühlen einer heiss gesättigten, salzsauren Lösung in feinen, farblosen Nadeln wieder aus. Dagegen zeigt es den Charakter einer starken Säure und löst sich in Alkalien zu gut charakterisirten, beständigen Salzen. Durch Kochen mit kohlensaurem Baryt erhält man ein leicht lösliches, saures Barytsalz, aus

¹⁾ Diese Berichte XV, 2147.

²⁾ Diese Berichte XIII, 115.

dem durch Umsetzung mit Silbernitrat ein Silbersalz von der Formel $C_9H_6AgNO_2$

	Berechnet	Gefunden
Ag	40.29	40.60 pCt.

als krystallinischer, schwer löslicher, weisser Niederschlag erhalten wird, der sich am Licht schnell dunkel färbt.

Das β -Oxycarbostryl ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Es schmilzt oberhalb 300° und sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt. Seine Zugehörigkeit zur α -, β -Reihe wurde durch Ueberführung in α -, β -Dichlorchinolin, Schmelzpunkt 104° , mittelst Phosphorpentachlorid nachgewiesen.

Neben α -, β -Dioxychinolin enthält die Kalischmelze des β -Chlorcarbostryls in sehr geringer Menge einen nicht isolirten vermuthlich höher hydroxylirten Körper, dessen wässrige Lösung durch Eisenchlorid intensiv blauschwarz gefärbt wird.

γ -Bromcarbostryl [α -, γ -Bromoxychinolin].

Während sich bei energischer Einwirkung von Brom und Chlor auf Carbostryl Substitutionsprodukte bilden, welche die Halogene im Benzolkern enthalten, entsteht bei der Einwirkung von Bromdämpfen in der Kälte auf Carbostrylätber zunächst ein unbeständiges Additionsprodukt, welches leicht Brom und Bromwasserstoff verliert und hierbei neben anderen Produkten einen Monobromcarbostrylätber liefert. Durch Erhitzen mit Salzsäure erhielten wir hieraus ein Monobromcarbostryl und die nähere Untersuchung ergab, dass sich in demselben das Bromatom im Pyridinkern und zwar in der γ -Stellung zum Stickstoff befindet. Wie wir uns durch direkten Vergleich überzeugen konnten, ist es identisch mit dem von Baeyer und Bloem (l. c.) aus Orthoamidophenylpropionsäure dargestellten Bromcarbostryl.

Wie das β -Chlorcarbostryl wird auch das γ -Substitutionsprodukt durch Kochen mit alkoholischem Kali kaum verändert und der Ersatz des Broms durch Hydroxyl findet erst beim Schmelzen mit Kali bei ca. 200° statt. Indessen bildet das erwartete α -, γ -Dioxychinolin hierbei niemals das einzige Reaktionsprodukt. Neben kleinen Mengen Indol, die sich während des Schmelzens durch den Geruch und die Fichtenspanreaktion nachweisen lassen, enthält die wässrige Lösung der Schmelze nach dem Uebersättigen mit Kohlensäure im wesentlichen drei verschiedene Verbindungen: zwei isomere, in Wasser fast unlösliche Oxycarbostryle, die durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol leicht von einander getrennt werden können, und einen in Wasser löslichen Körper, der von Eisenchlorid intensiv grün gefärbt wird, seiner geringen Menge wegen aber nicht isolirt wurde.

Variiren in der Temperatur der Schmelze änderte hierin wenig und die Anwendung von Aetznatron an Stelle von Kalihydrat erzeugte tiefer gehende Zersetzungen. γ -Chlorcarbo-*styryl* nach der Methode von Baeyer und Bloem dargestellt, lieferte beim Schmelzen mit Kali dieselben Resultate.

γ -Oxycarbo-*styryl* [α -, γ -Dioxychinolin].

Nach dem Ansäuern der wässerigen Schmelze des γ -Brom- oder Chlorcarbo-*styryls* und Extrahiren des entstehenden Niederschlags mit heissem Alkohol hinterbleibt γ -Oxycarbo-*styryl* als weisses Pulver, das aus heisser Salzsäure in schönen Nadeln krystallisirt erhalten wird.

	Ber. für $C_9H_7NO_2$	Gefunden
C	67.08	67.17 67.01 pCt.
H	4.04	— 4.6 »

Das γ -Carbo-*styryl* stimmt in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel, Säuren und Alkalien, sowie beim Erwärmen fast vollständig mit der β -Verbindung überein. Sein Silbersalz, in der angegebenen Weise dargestellt, unterscheidet sich von dem isomeren β $C_9H_6AgNO_2$ durch grosse Beständigkeit gegen Licht und Wärme. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

	Ber. für $C_9H_6AgNO_2$	Gefunden
Ag	40.29	39.94 pCt.

Während das Ammoniaksalz des β -Oxycarbo-*styryls* in wässriger Lösung an der Luft unverändert bleibt, färbt sich die Lösung des γ -Oxycarbo-*styryls* in Ammoniak allmählich unter Bildung eines unbeständigen sauren Farbstoffes blau. Man erhält die Verbindung in kleinen, kupferglänzenden, schwerlöslichen Krystallen beim Stehenlassen einer Lösung von γ -Carbo-*styryl* in ammoniakalischem Alkohol in einem schlecht verschlossenen Gefäss. Säuren entfärben die Verbindung und zersetzen sie nach kurzem Stehen. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff in der Kälte mit intensiv blavioletter Farbe, die nach kurzem Stehen oder beim Erwärmen in ein schmutziges Braun umschlägt. Seine Lösung in Chloroform zeigt ein dem Indigoblau sehr ähnliches Absorptionsspektrum.

Das auf obigem Wege erhaltene α -, γ -Dioxychinolin erwies sich als identisch mit dem von Baeyer und Bloem aus Orthoamido-phenylpropionsäure dargestellten. Zur vollkommenen Constatirung der Identität führten wir es durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in α -, γ -Dichlorchinolin über, wobei wir bemerken, dass die Reaktion bei der γ -Verbindung glatter als bei dem entsprechenden β -Oxycarbo-*styryl* verläuft. Das so erhaltene α -, γ -Dichlorchinolin schmolz bei 67° und siedete unzersetzt bei 280—282°. Aus verdünntem Alkohol

krystallisirt es in feinen Nadeln, während α -, β -Dichlorchinolin unter denselben Verhältnissen stets in Blättchen erhalten wird. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_5Cl_2N$	Gefunden
C	54.54	54.47 pCt.
H	2.52	2.30 »
Cl	35.86	36.51 »

Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali wird das α -Chloratom des Dichlorchinolins unter Bildung von γ -Chlorcarbostyryläther durch Aethoxyl ersetzt. Während die isomere β -Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt und bei 269° siedet, ist der γ -Chlorcarbostyryläther fest und krystallisirt aus Alkohol in grossen, flachen Nadeln, die bei 43° schmelzen und bei 270° unzersetzt destilliren.

	Ber. für $C_9H_5ClNOC_2H_5$	Gefunden
Cl	17.1	17.1 pCt.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 110° wird der Aether unter Bildung von γ -Chlorcarbostyryl (Schmelzpunkt 246° identisch mit dem von Baeyer und Bloem dargestellten) verseift.

α -Oxychinophenol [Benzoxycarbostyryl].

Diese gleichzeitig und ungefähr in gleicher Menge neben α -, γ -Dioxychinolin beim Schmelzen von γ -Brom- oder γ -Chlorcarbostyryl entstehende Verbindung wird von ersterem durch heissen Alkohol getrennt. Man verdampft zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus heissem Benzol unter Zusatz von Ligroin um. Die so erhaltenen weissen, meist concentrisch gruppirten Nadeln schmelzen bei 189° und besitzen die Zusammensetzung eines Dioxychinolins.

	Ber. für $C_9H_7NO_2$	Gefunden
C	67.08	67.3 pCt.
H	4.4	4.5 »

Die stark sauren Eigenschaften der Verbindung, die leichte Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie der leichte Ersatz nur einer Hydroxylgruppe durch Chlor bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid machen die Annahme wahrscheinlich, dass in der Verbindung ein im Benzolkern hydroxyliertes Carbostyryl vorliegt. Durch Kochen mit Baryumcarbonat wurde ein leicht lösliches, saures Barytsalz erhalten, das sich mit Silbernitrat zu einem in Wasser unlöslichen, krystallinischen, weissen Silbersalz von auffallender Beständigkeit umsetzt.

	Ber. für $C_9H_5AgNO_2$	Gefunden
Ag	40.29	40.50 pCt.

Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes bleibt an der Luft farblos. Bei gelinder Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird nur

eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt. Aether entzieht dem Reaktionsprodukt einen farblosen Körper, der aus verdünntem Alkohol in grossen glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 180° krystallisiert und bei der Analyse folgenden Chlorgehalt zeigte.

Ber. für $C_9H_5Cl(OH)N$	Gefunden
Cl 19.7	19.6 pCt.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers sind von denen des α -Oxychinophenols kaum verschieden, und da er wie dieses noch stark saure Eigenschaften besitzt, dürfte er als α -Chlorchinophenol aufzufassen sein. Der Ersatz des zweiten Hydroxyls durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid gelang nicht, da hierbei der grösste Theil verharzt und nur geringe Mengen eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, chlorchinolinartig riechenden Körpers vom Schmelzpunkt 160.5 erhalten werden konnten.

497. Ferd. Tiemann: Ueber den dreibasischen Phenylameisensäureäther.

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

Es ist bekannt, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Phenollösung Salicylaldehyd und Paraoxybenzaldehyd neben rosolsäureartigen Farbstoffen entstehen. Man kann mittelst dieser Reaction leicht beliebige Mengen von den genannten beiden Aldehyden darstellen; gleichwohl ist dieselbe weit davon entfernt, quantitativ zu verlaufen. Auch wenn man die Menge der gebildeten Farbstoffe sorgfältig in Rechnung stellt, gelangt man zu keiner befriedigenden Erklärung für die Thatsache, dass immer erhebliche Mengen von Phenol schliesslich unzersetzt zurückgewonnen werden, selbst nachdem man diese Verbindung lange Zeit mit einem Ueberschuss von Chloroform und Alkalilauge erhitzt hat.

Williamson und Kay¹⁾ haben bereits vor mehreren Jahrzehenden dargethan, dass durch Wechselwirkung von Natriumäthylat mit Chloroform der dreibasische Aethylameisensäureäther entsteht und A. Deutsch²⁾ hat vor einigen Jahren mit Hülfe der nämlichen Reaction aus den homologen aliphatischen Alkoholen eine Reihe analog zusammengesetzter Verbindungen erhalten. S. Gabriel³⁾ hat nachgewiesen, dass die Natriumverbindungen der Mercaptane bei dem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XCII, 346.

²⁾ Diese Berichte XII, 115.

³⁾ Diese Berichte X, 185.

Erhitzen ihrer wässrigen Auflösungen mit Chloroform in Aether der dreibasischen Thioameisensäure übergeführt werden, und den Aethyl- sowie Phenyläther derselben beschrieben. Ich selbst habe mich lange Zeit vergeblich bemüht, die entsprechend zusammengesetzte Phenylverbindung der Sauerstoffreihe zu erhalten. Ich habe allerdings wiederholt beobachtet, dass sich einer mit Chloroform erhitzten, alkalischen Phenollösung durch Aether ein indifferentes, leicht veränderliches Oel entziehen lässt; aber es ist mir bei den Versuchen im Kleinen niemals gelungen, dieses in einen für die weitere Untersuchung geeigneten Zustand zu bringen. Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. K. Köhler, welcher in der Fabrik der HHrn. Haarmann und Reimer in Holzminden für mich Versuche im Grossen angestellt hat, bin ich in den Stand gesetzt worden, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

Orthoameisensäurephenyläther, $\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass das, der alkalischen, mit Chloroform behandelten Phenollösung entzogene neutrale Oel allmählich butterartig erstarrt, wenn man es in Chloroform aufnimmt, die so erhaltene Lösung durch Schütteln mit Alkalilauge von den letzten Resten darin vorhandenen Phenols befreit und das Chloroform abdestillirt. Der schmierige Rückstand giebt an siedendes Benzol eine krystallisirbare Substanz ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol im reinen Zustande gewonnen wird. Es ist dies der gesuchte dreibasische Ameisensäurephenyläther.

Die reine Verbindung bildet lange weisse Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol und heissem Benzol, etwas schwieriger löslich in Ligroin. Sie schmilzt bei 71.5° , lässt sich längere Zeit auf $200-230^\circ$ erhitzen, ohne verändert zu werden, zersetzt sich unter Verkohlung und Abspaltung von Phenol, wenn man sie unter gewöhnlichem Luftdruck zu destilliren versucht, und geht, wenn man den Luftdruck auf 50 bis 55 mm vermindert, zwischen $260-270^\circ$ nahezu unzersetzt über.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III
C_{19}	228	78.08	78.14	77.76	77.95
H_{16}	16	5.48	5.81	5.51	5.56
O_3	48	16.44	—	—	—
	292	100.00.			

Der Orthoameisensäurephenyläther wird selbst durch längeres Kochen mit Alkalilauge nicht verseift, von Säuren aber mit grösster Leichtigkeit in Phenol und Ameisensäure zerlegt. Wenn man ihn in

concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Lösung erhitzt, so entwickeln sich durch Zersetzung der anfangs gebildeten Ameisensäure Ströme von Kohlenoxyd. Mit alkoholischem Ammoniak, sowie mit einer alkoholischen Anilinlösung kann die Verbindung im geschlossenen Rohre Stunden lang auf 200° erhitzt werden, ohne eine Umsetzung zu erleiden. Mit Borsäureanhydrid bei vermindertem Luftdruck destillirt, wird sie in eine krystallinische, borhaltige Substanz und ein allem Anschein nach indifferentes Oel zersetzt; ich hoffe auf diesem Wege zu dem bislang unbekannten, normalen, ameisensauren Phenyläther zu gelangen.

In den beschriebenen Orthoameisensäurephenyläther werden zwanzig und mehr Procente vom Gewichte des zur Chloroformreaction angewandten Phenols umgewandelt. Dieser Befund, die grosse Beständigkeit der fraglichen Verbindung gegen Alkalien und ihre leichte Zersetzbarkeit durch Säuren erklären die anfangs erwähnten, ungenügenden Ausbeuten an Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd bei der Darstellung dieser Verbindungen aus Phenol mittelst der Chloroformreaction, sowie die gleichfalls bereits constatirte Thatsache, dass sich den genannten Aldehyden unter allen Umständen erhebliche Mengen von Phenol beimischen, wenn man sie aus der bei der obigen Reaction erhaltenen, alkalischen Lösung durch Säuren in Freiheit setzt.

Es ist im hohen Grade wahrscheinlich, dass dem dreibasischen Phenylameisensäureäther analog zusammengesetzte Verbindungen bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen anderer Phenole entstehen, und es fragt sich, ob nicht eine ähnliche Umsetzung auch bei der Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf alkalische Lösungen von Phenolen stattfindet. Versuche zur Aufklärung dieses Sachverhalts werden zur Zeit im Berliner Universitäts-Laboratorium angestellt.

498. F. Urech: Messungen der Ausscheidungsgeschwindigkeit von Kupferoxydul durch Invertzucker aus Fehling'scher Kupferlösung.

(Eingegangen am 15. November.)

Bei Anwendung dieser Lösung zur Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit von Saccharose hatte ich öfters Gelegenheit zu beobachten, wie die Reduktion der Cupridlösung bei gewöhnlicher Temperatur schneller oder langsamer stattfindet je nach den Mischungsverhältnissen mit Invertzucker, so dass bei einer passenden Wahl letzterer die Bestimmung der Reduktionsgeschwindigkeit keine besonderen Schwierigkeiten zu bieten schien. Vorversuche ergaben, dass z. B.

das Mischungsverhältniss, welches 5 mal mehr Invertzucker enthält, als zur vollständigen Reduktion bei Siedetemperatur erforderlich ist, bei 14° C. nach etwa 4 Stunden nahezu vollendet ist. Während dieser Zeitdauer lassen sich mehrere successive Messungen vornehmen, da die Fehler, die durch die zur Trennung des ausgeschiedenen Cu_2O — bei Anwendung gewichtsanalytischer Methode — erforderliche Zeit entstehen, unbedeutend sind. Ich mischte schnell 250 ccm der Fehling'schen Kupferlösung mit 37.5 ccm Invertzuckerlösung — letztere aus 16.35 g Saccharose in 100 ccm (Normallösung) dargestellt — und mass je 50 ccm in Gläser aus, diese wurden zugedeckt in einem Wasserbad von 13° ins Dunkle gestellt, und alle Stunden aus je einem derselben das ausgeschiedene Cu_2O auf Faltenfilter rasch abfiltrirt, ein Theil der Lösung liess sich oft auch abgiessen; vom Filtrat wurden 40 ccm zur Bestimmung des restirenden Kupfers bei Seite gestellt. Als Controllverfahren wurde dann auch noch das erst abfiltrirte Cu_2O rasch ausgewaschen, dessen Menge bezog sich auf 50 ccm. Obschon nun das Controllverfahren hinlängliche Genauigkeit der analytischen Bestimmung ergab, wollten sich bei der mathematischen Inbetrachtung der Versuchszahlen nicht durchweg Regelmässigkeiten zwischen Zeitverbrauch und Massenverhältnissen zeigen, sondern nur schwankende Andeutungen für gleich grosse ausgeschiedene Cu_2O -Mengen in gleich grossen Zeitintervallen, daneben aber auch Anomalien wie z. B. in einer länger gestandenen Probemischung weniger ausgeschiedenes Cu_2O als in einer anderen gleich lang oder sogar kürzere Zeit gestandenen; ich schrieb sie zuerst mir entgangenen ungleichen äusseren Temperatureinflüssen zu, bis ich bemerkte, dass sie mit verschiedenartigem Umfang der Behälter zusammenhängen, und einige Versuche darüber ergaben, dass Unterschiede im Flächeninhalt von Cylindergläserboden oft grösseren Einfluss ausüben können, als Unterschiede in der chemischen Qualität (wie z. B. Glas, Silber, Porzellan, Platin) des Gefässes. Es wurde z. B. gefunden nach 5 Stunden

1. 78.72 pCt. ausgeschiedenes Cu_2O in einem cylindrischen Becherglas von 11.5 Durchmesser;
2. 88.34 pCt. ausgeschiedenes Cu_2O in einem cylindrischen Becherglas von 6.0 Durchmesser;
3. 91.84 pCt. ausgeschiedenes Cu_2O in einem cylindrischen Becherglas von 3.7 Durchmesser;

in 1. war die Höhe der Flüssigkeitssäule 0.526 cm, in 2. 1.77 cm und in 3. 4.65.

Um so leichter lässt sich der Unterschied veranschaulichen, je grösser der Durchmesser eines cylindrischen Becherglases im Verhältniss zu dem eines engen Reagensrohres ist, das man in ersteres hineinstellt. Bringt man in beide Gefässe gleiche Volumina der Mischung, verschliesst und setzt sie gleicher äusserer Temperatur aus, so ist die

Flüssigkeit im Reagensrohr weit früher entfärbt als die im Becherglas (Vorlesungsversuch); es ist dies aber auch so, wenn man das Reagensrohr neben das Becherglas legt statt hineinstellt. Füllt man aber zwei Büretten von gleicher Dimension und gleichem Glas mit der Mischung, giebt nach Verschluss der einen horizontale, der anderen verticale Richtung, so ist in beiden die Reduktion so zu sagen gleichzeitig beendigt, obschon der Höhenunterschied der Schichten das mehrmal zehnfache beträgt. Auch beim Versuch mit zwei gleichen platten Fläschchen zeigte sich dieselbe Uebereinstimmung zwischen ihnen. Es würden demnach die Unterschiede, die bei Anwendung verschiedener Gefässform in der Reaktionsgeschwindigkeit auftreten, von der ungleich schnellen Abgabe der Reduktionswärme verursacht sein.

Für gleiche Volumina Flüssigkeit ist die Wärmeabgabe durch Strahlung oder Leitung um so schneller, je grösser der Flächenumfang ist *ceterum pari*; um so langsamer ist dann die Reaktionsgeschwindigkeit, weil sich die Reaktionsmasse weniger hoch erhitzt.

Mit Gefässen von gleichem Glas, Gestalt und Dimension, die ich hierauf für successive Bestimmungen der Reduktionsgeschwindigkeit anwandte, blieben die Abweichungen weg. Es verhalten sich für das bezeichnete Mischungsverhältniss die ausgeschiedenen Cu_2O -Mengen einfach proportional der Zeitdauer, in gleich grossen aufeinander folgenden Zeitintervallen werden gleichgrosse Mengen Cu_2O ausgeschieden, so dass, wenn

P von Beginn der Reduktion an ausgeschiedenes Cu_2O bedeutet,

J eine bestimmte Zeiteinheit, n die Anzahl derselben,

q die in dieser Zeiteinheit je ausgeschiedene Cu_2O -Menge,

also $P = J \cdot n \cdot q$ ist, der Werth $q = \frac{P}{n \cdot J}$ constant ist.

Versuchsserie

mit je 50 ccm Mischung (entspr. 0.4287 g Cu_2O) bei 13° . $J = 1$ Stunde.

$n \cdot J$	P	$\frac{P}{n \cdot J} = q$
2×1	0.1075	0.0538
$3^{1/2} \times 1$	0.2075	0.0592
5×1	0.2775	0.0554
6×1	0.3512	0.0584
$6^{1/2} \times 1$	0.3812	0.0586

In der Meinung, dass diese fortwährend gleich grosse Zunahme des Reduktionsbetrages bei stets abnehmender Menge Cupridsalz sich mit der im Verhältniss zu letzterer zunehmender Invertzuckermenge —

bei Anwendung dessen in grossem Ueberschuss, 5faches der nöthigen Menge —, nach den Gesetzen der Massenwirkung erklären lasse, folgerte ich, dass bei Anwendung von für die vollständige Reduktion gerade genügender Invertzuckermenge der Reduktionsbetrag der zu Anfang jeder Zeiteinheit je vorhandenen Cuprid- und Invertzuckermenge einfach proportional sein werde. Eine Versuchsserie mit diesem Mischungsverhältniss ergab aber bis etwa die Hälfte des Cupridsalzes, reducirt war dieselbe Gesetzmässigkeit wie obige Serie mit 5facher Invertzuckermenge, nur in etwa 6mal langsamerem Tempo, von da an nahm q merklich ab, nach Reduktion von etwa $\frac{2}{3}$ des Gesamtcupridsalzes wird die Reaktion sehr langsam bei angegebener Temperatur und bleibt unvollständig.

Versuchsserie

mit je 50 ccm Mischung (entspr. 0.4793 g Cu_2O) bei 13° . $J = 1$ Stunde.

$n \cdot J$	P	$\frac{P}{n \cdot J}$
8×1	0.086	0.0107
16×1	0.177	0.011
24×1	0.230	0.0096
32×1	0.277	0.0086
40×1	0.305	0.0076

Auf noch andere Mischungsverhältnisse ausgedehnte Bestimmungen habe ich bereits zum Zweck des Studiums dieser chemischen Mechanik in Gang gesetzt.

Stuttgart, 14. Nov. 1882. Lab. d. techn. Hochschule.

499. O. Hinsberg: Ueber Oxalsäurederivate des *m*-Nitro-*p*-toluidins und des *m-p*-Diamidotoluols.

(Eingegangen am 15. November.)

Vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus der Dissertation des Verfassers, welche in Göttingen unter Leitung von Prof. Dr. Hübner angefertigt wurde.

Beim Zusammenschmelzen von Oxalsäure mit *m*-Nitro-*p*-toluidin bei 110 — 130° entstehen zwei Verbindungen:

1. Nitrooxalyltoluidid,



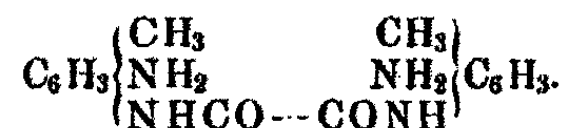
welches schon von Rudolph dargestellt und beschrieben worden ist¹⁾.

2. Nitrooxalyltoluidsäure $\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NHCOCOOH} \end{smallmatrix}\right.$ Diese

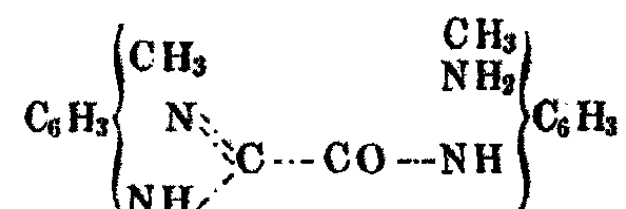
Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelbrothen Blättchen mit einem Molekül Krystallwasser. Sie verliert dasselbe bei 100° und zersetzt sich bei ungefähr 150° ohne vorher zu schmelzen. Der

Aethyläther $\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NHCOCOOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}\right.$ entsteht beim längeren Kochen

der Säure mit Alkohol, am leichtesten bei Gegenwart einer stärkeren Säure. Er schmilzt bei 127—128° und zersetzt sich mit concentrirten Alkalilösungen gekocht in Nitrotoluidin, Oxalsäure und Alkohol. Das Natriumsalz, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_5\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ ist leicht löslich, das Baryumsalz, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ ist schwer löslich in Wasser. Beide krystallisiren in gelben Nadelchen. Bei der Reduktion des Nitrooxalyltoluidids mit Zink und Eisessig entsteht das Oxalyldiamidotoluol



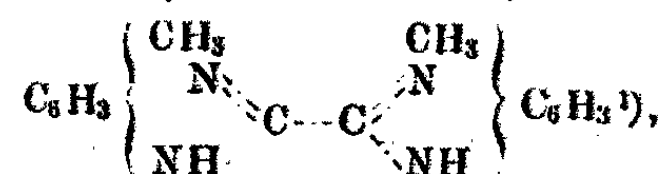
Aus einer Mischung von Alkohol und Petroleumäther krystallisiert dasselbe in kleinen, farblosen Nadelchen. Es ist kaum löslich in Wasser. Bei 130° giebt es Wasser ab und scheint dabei in eine Halbanhydrobase von der Formel:



überzugehen. Erhitzt man stark, ungefähr bis zum Schmelzpunkte der Verbindung, der über 300° liegt, so treten 2 Moleküle Wasser aus und es entsteht die Anhydrobase. Das Sulfat des Oxalyldiamidotoluols, $2\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2, \text{H}_2\text{SO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Nadelchen, die wässrige Lösung fluorescirt mit blauer Farbe. Das Chlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2, 2\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$, ebenfalls farblose Nadelchen bildend, giebt mit Wasser in Berührung und bei 100° Jalle Säure ab. Das Platindoppelsalz, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, ist ein hellgelber, amorph aussehender Niederschlag.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 209.

Das Anhydrooxalyldiamidotoluol,

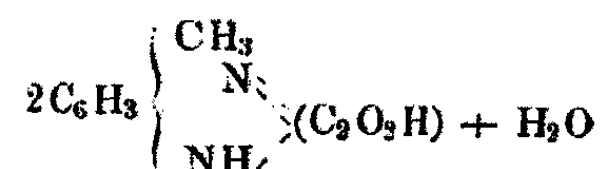


dessen Entstehung schon oben erwähnt wurde, ist der Diamidoverbindung in allen Eigenschaften sehr ähnlich. Das Sulfat, $2\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$, H_2SO_4 , $4\text{H}_2\text{O}$, wurde in gelblichen Nadelchen erhalten.

Das Chlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$, 2HCl , verhält sich wie das Chlorid der Diamidoverbindung, d. h. es giebt in der Wärme und in Berührung mit Wasser seine Salzsäure ab. Analog verhält sich das Acetat, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$, $2\text{CH}_3\text{COOH}$, welches durch Auflösen der Base in Eisessig erhalten wurde und in glänzenden Blättchen krystallisirt.

Bei der Reduktion der Nitrooxalyltoluidsäure, resp. eines Salzes derselben mit Zink und Eisessig, entsteht sofort eine wasserärmere Verbindung, und zwar tritt aus einem Molekül Amidoverbindung ein halbes Molekül Wasser sogleich, das zweite halbe Molekül bei 140° aus und wird beim Auflösen in Wasser wieder aufgenommen.

Die Anhydroamidooxalyltoluidsäure, deren Verhalten also durch die Formel



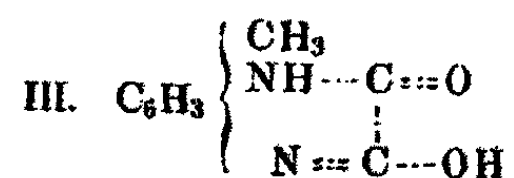
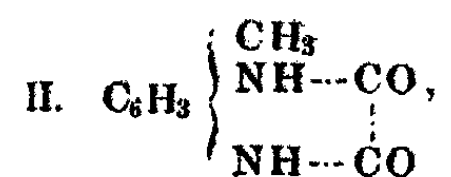
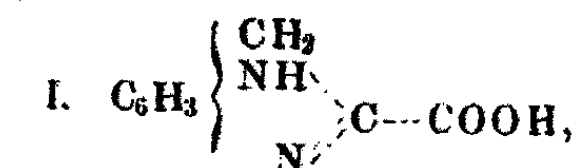
ausgedrückt werden kann, krystallisirt aus Wasser in farblosen, ziemlich langen Nadelchen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Sie schmilzt über 300° unter geringer Zersetzung. Ihre sauren Eigenschaften sind sehr schwach, denn die Salze werden durch kohlensäurehaltiges, vielleicht auch schon durch reines Wasser zerlegt. Das Natriumsalz, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}$, bildet kleine, farblose Nadelchen und ist in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz erhält man als einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag, wenn man eine Lösung der Säure mit Ammoniak und Chlorbaryum versetzt. Auch mit Essigsäure geht die Anhydrosäure eine Verbindung von der Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, CH_3COOH ein, welche durch Wasser und in der Wärme zerlegt wird.

Die Constitution der Anhydroverbindung ist noch nicht ganz klargelegt. Auf den ersten Blick erscheint es wahrscheinlich, dass sich zwei Moleküle der bei der Reduktion zunächst entstehenden Amidoverbindung unter Austritt von einem Molekül Wasser und Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zusammengelagert haben. (Das zweite Molekül träte unter nochmaliger Bedingung von Kohlenstoff und Stickstoff

¹⁾ Siehe auch Hübner, Ann. Chem. Pharm. 209.

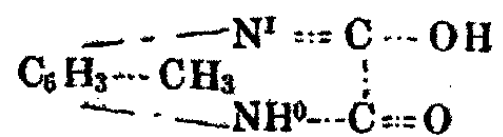
bei 140° aus.) Die Salze würden sich dann von der wasserhaltigen Verbindung, die mindestens noch eine Carboxylgruppe enthalten müsste, ableiten.

Die Salze einer solchen Verbindung müssten aber wegen des Vorhandenseins einer Carboxylgruppe beständig sein, während sie in der That sehr unbeständig sind. Dieser Umstand macht das Vorhandensein einer Carboxylgruppe unwahrscheinlich und daraus folgt, dass das zweite Molekül Wasser nicht als Constitutionswasser sondern als Krystallwasser vorhanden ist, dass also ein Molekül Amidoverbindung ein Molekül Wasser abgibt und dass dann zwei Moleküle der entstehenden Anhydroverbindung unter Aufnahme von einem Molekül Krystallwasser krystallisiren. Dieser Wasseraustritt kann nun auf drei verschiedene Weisen erfolgen, welche sich durch die Formeln



darstellen lassen.

Eine Verbindung von der Formel I. müsste eine starke Säure sein; ein nach Formel II. constituirter Körper dürfte wohl kaum saure Eigenschaften haben und dürfte auch kein Krystallwasser enthalten. Dagegen stellt Formel III. eine schwache Säure dar, weil die Hydroxylgruppe in phenolartiger Bindung auftritt. Die Anhydroverbindung ist aber eine schwache Säure, demnach wäre ihre Constitution am wahrscheinlichsten durch die Formel



ausgedrückt. Diese Formel wurde aufgestellt, ehe die neueste Arbeit von Baeyer¹⁾ über das Isatin erschienen war; es ist von Interesse, dass Baeyer in derselben dem Isatin eine ganz analoge Constitution zuschreibt. Ich beabsichtige die Anhydroamidooxalytoluidsäure einem eingehenden Studium zu unterwerfen, um festzustellen, ob die-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2093.

selbe in der That zu der von Baeyer aufgestellten Gruppe der Lactone gehört; insbesondere soll versucht werden, durch Reduktion derselben und Wasserentziehung einen dem Chinolin homologen Körper darzustellen.

Freiburg, Universitätslaboratorium.

500. E. Baudrowski: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Acetylendicarbonsäure.

[Im Auszuge aus den Sitzungsberichten der k. k. Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 16. November.)

Die wasserfreie Acetylendicarbonsäure — wie selbe aus der wasserhaltigen durch Trocknen über Schwefelsäure dargestellt wird — wurde aus ätherischer Lösung in gut ausgebildeten, prächtig glänzenden Krystallen erhalten. Dieselben bilden dicke, spröde, viereckige Tafeln; schmelzen bei 175° unter gleichzeitiger Zersetzung. Ueberhaupt ist die wasserfreie Säure viel resistenter und weniger löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, als die wasserhaltige.

	Gefunden	$C_4H_2O_4$ verlangt
C	41.87	42.10 pCt.
H	2.24	1.75 »

Methylester der Acetylendicarbonsäure, $C_4O_4(CH_3)_2$, durch Erwärmen des sauren Kalisalzes C_4KHO_4 mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 4 Theilen Methylalkohol auf übliche Weise erhalten, stellt eine farblose, aromatisch, dabei stechend riechende Flüssigkeit dar, welche selbst bei 0° nicht erstarrt und bei $195-198^{\circ}$ unter geringer Zersetzung siedet. Entfärbt sich mit Brom.

	Gefunden	$C_4O_4(CH_3)_2$ verlangt
C	50.45 50.09	50.70 pCt.
H	4.31 4.01	4.22 »

Acetylendicarbonsäure verbindet sich überaus leicht mit Haloidsäuren, wobei quantitativ Säuren von der allgemeinen Formel $C_4H_3RO_4$ ($R = Cl, Br, J$) gebildet werden. — Die Reaktion verläuft in allen drei Fällen unter gleichen Bedingungen, woher geschlossen werden darf, dass die drei entstehenden Säuren $C_4H_3RO_4$ dieselbe Constitution besitzen. Da weiter aus Bromwasserstoff und Acetylendicarbonsäure Bromfumarsäure vom Schmelzpunkt $177-178^{\circ}$ ¹⁾ entsteht, so bin ich

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 63.

geneigt, die Säuren $C_4H_3ClO_4$ und $C_4H_3JO_4$ als Chlor- und Jodfumar-säure zu betrachten. Es soll jedoch zugestanden werden, dass hier nur ein Analogieschluss vorliegt.

Chlorfumarsäure $C_4H_3ClO_4$.

Acetylendicarbonsäure wurde mit der zur Lösung nöthigen Menge rauchender Salzsäure in einer gut zugestöpselten Flasche geschüttelt; die Lösung geht unter schwachem Erwärmen langsam von statten und bevor sie zu Ende gekommen, setzt sich am Boden des Gefässes ein scheinbar amorpher, warziger, weisser Niederschlag ab. Nach etwa 24 Stunden — sobald die Flüssigkeit klar geworden — wurde derselbe abfiltrirt, über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether analysirt.

	Gefunden	$C_4H_3ClO_4$ verlangt
C	32.34	31.89 pCt.
H	2.09	1.92 »
Cl	23.39	23.58 »

Die Säure bildet einen weissen, scheinbar amorphen, warzenförmig gestalteten Körper. Unter dem Mikroskope konnten darin äusserst kleine, nadelförmige Kryställchen beobachtet werden. Die Säure schmilzt bei 178° , destillirt unter Zersetzung bei etwa 190° ; in Wasser, Weingeist und Aether ist sie sehr leicht löslich; aus den Lösungen wird sie stets in mikrokrySTALLINISCHEN Warzen abgeschieden.

Im Filtrate von der ersten Ausscheidung konnten durch Abdampfen im Wasserbade oder über Schwefelsäure weitere Mengen derselben Säure gewonnen werden ohne namhafte Spuren anderer Körper. Die Reaktion verlief also nach der Gleichung:



Es wurden einige Salze der Chlorfumarsäure untersucht:

Das saure Kalisalz C_4KHClO_4 fällt beim Zutropfen einer Kaliumcarbonatlösung zur wässrigen Säurelösung in kleinen, blendend weissen Krystallen. Dieselben lösen sich schwer in Wasser auf; beim langsamen Abdampfen können sie in ziemlich grossen, gut ausgebildeten, durchsichtigen Prismen des 1—2axigen Systems erhalten werden.

	Gefunden	C_4KHClO_4 verlangt
K	20.60	20.78 pCt.

Das Silbersalz $C_4HClO_4Ag_2 + H_2O$ wird aus neutralisirten Säurelösungen durch Silbernitrat als weisser, fein krystallinischer Niederschlag gefällt; unter dem Mikroskope wurden die Krystalle als sechsseitige Blättchen erkannt.

	Gefunden	$C_4HClAg_2O_4 + H_2O$ verlangt
Ag	56.51	56.48 pCt.

Beim Kochen mit Wasser und beim Erwärmen wird das Salz zersetzt.

Das Bleisalz, $C_4HClO_4Pb + 2H_2O$, scheidet sich aus wässriger Säurelösung durch Bleizucker anfangs amorph, flockig aus, bald jedoch fällt es zu Boden und besteht jetzt aus schweren, deutlich ausgebildeten Kryställchen.

	Gefunden	$C_4HClO_4Pb + 2H_2O$ verlangt
Pb	52.35	52.43
C	12.08	—
H	1.65	—
H ₂ O	7.85	8.38
		52.87 pCt.
		12.28 „
		1.28 „
		9.18 „

Das Salz bräunt sich schon bei 100°, woher auch die Differenz zwischen dem gefundenen und theoretischen Wassergehalt kommen mag.

Ueber Säuren $C_4H_3ClO_4$ finden sich in der Literatur einige, obwohl spärliche Notizen vor. Perkin und Duppa¹⁾ erhielten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsäure einen Körper von der Formel $C_4O_2Cl_3H$, der mit Wasser neben Salzsäure die von den Autoren als Chlormaleinsäure benannte Säure $C_4H_3ClO_4$ lieferte. Die Säure bildete mikroskopische, zu Warzen vereinigte Kryställchen; dieselben waren leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wurde die Säure zu Bernsteinsäure reducirt. Das saure Kalisalz hatte die Formel C_4KHClO_4 , das Silber- und Bleisalz bildeten krystallinische Niederschläge.

Eine Säure $C_4H_3ClO_4$ bekam andererseits Carius²⁾ neben Trichlorphenomalsäure bei Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Benzol. Die Säure bildete kleine Nadeln, schmolz bei 171—172°, löste sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether; bei 180° destillirte sie unter Anhydridbildung; mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr wurde Bernsteinsäure erhalten.

Carius, der seine Säure und einige Salze derselben genau studirte, wusste nicht zu entscheiden, ob seine Säure mit der Perkin-Duppa'schen identisch oder isomer wäre. Die Frage scheinen meine Untersuchungen beantwortet zu haben, wie es aus folgender tabellarischen Zusammenstellung zu ersehen ist:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 105.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 142, 139; 155, 217.

Säure $C_4H_3ClO_4$ von

Perkin und Duppa	Carius	aus $C_4H_3O_4$ erhalten
Mikrokrystallinische Warzen	Kleine, nadelförmige Krystalle	Mikrokrystallinische Warzen
Schmelzpunkt nicht angegeben	Schmelzpunkt $171-172^{\circ}$	Schmelzpunkt 178°
Saures Kalisalz von der Formel $C_4H_3ClO_4K$	Saures Kalisalz $C_4H_3ClO_4K + 2H_2O$	Saures Kalisalz $C_4H_3ClO_4K$
Das Bleisalz: krystallinischer Niederschlag (nicht analysirt)	Das Bleisalz: amorpher Niederschlag von der Formel C_4HClO_4Pb	Krystallinischer Niederschlag von der Formel $C_4HClO_4Pb + 2H_2O$

Es scheinen somit die von mir dargestellte und die Perkin-Duppa'sche Säure identisch zu sein; beide unterscheiden sich wohl von der Carius'schen Säure. Es existiren somit zwei Säuren $C_4H_3ClO_4$; die Carius'sche dürfte, wenn die von mir erhaltene Säure aus oben angeführten Gründen als Chlorfumarsäure bezeichnet wird, den Namen einer Chlormaleinsäure behaupten.

Bromfumarsäure, $C_4H_3BrO_4$.

Acetylendicarbonsäure löst sich unter starker Wärmeentwicklung in rauchender bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure; nach dem Erkalten scheidet sich die grösste Menge der Bromfumarsäure aus; einmaliges Umkrystallisiren liefert dieselbe chemisch rein; sie schmolz bei $177-178^{\circ}$ und besass überhaupt alle Eigenschaften der Kekulé-Fittig'schen¹⁾ Bromfumarsäure.

	Gefunden	$C_4H_3BrO_4$ verlangt
Br	40.98	41.12 pCt.

Jodfumarsäure, $C_4H_3JO_4$.

Von bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure wird die Acetylendicarbonsäure unter starker Wärmeentwicklung gelöst; nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Krystalle getrocknet und aus Wasser oder Aether umkrystallisirt.

	Gefunden	$C_4H_3JO_4$ verlangt
C	19.57	19.87 pCt.
H	1.46	1.24 »
J	51.85	52.37 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 63.

Die Jodfumarsäure bildet feine, glasglänzende, in Wasser, Wein-
geist und Aether sehr leicht lösliche Krystalle; schmilzt bei 182—184°,
wobei Zersetzung unter Abgabe von Joddämpfen erfolgt. Von den
Salzen wurden untersucht:

Das saure Kalisalz, C_4KHJO_4 , bildet kleine, gut ausgebil-
dete, in Wasser wenig lösliche Krystalle.

	Gefunden	C_4KHJO_4 verlangt
K	13.76	13.96 pCt.

Das Bleisalz, $C_4HJO_4Pb + 2H_2O$, wird durch Bleizucker
als anfangs amorpher, in überschüssiger Säure löslicher Niederschlag
gefällt, der jedoch bald gut krystallinisch wird.

	Gefunden	$C_4HJO_4Pb + 2H_2O$ verlangt
Pb	42.10	42.48 pCt.

Das Salz wird schon bei 100° zersetzt.

Das Silbersalz, $C_4HJO_4Ag_2$, fällt aus neutraler Lösung als
anfangs amorpher, flockiger, später krystallinisch werdender Nieder-
schlag.

	Gefunden	$C_4HJO_4Ag_2$ verlangt
Ag	47.05	47.41 pCt.

Es wurden zuletzt einige Versuche über das Verhalten der Acetylen-
dicarbonsäure gegen unterchlorige Säure angestellt. Die Reaktion verläuft
rasch. Es entweichen Gase (Chlor und Kohlensäureanhydrid wurden
erkannt) und die Flüssigkeit erwärmt sich sehr bedeutend. Nach dem
Erkalten wurde dieselbe mit Aether behandelt; im ätherischen Auszuge
befand sich vorwiegend Acetylendicarbonsäure neben äusserst geringen
Mengen eines weissen, körnigen, wenig in Wasser löslichen Körpers.
Es scheint demnach, dass die Acetylendicarbonsäure zum grössten
Theile verbrannt worden ist.

Krakau, im Oktober 1882.
Analytisches Laboratorium der K. K. gewerblich-technischen Akademie.

501. E. Baudrowski: Ueber Propargylsäure ($C_3H_3O_2$).

[Im Auszuge aus den Sitzungsberichten der K. K. Akademie der Wissen-
schaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 16. November.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich das Verhalten des sauren
Kalisalzes der Acetylendicarbonsäure beim Erwärmen mit Wasser
besprochen. Als ein recht interessantes Produkt erscheint dabei das
Kalisalz der Propargylsäure, dessen Formel $C_3KHO_2 + H_2O$ durch
mehrfache Analysen und durch seine sonstige Eigenschaften sicher

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2340.



gestellt wurde. Als nächstliegende Aufgabe erschien natürlich die Darstellung der bis jetzt unbekannten Propargylsäure $C_3H_2O_2$, des ersten Gliedes in der homologen Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$.

Da die Reindarstellung grösserer Mengen Kaliumpropargylats, wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser, mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden und dabei zu kostspielig ist, andererseits, wie es unten erörtert wird, das Kalisalz der Propargylsäure wahrscheinlich die einzige Uebergangsform zwischen dem Salz C_4KHO_4 und dem Endprodukte Kaliumcarbonat bildet, so wurde versucht, die Säure aus den bis zur neutralen Reaktion zersetzten Lösungen des Salzes C_4KHO_4 zu bekommen.

Zu dem Zwecke wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt; nach einigen Stunden wurden die ätherischen Schichten abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt im Wasserbade der Aether abdestillirt. Es blieb eine hellbraune, stark saure, nach Eisessig und Kreuz riechende Flüssigkeit, welche bei weiterer Destillation sich folgenderweise verhielt:

I. Bis 100° ging überhaupt sehr wenig über; das Destillat bestand vorwiegend aus Aether; von 60° angefangen roch dasselbe stark nach Kreuz.

II. Der von $100-125^\circ$ destillirende, ziemlich geringe Antheil bildete eine wasserhelle, äusserst schwach saure, stark nach Kreuz riechende mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit.

III. Von 125° stieg das Thermometer stetig bis 154° . Zwischen $140-150^\circ$ ging das meiste über. Das Destillat bildete eine wasserklare, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare, stark saure, nach Eisessig riechende Flüssigkeit.

IV. Bei etwa 154° begann im Kolben eine Zersetzung. Es entwichen beträchtliche Mengen von Gasen, zuletzt blieb eine schwammige Kohle. Die Zersetzung konnte jedoch vermieden werden, sobald die Destillation gerade bei 154° abgebrochen wurde. Sodann befand sich im Kolben eine dunkelbraune, stark saure Flüssigkeit, die beim Erkalten zum geringern Theile erstarrte.

Somit liessen sich schon bei der ersten Destillation drei verschiedene Parteen erkennen und zwar von $100-125^\circ$, $125-154^\circ$ und der krystallinische Rückstand im Kolben.

Partie von $100-125^\circ$.

Das Destillat wurde mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Nach mehrmaliger Fraktionirung liess sich eine Flüssigkeit gewinnen, die genau bei $117-119^\circ$ überging. Es war Propargylsäureester $C_3HO_2(C_2H_5)$ (v. u.)

Partie von 125—154°.

Trotz mehrmaliger Fraktionirung gelang es nicht, einen constanten Siedepunkt zu treffen. Jede neue Destillation verlief in derselben, oben geschilderten Weise. Die Flüssigkeit fing an bei 130° zu siedern; bei 140—145° ging das meiste über, bei 154° stellte sich eine Zersetzung ein: dieselbe blieb, wie bei der ersten Destillation, aus, sobald das Feuer rechtzeitig zurückgezogen wurde, doch der Rückstand krystallisirte nicht mehr beim Erkalten. Dies Verhalten beweist, dass die Zersetzung schon weit unter 154° anfängt, dass also diese Partie überhaupt nicht ohne Zersetzung destillirt, und deshalb auch ein fester Siedepunkt nicht zu erwarten war. Es blieb mir deshalb nichts übrig, als einzelne Fraktionen gesondert zu analysiren, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

	I (Sdp. 140—145°)	II (Sdp. 145—150°)	III (Sdp. 150—154°)	Mittel
C	51.51	50.55	50.36	50.81 pCt.
H	2.85	3.25	3.24	3.11 -
	C ₃ H ₃ O ₂ verlangt		C ₃ H ₄ O ₂ (Acrylsäure) verlangt	
C	51.43		50.00 pCt.	
H	2.86		5.55 -	

Obige Zahlen beweisen zur Genüge, dass ich Propargylsäure unter Händen hatte, womit auch alle Eigenschaften — von denen weiter unten — stimmen.

Der krystallinische Rückstand.

Derselbe konnte von der zähen Flüssigkeit leicht durch Chloroform, in welchem er unlöslich, getrennt werden. Die Kryställchen wurden sogar einige Male aus Aether umkrystallisirt. Sie schmolzen schon bei + 40°, lösten sich in Wasser, Weingeist und Aether. Wegen geringer Mengen konnten sie nur als Bleisalz analysirt werden. Dasselbe bildete einen faserigen, seidenglänzenden Niederschlag.

Erhalten:

C	13.97	13.98 pCt.
H	0.90	0.94 -

Die Zahlen stimmen auffallend mit denen für das Bleisalz der Acetylendicarbonsäure.

C	14.24	H	0.62 pCt.
---	-------	---	-----------

Ich bin auch geneigt, hauptsächlich in Erwägung der zu Ende der Abhandlung angeführten Gründe, den krystallinischen Rückstand als wasserfreie Acetylendicarbonsäure zu betrachten. Die ungewöhnlich grosse Schmelzpunktdifferenz, wasserfreie Acetylendicarbonsäure schmilzt bei 175°, mag wohl von einer Verunreinigung, die bei geringer Menge des Rückstandes nicht entfernt werden konnte, herühren.

Propargylsäure und Derivate.

Propargylsäure (Propiol oder Acetylen-carbonsäure) bildet eine wasserhelle Flüssigkeit; erstarrt bei etwa 4° zu langen, seidglänzenden Kryställchen, welche schon bei 6° wieder schmelzen. Der Siedepunkt lässt sich, da die Säure unter Zersetzung destillirt, nicht genau angeben, doch scheint derselbe bei 144° zu liegen. Die Säure riecht nach Eisessig, jedoch stärker; löst sich in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform; bräunt sich an der Luft wahrscheinlich vermöge einer Oxydation (wie Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$). Ammoniakalische Silbernitratlösung bewirkt in einer wässrigen, sogar äusserst verdünnten Säurelösung einen schuppig krystallinischen, feinen, seidglänzenden Niederschlag, welcher bald gelb wird, beim Erwärmen oder Schlagen explodirt. Aus einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung fällt Propargylsäure einen anfangs grünen, bald jedoch braunen, immer amorphen Niederschlag; derselbe explodirt beim Erwärmen und zersetzt sich an der Luft.

In einer Quecksilberchloridlösung verursacht die Säure einen vorerst weissen, amorphen Niederschlag; derselbe schwärzt sich jedoch bald, und nach längerem Kochen findet man am Boden des Reagenzglases freies Quecksilber in Gestalt eines grauen Niederschlages.

Gegen wässrige Silbernitratlösung verhält sich freie Propargylsäure, wie Ameisensäure; es bildet sich zuerst ein weisser, amorpher Niederschlag, der bald gelb, zuletzt grau wird; nach schwachem Erwärmen findet man an den Wänden des Gefässes einen spiegelnden Ueberzug von metallischem Silber.

Auch Platinsalze werden durch Propargylsäure reducirt. Aus Platinchlorid wurde nach kurzem Erhitzen ein schwammiger Niederschlag von metallischem Platin erhalten.

Von den Salzen der Propargylsäure wurden ausser dem Kaliumsalz noch das Ammon-, Natrium-, Calcium-, Strontium-, Baryum- und Zinksalz auf gewöhnliche Weise (aus Carbonaten) dargestellt. Dieselben bilden durchweg krystallinische, in Wasser äusserst lösliche Körper; über Schwefelsäure verwittern dieselben, enthalten also Krystallwasser. Sie zersetzen sich sehr leicht. Die bisherigen Analysen ergaben nicht am besten stimmende Zahlen, weshalb Näheres über ihre Zusammensetzung einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben mag.

Dagegen wurde der Aethylester näher untersucht. Derselbe wurde auf übliche Weise durch Erwärmen der freien Propargylsäure mit wasserfreiem Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Nach dem nöthigen Auswaschen und Trocknen destillirte derselbe constant bei $117-119^{\circ}$.

	Erhalten	$C_3H_3O_2(C_2H_5)$ verlangt
C	60.49	61.21 pCt.
H	6.02	6.12 "

Die Dampfdichte (im Hofmann'schen Apparate) wurde zu 3.47 bestimmt, wogegen obige Formel 3.39 verlangt.

Propargylsäureester bildet eine wasserklare, stark nach Kren riechende und dabei die Augen angreifende Flüssigkeit; siedet bei 117—119°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Chloroform, absorbiert Brom. In einer ammoniakalischen Kupfernitratlösung bewirkt der Ester einen weissen krystallinischen, dagegen in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen zu regulären Oktaëdern gestalteten, grüngelben Niederschlag, beide zersetzen sich leicht, namentlich beim Erwärmen.

Reduktion der Propargylsäure.

Wässrige Säurelösung wurde mit Natriumamalgam im Ueberschusse versetzt. Nach beendeter Reaktion wurde die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, so lange das Uebergehende sauer reagirte. Das Destillat mit Baryumcarbonat neutralisirt lieferte beim langsamen Abdampfen schön ausgebildete Krystalle des Baryumpropionats.

	Erhalten		$(C_3H_3O_2)_2Ba + H_2O$		$(C_3H_3O_2)_2Ba$
	I.	II.	verlangt		
	getrocknet				
H ₂ O	5.85	—	5.98	—	pCt.
Ba	45.59	49.10	45.15	48.43	»

Einwirkung von Haloïdsäuren.

Propargylsäure verbindet sich äusserst leicht mit Haloïdsäuren, wobei Haloïdacrylsäuren $C_3H_3RO_2$ gebildet werden. Die Einwirkung ist überhaupt sehr energisch, namentlich mit Brom und Jodwasserstoffsäure, und es ist zweckmässig wässrige Lösungen der Propargylsäure anzuwenden. Mit Chlorwasserstoff wurde die Chloracrylsäure vom Schmelzp. 84° mit allen sonstigen von Wallach¹⁾ angegebenen Eigenschaften erhalten.

	Gefunden	$C_3H_3ClO_2$ verlangt
C	33.60	33.80 pCt.
H	2.82	2.82 »

Aus Bromwasserstoff und Propargylsäure wurde eine in Nadeln krystallisirende bei + 53° schmelzende in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Bromacrylsäure erhalten.

	Gefunden	$C_3H_3BrO_2$ verlangt
C	23.76	23.80 pCt.
H	1.89	1.99 »

Die Säure verhielt sich der Wallach'schen Bromacrylsäure vom Schmelzp. 115° ähnlich. Sie zersetzte sich nicht an der Luft, wie es mit der Tollens'schen Bromacrylsäure der Fall ist.²⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 193, 28, 57.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 33.

Es wurde zuletzt auch eine Jodacrylsäure $C_3H_3JO_4$ dargestellt. Dieselbe bildet ziemlich grosse, blättrige Krystalle vom Schmelzpt. 139 bis 140°; löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether.

	Erhalten		$C_3H_3JO_4$ verlangt
C	18.13	—	18.23 pCt.
H	1.64	—	1.51 »
J	63.06	63.32	64.11 »

Das Bleisalz mit Bleiacetat gefällt, bildet einen weissen krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Körper:

	Gefunden	$(C_3H_3JO_2)_2Pb$ verlangt
Pb	33.99	34.42 pCt.

Das Silbersalz fällt aus mit Ammoniak, neutralisirter Lösung als weisser, krystallinischer, in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslicher Niederschlag.

Verhalten der Propargylsäure gegen Brom.

Brom wird von Propargylsäure rasch absorbiert; die Säure geräth dabei in Sieden, und Bromwasserstoff wird in nicht geringen Mengen abgegeben. Nach dem Erkalten bleibt eine schwere, farblose, ölige Flüssigkeit, die selbst bei 0° nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; in kaltem Wasser ist sie unlöslich, dagegen leicht löslich in heissem, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder ölig aus. Bei etwa 180° siedet die Flüssigkeit unter, wie es scheint, totaler Zersetzung; neben Strömen von Bromwasserstoff, freiem Brom und Wasser destillirt eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche langsam zu prächtigen Krystallen der Dibromacrylsäure erstarrt. Zuletzt soll auch erwähnt werden, dass die ursprüngliche ölige Flüssigkeit beim längeren Verweilen an der Luft zersetzt wird; an den Wänden des Gefässes wittert ein weisser, aus winzigen, nadelförmigen Kryställchen zusammengesetzter, wolliger Körper aus, während die zurückgebliebene Flüssigkeit rothbraun wird. Der krystallinische Körper schmolz bei etwa +30°; seine Analyse ergab keine brauchbaren Zahlen.

Die Einwirkung von Brom auf Propargylsäure ist viel gemässiger, wenn wässrige Lösungen angewendet werden. Am Boden des Gefässes findet man zuletzt eine ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen vollständig erstarrt.

	Gefunden	$C_3H_2Br_2O_2$ verlangt
C	15.34	15.65 pCt.
H	1.02	0.87 »

Die erhaltene Dibromacrylsäure schmolz bei 85—86°¹⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 70.

In meiner oben citirten Abhandlung bemerkte ich, dass sowohl die freie Acetylendicarbonsäure, als auch das saure Kalisalz C_4KHO_4 nur zum grössten Theil gemäss der Gleichung



zerlegt werden. (CO_2 wurde durchschnittlich um 2 pCt. zu wenig gefunden.) Diese Ansicht schien auch anderweitige Begründung zu finden insofern, als a) bei der Zersetzung der freien Säure ausser Propargylsäure und Kohlensäureanhydrid auch ein krystallinischer Rückstand vom Schmelzpunkt 154° , b) neben Kaliumpropargylat auch andere kohlenstoffärmere, aber kaliumreichere Salze gebildet werden, c) neben Kohlensäureanhydrid stets beträchtliche Mengen von Acetylen entstehen. Nun bemerkte ich später, dass Acetylen reichlicher gegen Ende der Zersetzung auftritt, was anzudeuten schien, dass auch das Kaliumpropargylat beim Kochen mit Wasser zersetzt wird, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Das Experiment bestätigte die Vermuthung. Reines Kaliumpropargylat wurde lange Zeit mit Wasser gekocht; es entwichen stetig Kohlensäureanhydrid und Acetylen; in der Lösung befanden sich beträchtliche Mengen von Kaliumcarbonat.

Dieses Verhalten erklärt die ganze Zersetzungsweise der Acetylendicarbonsäure und ihrer Salze. Vorerst bildet sich Kaliumpropargylat, welches langsam weiter zersetzt wird. Wenn die Lösung neutrale Reaktion angenommen — und nur so lange wurde erwärmt —, enthält sie vorwiegend Kaliumpropargylat neben kleinen Mengen vom unzersetzten Kalisalz der Acetylendicarbonsäure und Kaliumcarbonat, welche sich gegenseitig neutralisiren. Somit wäre ich geneigt, den Rückstand vom Schmelzpunkt 154° (aus Acetylendicarbonsäure) und vom Schmelzpunkt $+40^\circ$ (als Bleisalz analysirt) als noch unzersetzte Acetylendicarbonsäure zu betrachten.

Weitere Untersuchungen — namentlich betreffs einiger physikalischen Constanten der Propargylsäure und Derivate — sind im Gange.

Krakau, Oktober 1882.

Analyt. Laboratorium der K. K. gewerblichen techn. Akademie.

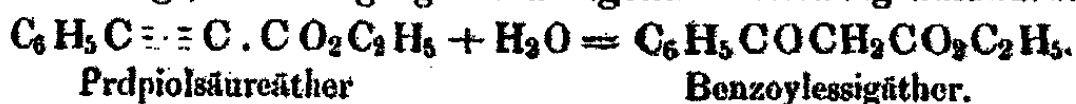
502. Adolf Baeyer: Ueber die Benzoylessigsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. November.)

Löst man Propiolsäureäther in englischer Schwefelsäure auf und giesst die Flüssigkeit nach einigem Stehen auf Eis, so scheidet sich ein Oel ab, welches sich fast ganz in verdünnten Alkalien löst und durch Säurezusatz wieder unverändert abgeschieden werden kann. Das so gereinigte Oel zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$ und verhält sich vollständig wie Acetessigäther. Man ist daher berechtigt, den Vorgang durch folgende Gleichung auszudrücken:



Propiolsäureäther

Benzoylessigäther.

Es verhält sich demnach der Propiolsäureäther in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure genau so wie Phenylacetylen, Paranitrophenylpropiolsäure und Amidophenylacetylen, indem in allen diesen Fällen die Gruppe $C \equiv C$ durch Wasseraufnahme in $COCH_2$ übergeführt wird.

Der Benzoylessigäther löst sich unverändert in verdünnten Alkalien, wird aber beim längeren Verweilen in der alkalischen Lösung entsprechend den Beobachtungen, welche Ceresole beim Acetessigäther gemacht hat, unter Bildung einer durch Aether aus der angesäuerten Lösung extrahirbaren, schön krystallisirenden Säure verseift. Die Säure zerfällt beim Kochen unter Bildung eines wie Acetophenon riechenden Oeles, giebt in Alkohol gelöst, auf Zusatz von Wasser und Eisenchlorid, eine prachtvolle, violette Färbung und ist also ohne Zweifel die freie Benzoylessigsäure, $C_6H_5COCH_2CO_2H$.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch das Verhalten des Aethers gegen salpetrige Säure geliefert. Löst man denselben in verdünnter Natronlauge zugleich mit salpetrigsaurem Natron, säuert dann an, macht wieder alkalisch und wiederholt die letztere Operation, so erhält man einen in langen, farblosen Nadeln krystallisirenden Körper, der offenbar dem auf dem nämlichen Wege erhaltenen Nitrosoacetessigäther von V. Meyer entspricht.

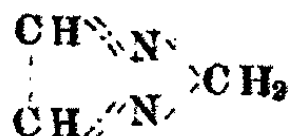
Die Löslichkeit des Benzoylessigäthers in Alkalien macht es wahrscheinlich, dass man mit demselben alle Umwandlungen vornehmen kann, welche beim Acetessigäther gelungen sind, und ich möchte mir durch diese kurze Mittheilung das Recht, dieses Gebiet zu bearbeiten, auf einige Zeit wahren.

Hr. Perkin jun. hat die Güte gehabt, die oben genannten Versuche für mich auszuführen, wofür ich ihm hiermit bestens danke.

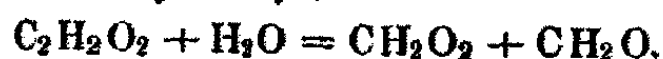
503. Br. Radziszewski: Ueber Glyoxalin und seine Homologe.

(Eingegangen am 17. November.)

In meiner, in diesen Berichten XV, 1494 vor Kurzem veröffentlichten Notiz habe ich, anlässlich der von mir durchgeführten Synthese und auf derselben basirenden Constitution des Lophins erwähnt, dass meiner Ansicht nach das Glyoxalin nicht die ihm von Wyss zugeschriebene, von Lubavin, Wallach u. A. acceptirte Constitution besitzt, sondern dass dasselbe analog dem Lophin, nämlich



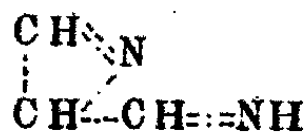
zusammengesetzt ist, und schrieb die Bildung des Glyoxalins dem Umstande zu, dass in alkalischer Reaktion ein Theil des Glyoxals in Ameisensäure und Formylaldehyd,



zerfällt. Bei Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal und Formylaldehyd resultirt nun Glyoxalin.

Auf diese Weise wird nicht nur die Analogie zwischen Benzil und Glyoxal (worauf ich schon vor Jahren, diese Berichte VI, 489 und VIII, 756, die Aufmerksamkeit der Chemiker lenkte) bestätigt, sondern es stellt sich das Glyoxalin als das einfachste Lophin der Fettreihe dar.

Nach Wyss soll die Constitution des Glyoxalins in der Formel



Ausdruck finden. Allein diese Formel belehrt keineswegs, weshalb dieser Körper, ähnlich dem Lophin, in Beziehung zu Säurechloriden und Säureanhydriden vollkommen neutral ist, weshalb er keine Nitrosoverbindungen giebt, trotzdem er eine Imid-(NH)-Gruppe enthalten soll? Seine Löslichkeit in Alkalien und seine Passivität gegen Wasserstoff, *in stat. nasc.*, erinnern lebhaft an Lophin.

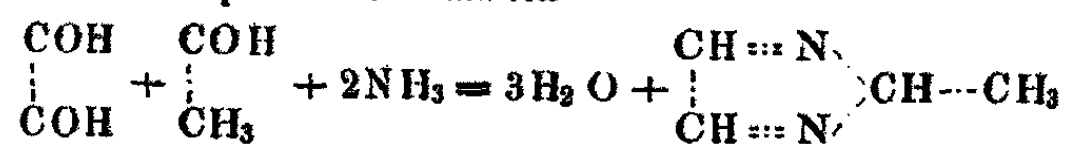
Wenn aber meine Ansichten richtig sind, so sollte Glyoxal, mit Aldehyden gemischt, unter dem Einflusse von Ammoniak Homologe des Glyoxalins liefern. Und in der That, das Experiment beweist dies vollständig. Eine wässrige Lösung von Glyoxal, vermischt mit Acetaldehyd, wurde möglichst abgekühlt und bei niedriger Temperatur genau mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Die Flüssigkeit färbte sich ein wenig, allein sie wurde nicht braun, wie es bei Bildung von Glyoxalin zu geschehen pflegt; Glycosin ist auch nicht entstanden. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde diese Flüssigkeit

in einem Wasserbade abgedampft, behufs Zerlegung der Ammoniak-salze mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ versetzt, der Rest mit Alkohol digerirt und aber-mals abgedampft. Aus dem krystallinischen Reste erhält man mittelst Aethyläther einen festen, nach vollkommener Reinigung bei 137°C . schmelzenden Körper. Man kann aber auch diesen krystallinischen Rest nach dem Verdampfen des Alkohols direkt destilliren. Der zwischen $260\text{--}270^\circ \text{C}$. siedende Antheil desselben erstarrt alsbald und besitzt, nach Umkrystallisiren aus kochendem Benzol, folgende Eigenschaften:

Er krystallisirt in schönen, bei 137°C . schmelzenden Nadeln. Im grösseren Quantum geschmolzen stellt er nach vollständigem Abkühlen eine weisse Masse vor, die stark zusammengedrückt in viele lange, dünne, weisse Nadeln zerfällt. Er siedet zwischen $266\text{--}268^\circ \text{C}$. (der bei weitem grösste Antheil geht bei 267°C . über), ist leicht in Wasser, Alkohol und kochendem Benzol, schwieriger im kalten Benzol, aus welchem er auch am leichtesten krystallisirt, löslich. Löst sich auch leicht in Salzsäure; nach Zusatz von Platinchlorid zu einer solchen Lösung, krystallisirt aus derselben ein schönes Platinsalz in Form rhombischer Nadeln. Seine chemische Zusammensetzung endlich (durch Analyse des Platinsalzes ermittelt) entspricht der Formel $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2$.

Kurz, es ist ein mit Paraoxalmethylin von O. Wallach und E. Schulze (siehe diese Berichte XIV, 429), bei der Zerlegung des Oxaläthylinsalzes mittelst Calciumhydroxyd erhalten, identischer Körper.

Aus dieser Synthese des Paraoxalmethylin erhellt zur Genüge, dass diesem Körper die Constitution



zukommt. Synthetisch erhaltenes Paraoxalmethylin entfärbt Brom in wässriger Lösung sofort. Als zu 11 g desselben 16 g Brom hinzu-gefügt wurden, entstand ein weisser Niederschlag, der aus Alkohol schön krystallisirt, in Alkalien löslich ist, bei 258°C . schmilzt (wo-bei er sich deutlich bräunt) und 74.89 pCt. Brom enthält. ($\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_3\text{N}_2$ verlangt 75.23 pCt. Brom.) Dieses Verhalten des Paraoxalmethylins, seine physikalischen und chemischen Eigenschaften beweisen, dass es ein wahres Homolog des Glyoxalins ist, dass also dieses letztere eine dem Paraoxalmethylin analoge Constitution besitzen muss.

Aus dem Gesagten leuchtet zur Genüge hervor, dass Wallach's Anschauungen über den Bau der Oxalinbasen, als auf irrthümlich ver-standener Constitution des Glyoxalins und Paraoxalmethylins basirend, in entsprechender Weise modificirt werden müssen.

Es ist schon jetzt vorauszusehen, dass das Aethylparaoxalmethylin sich als identisch mit dem Oxaläthylin herausstellen wird, und dass

das Propylparaoxaläthylin nichts Anderes als Wallach's Propyloxalin sein kann. Diesbezügliche Untersuchungen wurden schon in Angriff genommen. Die weiteren Studien in dieser Richtung wurden fortgeführt, und es gab mir Glyoxal, vermisch mit Propylaldehyd, unter Einwirkung von Ammoniak, eine schön krystallisirende, neue Base, deren Platinsalz 32.34 pCt. Platin enthält. (Berechnet für Paraoxaläthylin: 32.54 pCt. Platin.)

Näheres über Paraoxalmethylin, das ebenfalls wie Glyoxalin in die Reihe der in alkalischer Lösung leuchtenden Körper gehört, sammt der Beschreibung derjenigen Körper, die bei Einwirkung von Ammoniak auf Mischungen von Glyoxal mit anderen Aldehyden und Ketonen entstehen, werde ich schon in kürzester Frist veröffentlichen.

Schliesslich danke ich bei dieser Gelegenheit meinem Schüler, Hrn. L. Szul, für die Ausdauer, mit welcher er mir beim Durchführen obiger Untersuchungen beistand.

Lemberg in Galizien, 15. November 1882. Chemisches Universitätslaboratorium.

504. V. Merz und W. Weith: Ueber einige Nitroderivate des Naphtalins.

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

Das bis jetzt bekannte höchste Nitroderivat des α -Naphtols ist das α -Trinitronaphtol, die sogenannte Naphtopikrinsäure, welche Hr. Dr. Eckstrand vor ein paar Jahren in unserem Laboratorium aus dem käuflichen Dinitronaphtol durch weitere Nitrirung dargestellt hat.

Da nun halogenirte und zugleich nitrirte aromatische Verbindungen ihr Halogen, wenigstens in manchen Fällen, leicht austauschen, so war von Interesse, zu ermitteln, ob sich aus einem Monohalogennaphtalin nicht eine Halogentrinitroverbindung und aus dieser ein Trinitronaphtol darstellen lasse.

Auf unsere Veranlassung hat Hr. Bourcart einige Versuche in dieser Richtung vorgenommen.

Als Ausgangsmaterial diente das leicht zugängliche Bromnaphtalin.

Zuvörderst war geplant, das Bromnaphtalin ohne Weiteres, d. h. durch nur einmaliges Nitriren in sein Trinitroderivat überzuführen.

Das Bromnaphtalin wurde vorerst mit überschüssiger rauchender Salpetersäure, später mit dieser plus concentrirter Schwefelsäure

erwärmt, endlich die Mischung in viel kaltes Wasser gegossen. Dabei ergab sich eine gelblichweisse, mitunter ziemlich feste und harte Masse, welche aber schon beim gelinden Erwärmen zähe und schmierig wurde und sogar unter vielfach abgeänderten Verhältnissen nicht krystallisiren wollte. Ihre Zusammensetzung stimmte nahezu auf ein Bromtrinitronaphtalin. Auch war die Verbindung sehr reaktionsfähig. Sie löste sich in warmer Kali- oder Natronlauge und sogar Soda- oder Pottaschelösung unter rothbrauner Farbe leicht auf. Ueberschüssige Mineralsäuren fällten aus den Lösungen ein nur wenig erquickliches, schmieriges Produkt und haben die Versuche, dasselbe als solches oder in Form einer Metallverbindung krystallisirt zu erhalten, im Ganzen keinen Erfolg gehabt.

Blos einmal krystallisirten aus der Lösung des Bromnitrokörpers in warmer Kalilauge glänzende, rothbraune Blättchen eines Salzes, aus dem überschüssige Salzsäure eine gleichfalls krystallisirende Säure abschied, deren Analyse am ehesten auf ein Trinitronaphtol stimmte. — Alle Bemühungen, wieder solche krystallisirte Substanz zu erhalten, sind erfolglos geblieben.

Unter diesen Umständen war angezeigt, die energische Nitrirung des Bromnaphtalins nicht auf einmal sondern abgestuft und unter Reinigung der zuerst gebildeten Produkte durchzuführen, um der sonst schmierigen Beschaffenheit der höhern Nitroverbindungen vielleicht so zu begegnen.

Wegen Abreise des Hrn. Bourcart sind diese Versuche von Hrn. Emil Labhardt ausgeführt worden. Später kamen einige Erweiterungen und Ergänzungen durch andere Herren hinzu, so namentlich durch Hrn. Dr. Wójcik.

Ueber die Nitroderivate des Bromnaphtalins lagen zu Beginn der Untersuchung nur wenige Angaben vor.

Laurent¹⁾ hat beim Kochen von Dibromnaphtalin mit Salpetersäure ein Bromdinitronaphtalin erhalten. Genaue Mittheilungen über dessen Eigenschaften fehlen.

Jolin²⁾ erlangte durch Einwirkung von Salpetersäure vom Volumgewicht 1.4 auf Bromnaphtalin ein in gelben Nadeln krystallisirendes Mononitroderivat vom Schmelzpunkt 85°.

Nach Guareschi³⁾ entstehen aus Nitronaphtalin durch Brom zwei isomere Bromnitronaphtaline. Schmelzpunkt 100 und 122°.

Wieder ein anderes Bromnitronaphtalin erhielten Liebermann und Scheiding⁴⁾ durch Diazotirung des Bromnitronaphtalins und

¹⁾ Gmelin IV, 1, 88.

²⁾ Jahresbericht für Chem. 1877, 412.

³⁾ Diese Berichte X, 294.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 262.

Verdrängung der Diazögruppe durch Wasserstoff. Dieser Bromnitro-körper bildet Nadeln, welche bei 131° schmelzen und giebt bei seiner Reduktion β -Naphthylamin.

Es sind verschiedene Nitroubkömmlinge der gechlorten Naphthaline bekannt geworden. Hier sei blos erwähnt, dass Atterberg ein einfach und zwei zweifach nitrierte Monochlornaphthaline dargestellt hat.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Brom-naphthalin.

Bromnaphthalin wurde aus einem Scheidetrichter langsam in die vierfache Menge an concentrirter Salpetersäure fliessen gelassen, in der es sich unter Erwärmung sofort löste. Um einer zu lebhaften Reaktion vorzubeugen, wird der Säurebehälter zweckmässig in kaltes Wasser gestellt. Die Lösung, zunächst eine ganz klare dunkelrothe Flüssigkeit, setzte nach einiger Zeit nadelige Krystalle ab, später folgte dichtere Substanz und über Nacht war eine kuchenförmige, ziemlich cohärente, körnig krystallinische, mehr oder weniger gelbliche Masse entstanden.

Diese Masse wurde, nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit, auf einem Trichter gesammelt, gut abgesaugt, mit etwas concentrirter Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen, später, um färbende Stoffe zu entfernen, mit Sodalösung ausgezogen, wieder mit Wasser gewaschen, endlich getrocknet.

Das noch gelbliche Präparat löste sich leicht in kochendem Weingeist, aus dem beim Erkalten feine glasglänzende aber nicht selten etwas gefärbte Nadeln anschossen, welche indessen beim Umkrystallisiren so gut wie farblos wurden und bei constant 170.5° schmolzen.

Aus der Mutterlauge der ersten Ausscheidung setzte sich nach längerem Stehen, ungefähr vier bis acht Tagen, wieder eine reichliche Partie gelbe, krystallinische Substanz ab. Sie wurde gleichfalls abfiltrirt.

Die neue Mutterlauge lieferte meistens auch im Verlaufe längerer Zeit keine wesentliche Ausscheidung mehr. Dagegen entstand beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser ein reichlicher aber schmieriger Niederschlag. Doch erlangte derselbe beim längeren Digeriren mit etwas Weingeist äusserlich bessere Eigenschaften, ging beziehungsweise in ein gelbes bis gelbbraunes amorphes Pulver über.

Die drei Ausscheidungen wogen zusammen meistens etwas weniger als das angewandte Bromnaphthalin.

Derart ergab ein Versuch auf 100 g Bromnaphthalin 50 g erste, 20 g zweite und 18 g dritte Ausscheidung.

Bei einem andern Versuch mit 300 g Bromnaphthalin waren die Mengen 130. 80 und wieder 80 g.

Uebrigens tritt namentlich die erste Ausscheidung nicht immer gleich rasch ein, so dass das Mengenverhältniss zwischen ihr und der zweiten Ausscheidung auch bei eingehaltenen gleichen Zeiten bedeutend variiren kann.

Die dritte Ausscheidung oder genauer Fällung war wegen unerquicklicher Eigenschaften zu näherer Untersuchung wenig geeignet.

Dagegen krystallisirte die zweite Ausscheidung leicht. Auch sie schoss aus heissem Weingeist, wie die erste Ausscheidung, in glasglänzenden Nadeln an; aber die Krystalle schmolzen um Vieles niedriger und ganz unregelmässig, nämlich von ungefähr 120 bis gegen 140°. Ein ähnlicher Körper fand sich übrigens in der Regel auch in den letzten Mutterlaugen der bei 170.5° schmelzenden Verbindung.

Versuche, um durch fraktionirte Krystallisation aus Alkohol, anderseits aus Benzol, Eisessig oder aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol Substanz mit constantem Schmelzpunkt zu erhalten, misslangen. Die einzelnen Anschüsse unterschieden sich nur wenig in der Schmelztemperatur, und diese zeigte immer einen bedeutenden Verzug. Dagegen führte der Gebrauch von Aceton zum Ziel.

Die Substanz löste sich in warmem Aceton leicht auf. Aus der Lösung schossen beim Eindunsten wohl ausgebildete, tafelförmige Krystalle an — von etwa honiggelber Farbe und mit grossem Lichtbrechungsvermögen. Zu dieser Verbindung gesellten sich später auch weisse, glasglänzende, büschelförmig geordnete Nadeln. Die verschiedenen Krystalle liessen sich auf mechanischem Wege so mit der Pincette trennen. Aus den letzten Mutterlaugen wurden in der Hauptsache nur noch Nadeln erhalten. Die einmal umkrystallisirten Nadeln hatten den Schmelzpunkt 170.5°, waren hiernach identisch mit dem ganz überwiegenden Bestandtheil der ersten Ausscheidung. Die tafelförmigen Krystalle schmolzen bei constant 143°.

Uebrigens bleibe nicht unerwähnt, dass das Verhältniss der Nadeln und tafelförmigen Krystalle keineswegs immer gleich war, offenbar in Abhängigkeit vom Zeitpunkt bei der Nitrirung, in dem die Mutterlauge der ersten Ausscheidung von dieser getrennt wurde. Die zweite Ausscheidung lieferte in ein paar Fällen fast nur tafelförmige Krystalle, aber in anderen Fällen auch sehr viele Nadeln.

Die Analysen der verschiedenen Substanzen bewiesen, dass zwei isomere Bromdinitronaphtaline, $C_{10}H_5(NO_2)_2Br$, entstanden waren.

	Berechnet	Gefunden			
		Schmelzpunkt 170.5°		Schmelzpunkt 143°	
Kohlenstoff	40.40	40.44	40.21	40.15	40.20 pCt.
Wasserstoff	1.68	2.04	1.97	1.91	2.01 -
Stickstoff	9.43	9.82	—	—	—
Brom	26.94	27.08	26.92	26.82	—

Das Bromnaphtalin verhält sich also gegen rauchende Salpetersäure nicht anders wie das Chlornaphtalin, aus dem ja, nach Atterberg, gleichfalls zwei isomere Dinitroderivate entstehen.

Bequemerer Unterscheidung zuliebe, möge das höher schmelzende Bromdinitronaphtalin künftighin als α -, das niedriger schmelzende als β -Verbindung bezeichnet sein.

Die isomeren Bromdinitronaphtaline werden von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Eisessig u. s. w., namentlich in der Wärme reichlich aufgenommen. Am leichtesten lösen sie sich in Benzol und Eisessig, bedeutend weniger in Weingeist.

Die α -Verbindung krystallisirt aus Benzol in feinen, warzig bis büschlig gestellten, auch aus Weingeist und Eisessig in meistens ähnlich gruppirten aber längeren glasglänzenden Nadeln. Auffallender Weise werden diese Krystalle nach einiger Zeit in der Flüssigkeit selbst weiss und glanzlos. Aus Benzol erhält man die β -Verbindung in schwach gelblichen, tafelförmigen Krystallen — anders aus Weingeist, nämlich in feinen langen und so gut wie farblosen Nadeln, welche jedoch über Nacht in compactere prismatische Bildungen übergehen.

Durch Sodalösung und Natronlauge wurden die beiden Bromdinitronaphtaline selbst beim Kochen nicht angegriffen; auch beim Erhitzen unter Verschluss auf 130° fand eine erhebliche Einwirkung nicht statt.

Als weitere Aufgabe lag nun vor, die isomeren Bromdinitronaphtaline, wo möglich in Bromtrinitroverbindungen, diese in Trinitronaphtole überzuführen.

Höhere Nitrirung des α -Bromdinitronaphtalins.

Die erste Ausscheidung bei der Nitrirung des Bromnaphtalins besteht, wenigstens unter den besprochenen Verhältnissen, so gut wie nur aus α -Bromdinitronaphtalin. Daher war statthaft, dieselbe nach der früher erwähnten, oberflächlichen Reinigung ohne weiteres höher zu nitriren, überdies sei voraussichtlich, dass die Trennung der höher nitrirten Bromnaphtaline keine Schwierigkeiten macht.

Das rohe α -Bromdinitronaphtalin wurde in das 16fache Gewicht eines Gemisches aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Es löste sich darin unter schwacher Wärmeentwicklung auf. Die Lösung kam auf das Wasserbad. Wurde nun ein bis zwei Stunden zunächst nur auf 60—70° erwärmt, so liess sich die Temperatur auf 80 und 90° erhöhen, ohne dass ein destruktiver Process eintrat. Doch scheint die weitere Temperatursteigerung keinen Vorthail zu haben. — Das Erhitzen dauerte im Ganzen etwa 3 bis 4 Stunden. Ueber diese Zeit blieb die Flüssig-

keit nahezu oder auch ganz klar, aber beim Erkalten oder längeren Stehen schied sie ölige, in anderen Fällen halbfeste bis feste Substanz ab, jedoch nur wenig. Die ganze Masse kam in kaltes Wasser, wodurch eine starke, dickflockige, nahezu weisse Fällung stattfand. Näheres im Zusammenhange mit Späterem.

Wird das zuvor erwähnte Nitrirungsgemisch ohne Weiteres auf ungefähr 90° erhitzt, so erfolgt eine lebhafte Gasentwicklung und entweicht ausser Untersalpetersäure auch Kohlendioxyd. Die Gasentwicklung nahm nach 15—20 Minuten sehr ab und hörte nach etwa einer Stunde auf. Unterdessen war ein hellgelbes, dickes Oel ausgefallen, das beim Erkalten partiell erstarrte. Wiederum wurde das Reaktionsprodukt in überschüssiges, kaltes Wasser gegossen. Die halbölige Masse ging in einen gelblichen, festen Körper über, andererseits fiel noch gelöste Substanz in weissen Flocken nieder.

Durch das unverzügerte Erhitzen auf 90° wird wohl ein Theil brauchbare Nitroverbindung zerstört, aber jedenfalls auch manche Schmiere, wesshalb zwar weniger Reaktionsmasse, aber mit besseren Eigenschaften entsteht und in der Ausbeute an reiner, höherer Nitroverbindung keine erhebliche Abnahme stattfindet.

Das aus dem Nitrirgemisch durch Wasser abgeschiedene Produkt wurde in allen Fällen ungefähr gleich behandelt, beziehungsweise auf einem Filter gesammelt, gewaschen, dann mit etwas Eisessig zerrührt, 1—2 Stunden stehen gelassen und wieder abgesaugt. Durch den Eisessig beseitigt man schmierige Substanz, überdies das in der flockigen, nur schwer trocknenden Masse enthaltene Wasser, und löst dann den Rückstand in siedendem Benzol. Allenfalls nicht aufgenommene, weisse, pulverige Substanz (β -Bromtetranitronaphtalin, geringe Mengen) wird abfiltrirt. Beim Erkalten entstanden scheinbar blätterige Bildungen so reichlich, dass die ganze Flüssigkeit erstarrte. Näheres Zusehen liess Nadeln erkennen, welche eben so geordnet sind, dass die Masse ein blätteriges Aussehen erhält. Auch die Mutterlaugen lieferten zunächst solche Substanz, später zudem Schmieren. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde die reine Verbindung erhalten. Sie schoss aus verdünnten Lösungen in schönen, mehr oder weniger büschlig gestellten Nadeln an; dieselben waren zudem nicht selten dendritisch verzweigt. Schmelzpunkt constant 189—189.5°.

Auch durch Umkrystallisiren des rohen Nitroprodukts aus Eisessig wurde Substanz vom obigen Schmelzpunkt erhalten. Aber schon die erste Mutterlauge gab keine Krystalle mehr. Dagegen liess sich durch Ausfällen der in ihr gelösten Substanz mit Wasser, Trocknen, dann Lösen in warmem Benzol eine weitere Krystallisation herbeiführen. — Zweifelsohne ist das Benzol als Krystallisationsmittel dem Eisessig vorzuziehen.

Die Analyse der vollständig reinen Verbindung (Schmelzpunkt $189-189.5^\circ$) stimmte nicht, wie erwartet wurde, auf die Formel eines trinitrirten, sondern eines tetranitrirten Bromnaphthalins, $C_{10}H_3(NO_2)_4Br$.

	Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	31.01	31.28	31.06	31.28 pCt.
Wasserstoff	0.78	1.19	1.27	1.12 „
Stickstoff	14.47	14.17	—	— „
Brom	20.67	20.63	20.62	20.57 „

Der wesentlichsten Eigenschaften des α -Bromtetranitronaphthalins ist schon gedacht worden.

Erwähnt sei noch, dass sich ein Theil dieses Körpers bei 18° in 27 Theilen Benzol löst.

Das α -Bromtetranitronaphthalin gehört, offenbar wegen der vielen Nitrogruppen im Molekül, zu den sehr reaktionsfähigen Substanzen.

Während das Bromdinitronaphthalin von Natronlauge beim Kochen kaum angegriffen wird, löst sich das höhere Nitroprodukt allmählich schon in kalter Lauge zu einer braunrothen Flüssigkeit, aus der überschüssige Mineralsäuren ein Tetranitronaphtol in gelben Flocken fällen. Gleich leicht reagirt die Bromtetranitroverbindung mit Anilin und Ammoniak.

α -Tetranitronaphtol.

Das aus der Lösung des Bromtetranitronaphthalins in Lauge durch Säuren abgeschiedene Naphtol ist nicht völlig rein und will daher nicht krystallisiren. Ueberhaupt zeigte sich bei allen hier besprochenen höheren Nitroverbindungen, dass ihr Krystallisationsvermögen schon durch geringe Einnengungen vollständig aufgehoben werden kann.

Glatter wie mit den Aetzalkalien reagirt das α -Bromtetranitronaphthalin mit den Alkalimetallcarbonaten.

Die Bromtetranitroverbindung wurde mit überschüssiger Sodaauslösung, der vier- bis fünffachen theoretischen Menge, übergossen, später auf dem Wasserbade erwärmt. In der Kälte fand kaum eine Einwirkung statt, aber sobald das Wasser zu kochen anfängt, färbt sich die Sodaauslösung braunroth. Kohlendioxyd entweicht, und im Verlauf von ein paar Stunden wird alles Nitroprodukt gelöst. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirte ein Natriumsalz in braunen, metallisch glänzenden Blättchen, welche beim wiederholten Umkrystallisiren eine mehr rothgelbe Farbe annahmen. Das Salz wurde schliesslich neuerdings in warmem Wasser gelöst, dann mit Salzsäure versetzt, worauf schwach gelbliche, bald feinnadelig krystallinisch werdende Flocken sich ausschieden. Diese Verbindung, zuerst gehörig ausgewaschen, liess sich aus warmem Eisessig umkrystallisiren und so rein erhalten.

Die Analyse des Präparats selbst, sowie diejenige seiner Salze, bestätigte, dass ein Tetranitronaphtol, $C_{10}H_3(NO_2)_4OH$, entstanden war.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	37.04	37.30	37.25 pCt.
Wasserstoff	1.23	1.42	1.49 „
Stickstoff	17.29	17.61	— „

Das α -Tetranitronaphtol wird von kaltem Eisessig spärlich, aber von siedendem sehr reichlich gelöst, und krystallisirt daraus in gelblichen, glänzenden Flittern bis verflachten Nadeln. Aehnliche Krystalle erhält man gleichfalls aus Benzol. Die Löslichkeit ist übrigens selbst in siedendem Benzol nicht gerade gross.

Bei 18° bedarf ein Theil des α -Tetranitronaphtols 220 Theile Benzol zur Aufnahme.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung war constant 180°.

Bei längerem Liegen an der Luft bedecken sich die Krystalle an der Oberfläche mit röthlichem Staub.

Das α -Tetranitronaphtol hat in ausgesprochener Weise den Charakter einer Säure. Dasselbe bildet mit Metallen eine Reihe von gelben, gelbrothen bis braunrothen, mehrentheils gut krystallisirenden Salzen. Die Salze lösen sich in Wasser mässig oder nur wenig, aber reichlich in Weingeist.

Auf Platinblech erhitzt, verbrennen das α -Tetranitronaphtol und seine Salze, namentlich aber das erstere, unter nur schwacher Verpuffung. Um Vieles heftiger, besonders für die Salze, ist die Verpuffung beim Erhitzen im Glasrohr.

Natriumsalz, $C_{10}H_3(NO_2)_4ONa + 2H_2O$.

Gefunden in der bei 120—130° getrockneten Verbindung 6.23 6.31 pCt. Natrium, berechnet 6.65 pCt. Lufttrockene Substanz enthielt 9.24 pCt. Wasser, berechnet 9.42 pCt.

Der Darstellung des Tetranitronaphtol-Natriums ist schon früher gedacht worden. Dasselbe wird von heissem Wasser leicht gelöst und krystallisirt daraus in metallischglänzenden, rothgelben Schüppchen bis Blättchen.

Ein Theil des Salzes löste sich bei 19° in ca. 94 Theilen Wasser.

Kaliumsalz, $C_{10}H_3(NO_2)_4OK + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Wasserfreies Salz (bei 120° getrocknet): gefunden 10.24, 10.58 pCt. Kalium, berechnet 10.77 pCt. Lufttrockene Verbindung: gefunden 7.09, berechnet 6.94 pCt. Krystallwasser.

Die Kaliumverbindung wurde direkt aus dem α -Bromtetranitronaphtalin durch Erwärmen mit Pottaschelösung dargestellt. Sie schied sich zum grösseren Theile noch während des Erwärmens als ein

nahezu schwarzes, mehr oder weniger grobkörniges, krystallinisches Pulver aus. Das Pulver ging beim mehrmaligen Umkrystallisiren in schöne, dunkelrothe Prismen über, welche zu warzigen bis halbkugelförmigen Aggregaten vereinigt waren und lebhaften, metallähnlichen Glanz hatten.

In Wasser löst sich das Kaliumsalz weit weniger auf als die Natriumverbindung, so bei 19° erst in 340 Theilen. Weit grösser ist die Löslichkeit in kochendem Wasser.

Bariumsalz, $[\text{C}_{10}\text{H}_3(\text{NO}_2)_4\text{O}]_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Scharf getrocknetes Präparat gab 17.59, 17.24, 17.67 pCt. Barium, berechnet 17.49 pCt. Lufttrockenes Präparat: gefunden 6.40, 6.35 pCt., berechnet 6.45 pCt. Wasser.

Wird zu einer Lösung des Tetranitronaphtol-Natriums Chlorbarium gefügt, so fällt das obige Bariumsalz in gelbrothen, krystallinischen Flocken nieder. Dasselbe löst sich nur spärlich in siedendem Wasser, leichter in wässerigem Weingeist (gleiche Gewichtstheile Wasser und Weingeist). Aus der ersteren Lösung krystallisirt es in gelbrothen bis braunrothen, feinen, central gestellten Nadeln, aus der letzteren in derberen Nadeln bis Prismen.

Calciumsalz, $[\text{C}_{10}\text{H}_3(\text{NO}_2)_4\text{O}]_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Wasserfreie Verbindung, bei etwa 115° getrocknet, lieferte 5.69 pCt. Calcium, berechnet 5.83 pCt. Lufttrockenes (gelbrothes) Salz: gefunden 9.67 pCt., berechnet 9.5 pCt. Wasser.

Das Calciumsalz ist in Wasser bedeutend löslicher wie die Bariumverbindung. Verdünnte Lösungen des Tetranitronaphtol-Natriums werden durch Chlorcalcium erst nach einiger Zeit flockig krystallinisch gefällt. Auch die Calciumverbindung ist in Weingeist viel löslicher als in Wasser. Sie krystallisirte aus warmem Wasser in feinen, central geordneten, gelben, nur wenig in's Orangefarbene spielenden (wie es scheint, namentlich bei niedrigerer Temperatur), sonst in gelbrothen Nadeln; in gleich farbigen, jedoch derbern Krystallen erhält man sie aus wässerigem Weingeist.

Silbersalz, $\text{C}_{10}\text{H}_3(\text{NO}_2)_4\text{OAg} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Bei 140° getrocknetes Präparat gab 24.46, 24.69 pCt. Silber, berechnet 25.06 pCt. Abweichend von den meisten Silbersalzen enthält das α -Tetranitronaphtol-Silber Krystallwasser, 2 Moleküle. Gefunden 7.46 pCt., berechnet 7.70 pCt. Wasser.

Durch Silbersolution entsteht in nicht zu verdünnten Lösungen des Tetranitronaphtol-Natriums eine gelbrothe bis rothe, nadelig krystallinische Fällung. Der Niederschlag, Tetranitronaphtol-Silber, löst sich wenig in kaltem, erheblich in warmem Wasser, sehr reichlich in

warmem Weingeist. Aus der weingeistigen, concentrirten, dunkelrothen Lösung krystallisirte die Silberverbindung beim Erkalten in gleichfalls dunkeln Nadeln mit metallischem Glanz.

Wird Tetranitronaphtol-Natrium zur Lösung eines Bleisalzes 'gesetzt, so entsteht ein gelber, schwach in's Orangefarbene ziehender Niederschlag, welcher allmählich krystallinisch und rothbraun wird; warme Kupfervitriollösung erfährt keine sofortige Fällung, aber beim Erkalten schiessen hellgelbe Nadeln bis Flitter an. Auch Chromalaunlösung bleibt zunächst klar, und erst nach einiger Zeit krystallisiren zu Büscheln gestellte, scharfe, braunrothe Nadeln.

α -Tetranitronaphtylphenylamin.

Wird zu einer Lösung des α -Bromtetranitronaphtalins in Benzol das berechnete Quantum Anilin gesetzt, so färbt sie sich sofort roth und bald fällt Bromwasserstoff-Anilin nieder. Das Filtrat davon setzte orangegelbe Nadeln ab; auch ihre Mutterlauge lieferte wieder solche Krystalle. Die Verbindung schmolz so und nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, woraus büschelförmig gruppirte Nadeln erhalten wurden, bei 105°.

Doch enthielt das Präparat noch Krystallbenzol, welches beim Erwärmen nur schwierig ganz vollständig entweicht, so dass ein Paar Elementaranalysen keine brauchbaren Werthe lieferten.

Uebergiesst man die orangefarbenen Nadeln mit Weingeist, so tritt dunkelrothe Färbung ein, und aus der Lösung in warmem Weingeist schossen ebenfalls dunkelrothe, glänzende Nadeln an. Der Schmelzpunkt war nun bei 162.5°; auch ergab jetzt eine Verbrennung auf das Tetranitronaphtylphenylamin, $C_{10}H_3(NO_2)_4 \cdot NHC_6H_5$, stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	48.12	48.10 pCt.
Wasserstoff	2.26	2.62 »

Das vierfach nitrirte Naphtylphenylamin löst sich auch in warmem Alkohol oder Aether nur spärlich auf, reichlicher in Benzol. Beim Kochen mit Lauge spaltet es sich in Anilin und Alkalimetallsalz des Tetranitronaphtols, welches mit der charakteristisch braunrothen Farbe in Lösung geht. Das Anilin destillirte mit den Wasserdämpfen über und konnte, mittelst der üblichen Proben, leicht als solches erkannt werden.

α -Tetranitronaphtylamin.

α -Bromtetranitronaphtalin und Ammoniak reagiren leicht in benzolischer Lösung, wobei durch fremde Stoffe schwarzes Bromanmonium sich abscheidet. Aus dem Filtrat krystallisirten, obschon nicht gerade

sehr reichlich, gelbe Nadeln. Die Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen, hierauf unter Erwärmen daraus umkrystallisirt.

Ihre Analyse stimmte auf ein Tetranitronaphtylamin,
 $C_{10}H_3(NO_2)_4NH_2$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	37.15	37.17	37.29 pCt.
Wasserstoff	1.55	1.79	1.94 „
Stickstoff	21.67	21.79	— „

Das α -Tetranitronaphtylamin ist auch in warmem Alkohol und Benzol nur spärlich löslich. Aus beiden Lösungen krystallisirt es in hellgelben, glänzenden Nadeln, die bei 194° schmelzen.

Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf das α -Bromtetranitronaphtalin war die α -Amidoverbindung nicht zu erhalten, sondern es bildete sich beim Erwärmen eine dunkelrothe Lösung und scheint im Wesentlichen das Ammoniumsalz des Tetranitronaphtols zu entstehen.

Nitrirung der Mischung von α - und β -Bromdinitronaphtalin.

Bei dieser Nitrirung wurde ganz ebenso verfahren, wie bei derjenigen des rohen α -Bromdinitronaphtalins.

Erhitzt man das Gemisch der verschiedenen Ingredienzien zuerst einige Zeit auf $60-70^\circ$, so kann später auf 90° gegangen werden, ohne dass eine erhebliche Gasentwicklung stattfindet. Andernfalls wird ein Theil der organischen Substanz auch hier unter Entwicklung von Kohlendioxyd zerstört.

Wie man nun auch verfährt, auf dem Boden des Gefässes sammelt sich allmählich ein weisser, pulveriger Körper. Die ganze Reaktionsmasse kam schliesslich, für gewöhnlich nach 3—4 stündigem Erwärmen, in überschüssiges kaltes Wasser; sie lieferte sehr reichlich weisse Flocken. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen, alsdann mit Eisessig erwärmt, wobei ein Theil sich löste, ein anderer Theil als weisses Pulver zurückblieb.

Die Lösung krystallisirte nicht immer, aber durch Ausfällen der gelösten Substanz mit Wasser, Trocknen, dann Lösen in warmem Benzol, liessen sich stets Krystalle erhalten. Dieselben waren nach ihrem ganzen Habitus — weisse glänzende Nadeln vom Schmelzp. 189° — offenbar α -Bromtetranitronaphtalin.

Auch so kann verfahren werden, dass man das aus dem Nitrirgemisch gefällte, gewaschene Produkt mit etwas Eisessig extrahirt, hierauf mit nicht zu viel Benzol kocht. Zurück bleibt ein weisses Pulver. Aus dem Filtrate davon krystallisirte beim Erkalten α -Bromtetranitronaphtalin.

Der pulverige Rückstand, ob wie vor dem oder hier erhalten, löste sich in siedendem Benzol nur äusserst wenig, dagegen in siedendem Eisessig wohl auch spärlich aber doch etwas mehr auf.

Unter solchen Verhältnissen wurde das weisse Pulver mit sehr vielem Eisessig anhaltend gekocht, dann Ungelöstes absitzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit abgegossen, weiter das Auskochen mit Eisessig mehrfach wiederholt, bis endlich Alles gelöst war. Dazu bedarf es allerdings einer ganz unverhältnissmässig grossen Menge Eisessig. Aus den Fraktionen der Lösung krystallisirten gleichartige, weisse, glänzende Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 245° zeigten. Auch die Mutterlaugen lieferten eine kleine Menge des gleichen Körpers.

Die Analyse dieser Verbindung bewies, dass ein Bromtetranitronaphtalin, $C_{10}H_3(NO_2)_4Br$, also die β -Modification entstanden war.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	31.01	31.42	31.43 pCt.
Wasserstoff	0.78	1.12	1.19 »
Stickstoff	14.47	14.94	— »
Brom	20.67	20.81	20.47 »

Der Krystallisationsverhältnisse und des Schmelzpunktes vom β -Bromtetranitronaphtalin ist schon gedacht worden. In Alkohol, Benzol und Toluol ist es selbst beim Kochen fast unlöslich, ebenso in kaltem Eisessig.

Durch die Nitrirung einer kleineren Partie von reinem β -Bromdinitronaphtalin wurde dasselbe Bromtetranitronaphtalin wie oben erhalten.

Auch zeigten spätere Versuche, dass das letzte Mutterlaugenprodukt bei der Dinitrirung des Bromnaphtalins (III. Ausscheidung beziehungsweise Fällung), obschon es für sich kaum krystallisiren will, doch bei weiterer Nitrirung brauchbare α - und β -Bromtetranitroverbindung liefert — und kann dasselbe so wie die II. Ausscheidung, am besten unter Anwendung von noch mehr Salpeter-Schwefelsäure, verarbeitet werden.

Die Ueberführung des β -Bromtetranitronaphtalins in ein gut charakterisirtes Tetranitronaphtol ist nicht gelungen.

Durch Sodalösung wird die β -Bromtetranitroverbindung schwieriger angegriffen, wie das α -Isomere. Derart fanden sich bei einem Versuche mit 10 g Substanz nach vierstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade noch 6 g ungelöst. Die Lösung (Natriumsalz) wollte nicht krystallisiren und ebensowenig das aus derselben durch überschüssige Säure in braunen Flocken gefüllte Reaktionsprodukt.

Durch Natriumacetat in Gegenwart von verdünnter Essigsäure erfuhr das β -Bromtetranitronaphthalin gegen 150—170° eine durchgreifende Zersetzung, jedoch unter Bildung von schmieriger Substanz.

Am relativ glattesten reagierte der Bromnitrokörper mit einer Lösung von metallischem Natrium in absolutem Alkohol. Schon beim gelinden Erwärmen ergab sich eine dunkelrothe klare Flüssigkeit. Sie wurde in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, schied dabei gelbe Flocken ab, welche aber leicht verschmierten und trotz der Anwendung von verschiedenen Lösungsmitteln nicht krystallisiren wollten. Auch lieferten ohne Weiteres mit der ausgefällten Substanz vorgenommene Analysen keine brauchbaren Werthe.

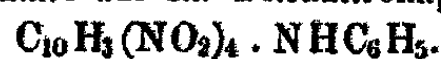
β -Tetranitronaphthylamin.

β -Bromtetranitronaphthalin und Anilin reagiren leicht.

Wird erstere Verbindung in Benzol suspendirt, mit der berechneten Menge Anilin versetzt und erwärmt, so scheidet sich bald Bromwasserstoff-Anilin ab und entsteht eine rothe Flüssigkeit. Aus der filtrirten Lösung krystallisirten beim Erkalten orangefarbene Nadeln, welche, wie die starke Gewichtsabnahme der lufttrocknen Verbindung bei 100° ergab, noch Krystallbenzol enthielten. Auch färbten sich die Krystalle mit Alkohol intensiv roth.

Das aus vielem, siedendem Alkohol umkrystallisirte Präparat bildete dunkelrothe, lebhaft glänzende Nadeln, welche bei 253° schmolzen.

Ihre Analyse stimmte auf ein Tetranitronaphthylphenylamin,



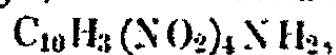
	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	48.12	48.28	48.24 pCt.
Wasserstoff	2.26	2.27	2.45 „
Stickstoff	17.54	18.01	— „

Das obige Amin ist auch in warmem Alkohol und Benzol nur spärlich löslich. Durch verdünnte kochende Lauge wurde es langsam zersetzt.

β -Tetranitronaphthylamin.

Das in Benzol vertheilte β -Bromtetranitronaphthalin wird durch Ammoniak schon beim mässigen Erwärmen angegriffen — unter Abscheidung von dunkel gefärbtem Bromammonium und Bildung einer gelben Lösung. Aus dieser krystallisirten beim Erkalten gelbe Nadeln, welche in gleicher Form auch aus Alkohol anschossen und den Schmelzpunkt 202° zeigten.

Die Analyse bestätigte, dass ein Tetranitronaphthylamin,



entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	37.15	37.26 pCt.
Wasserstoff	1.55	1.77 „

In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht das obige Amin dem α -Tetranitronaphtylamin.

Durch die löslichen Salze des α -Tetranitronaphtols werden Wolle und Seide intensiv und vorzüglich schön citronengelb gefärbt. Daher war anzunehmen, dass diese Salze und zwar besonders die Natriumverbindung eine technische Verwerthung würden finden können und sind auch sowohl in den Farbwerken zu Höchst bei Frankfurt a./M. als in der Fabrik der HH. Bindschedler und Busch in Basel Versuche vorgenommen worden, um das Tetranitronaphtol in lohnender Ausbeute zu erhalten. Zwar hat sich das angestrebte Ziel nicht erreichen lassen, aber einige der Erfahrungen, welche uns g. mitgetheilt worden sind, möchten doch Interesse haben.

Das als Ausgangsmaterial benutzte Bromnaphtalin wurde nur zum Theil in der gewöhnlichen Weise durch Einwirkung von Brom auf Naphtalin in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt.

Manipulationen im Grossen mit Schwefelkohlenstoff werden eben gerne vermieden und lässt sich auch das Bromnaphtalin, wie Professor Gnehm in Basel gefunden hat, ungemein leicht so erhalten, dass man Brom in der berechneten Menge von kalter verdünnter Natronlauge löst, zur Lösung das fein gepulverte Naphtalin setzt und nun in die lebhaft umgerührte Mischung durch eine bis auf den Boden des Behälters reichende Röhre verdünnte Salzsäure fliessen lässt. Sehr bald entsteht öliges, farbloses oder doch nur schwach gelbliches Bromnaphtalin. Dasselbe wurde mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen, später getrocknet, endlich im emaillirten Gefässe auf 200° erhitzt — so lange bis kein Bromwasserstoff (von Additionsprodukten herrührend) mehr entwich. Bei der Destillation von derartigem Präparate gieng unter 270° nur wenig über, von da an bis 280° versiedete die Hauptmenge und blieb nur noch etwas braunes, dickes Oel zurück, das in der Kälte allmählig erstarrte. Ausbeute an Bromnaphtalin 70—80 pCt. der theoretischen Menge.

Das Bromnaphtalin muss durch ganz starke, rauchende Salpetersäure nitriert werden; andernfalls, so mit einer Säure vom Volumengewicht 1.46, entstehen ölige Produkte. Auch soll man das Bromnaphtalin in die Säure fliessen lassen und nicht umgekehrt. Auf gute Kühlung bei der Nitrierung ist Werth zu legen.

Die Reaktionsmasse wurde über Nacht sich selbst überlassen, hierauf (krystallinischer Absatz und Lösung) in viel Wasser gegossen, die ausgeschiedene Nitrosubstanz abgewaschen, mit etwas Weingeist extrahirt und endlich getrocknet.

Derart ergaben sich auf 100 Theile Bromnaphthalin 110—120 Theile rohes Bromdinitronaphthalin.

Die höhere Nitrirung der Bromdinitronaphthaline gelingt am relativ besten, wenn man sowohl die concentrirte Salpetersäure als auch concentrirte Schwefelsäure in einem sehr grossen Ueberschusse (wenigstens 8 Theile von jeder Säure auf einen Theil Bromdinitroverbindung) anwendet. Durch eine Heruntersetzung des Betrags an concentrirter Salpetersäure und zwar ohne Aenderung der Schwefelsäuremenge nahm die Ausbeute namentlich an reinem Bromtetranitronaphthalin erheblich ab. — Auch ist zu erwähnen, dass Versuche mit farbloser rauchender Salpetersäure ganz erheblich bessere Resultate gegeben haben wie die Versuche mit rother respective noch Untersalpetersäure führender Säure.

Uebrigens erwies sich als zweckmässig das Nitrirgemisch auf nur 60° und zwar etwa 2½ bis 3 Stunden lang zu erwärmen, weil nämlich dann das Gemisch und das Wasserbad in ihrer Temperatur übereinstimmen und die Reaktion hiernach aufgehört hat.

Die Ausbeute an roher d. h. aus der Lösung in Salpeter-Schwefelsäure durch Wasser gefällter, ausgewaschener, später mit etwas Eisessig extrahirter und schliesslich getrockneter Bromtetranitroverbindung betrug 70—80 pCt. vom Gewicht des Bromnaphthalins und also auch nahezu von demjenigen der Bromdinitronaphthaline.

Das α -Bromtetranitronaphthalin musste vor seiner Ueberführung in Tetranitronaphthol stets umkrystallisirt werden, da die Reindarstellung des letztern Körpers und seiner Salze nur so gelang. Als Lösungsmittel diente immer warmes Benzol. Ungelöst blieb ein weisses Pulver (β -Bromtetranitronaphthalin). Aus dem Filtrat davon krystallisirte beim Erkalten α -Bromtetranitronaphthalin, aber die Mutterlaugen lieferten in der Regel keine Krystalle mehr oder doch nur wenig; sie hinterliessen beim Eindampfen viel klebrige, zähflüssige Substanz und bewirken wohl Schmierungen, dass ein grosser Theil der Bromtetranitroverbindung nicht krystallisiren will.

Häufig betrug die Ausbeute an reinem Bromtetranitronaphthalin nicht mehr wie 20 pCt. vom Gewicht des Rohprodukts. Am relativ grössten war sie, wenn bei der II. Nitrirung farblose rauchende Salpetersäure gedient hatte. Auf das Bromnaphthalin bezogen, ergaben sich 15—20, anderseits (bei Anwendung von farbloser Salpetersäure) gegen 28 pCt. reine Bromtetranitroverbindung.

Uebrigens bleibe nicht unerwähnt, dass auch beim Nitriren des Bromnaphthalins ohne Weiteres durch Salpeter-Schwefelsäure (sehr grosser Ueberschuss) ein Produkt entstand, aus dem sich krystallisirtes Bromtetranitronaphthalin erhalten liess. Doch war die Ausbeute an dieser Verbindung noch weit geringer wie oben.

Das reine Bromtetranitronaphthalin wurde immer durch Sodalösung zersetzt.

Ausbeute an umkrystallisirtem, ganz reinem Tetranitronaphtol-Natrium circa 43 pCt. vom Gewicht des angewandten α -Bromtetranitronaphtalins oder 8—12 pCt. vom Gewichte des Bromnaphtalins.

Da grössere Ausbeuten an Tetranitronaphtol-Natrium, trotz vielfacher Versuche, nicht zu erzielen waren, so musste auf dessen Verwerthung als gelber Farbstoff Verzicht geleistet werden.

Um zu erfahren, in welchem Verhältnisse die Nitrogruppen der hier besprochenen Abkömmlinge des Naphtalins auf dessen beide Benzolkerne vertheilt sind, wurde durch Oxydation dieser Abkömmlinge versucht, Nitrophthalsäuren zu erhalten.

Die meisten der bezüglichen Versuche sind von Herrn Labhardt, einige Ergänzungen dazu von Herrn Dr. Wójcik vorgenommen worden.

Als Oxydationsmittel diente verdünnte Salpetersäure vom Volumgewicht 1.15 oder 1.2 und kam in der Hauptsache das von Beilstein und Kurbatow benutzte Verfahren¹⁾ zur Anwendung.

Oxydation des α -Bromdinitronaphtalins.

Je 2 g der obigen Verbindung wurden mit 20 ccm verdünnter Salpetersäure erhitzt. Die Säure vom Volumgewicht 1.15 wirkte bei 150° nur sehr langsam; auch bei 175—180° währte es 20—30 Stunden, ehe alle feste Substanz verschwunden war. Rascher beziehungsweise bei der letzten Temperatur in etwa 10 Stunden verlief die Reaktion mit Säure vom Volumgewicht 1.2.

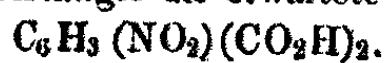
Im Versuchsrohr fand sich eine klare, grünlichgelbe Flüssigkeit. Dasselbe öffnete sich unter sehr starkem Druck, wobei unter anderem mit in Betracht kommt, dass ein Theil des organischen Körpers bei der hohen Temperatur vollständig zerstört wird.

Die saure Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, hierauf das Eindampfen und Lösen wiederholt. Durch Bariumacetat entstand eine weisse, scheinbar amorphe Fällung. Sie wurde und zwar in Siedehitze in drei Fraktionen durchgeführt. Der Bariumgehalt der successiven Nieder schlugestimmte ungefähr auf denjenigen des Salzes einer Dinitrophthalsäure. Aber die aus der Bariumverbindung durch Salzsäure abgeschiedene Säure schmolz ganz unregelmässig (160—180°), auch enthielt sie etwas Brom. Gefunden 6.7 pCt. Brom. Offenbar waren nicht nur ein sondern mehrere Körper entstanden. Doch lässt sich aus der Mischung eine einheitliche Substanz darstellen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 220.

Das Oxydationsprodukt wurde mit kaltem Wasser angerührt, einige Zeit stehen gelassen, dann die Flüssigkeit von ungelöster Verbindung abgegossen, diese wieder wie vorhin ausgelaugt u. s. w., bis Alles gelöst war. Die verschiedenen Auszüge wurden jeder für sich bis zur Trockne verdampft und die Rückstände abermals wie oben mit Wasser behandelt. Derart ist es schliesslich gelungen, aus den schwerer löslichen Partien eine Verbindung darzustellen, welche aus ihrer warmen, wässrigen Lösung in hübschen, weissen Nadeln anschoss und bei 212° schmolz. Dies ist nun der gewöhnlich für die α -Nitrophthalsäure angegebene Schmelzpunkt. Nach neueren Untersuchungen schmilzt die reine Säure allerdings höher, erst bei 218 bis 219°. Wahrscheinlich liegt hier ein Fall von sogenannter physikalischer Isomerie vor, wie deren in den letzten Jahren manche beobachtet worden sind.

Die Verbrennung bestätigte die erwartete Formel:



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	45.50	45.32 pCt.
Wasserstoff	2.37	2.59 »

Die in den Mutterlaugen der α -Nitrophthalsäure gebliebene bromhaltige Substanz liess sich nicht rein genug erhalten, um ihre Zusammensetzung sicher festzustellen. Auch war die Menge für umständliche Krystallisationsversuche zu gering.

Oxydation des β -Bromdinitronaphtalins.

Diese Verbindung wird noch schwieriger oxydirt als der α -Körper. Am besten dient Salpetersäure vom Volumgewicht 1.2. Auch hier fand schliesslich eine vollständige Lösung statt — zu einer dunkelgelben Flüssigkeit und öffneten sich die Röhren unter hohem Druck. Das Verfahren bei der Verarbeitung des Röhreninhalts blieb ungeändert. Durch eine abgestufte Fällung mit Bariumacetat wurden drei weisse, scheinbar amorphe Niederschläge erhalten. Ihr Bariumgehalt entsprach angenähert demjenigen des Salzes einer Nitrophthalsäure.

	Berechnet	Gefunden
Baryum	39.59	38.2 38.8 39.2 pCt.

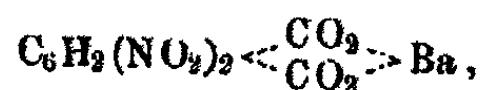
Das Bariumsalz wurde mit Salzsäure versetzt, die frei gewordene organische Säure mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Abdunsten des Aethers durch Krystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie schmolz ebenfalls bei 212° und zeigte sich in der Krystallform identisch mit der aus dem α -Bromdinitronaphtalin erhaltenen Verbindung.

Die Ausbeute an Nitrophthalsäure war übrigens in beiden Fällen nur gering.

Oxydation des α -Bromtetranitronaphtalins und des α -Tetranitronaphtols.

Bei der Bromtetranitroverbindung genügt ein fünf- bis sechstündiges Erhitzen mit Salpetersäure vom Volumgewicht 1.15 auf 150°, um die Oxydation zu vollenden. Der Röhreninhalt bestand in einer grünlichgelben, klaren Flüssigkeit. Bedeutender Druck durch Kohlendioxyd.

Die im Verlaufe des üblichen Verfahrens mit Bariumacetat in der Hitze ausgeführte successive Fällung lieferte vier weisse oder nur wenig gelbliche, blätterig krystallinische Niederschläge, welche sehr annähert den Bariumgehalt des Salzes einer Dinitrophthalsäure,



zeigten.

	Berechnet	Gefunden			
Barium	35.04	34.32	34.78	34.62	34.69 pCt.

Das Bariumsalz wurde unter Anwendung von Salzsäure, dann Ausschütteln mit Aether auf freie Säure verarbeitet. Beim Abdunsten der Aetherlösung blieb eine feste, krystallinische Substanz zurück. Dieselbe wurde neuerdings in Aether aufgenommen, zur Lösung Ligroin gesetzt, bis eine starke Trübung eintrat. Bald sammelte sich auf dem Boden des Gefässes etwas gelbe Schmiere. (Dieselbe giebt, wenn sie abermals in Aether gelöst, dann mit Ligroin versetzt wird, eine weitere kleine Menge der in Folgendem beschriebenen Substanz.) Aus der abgegossenen Flüssigkeit krystallisirten in der Regel sternförmig gestellte Nadeln bis Spiesse — nicht selten von bedeutender Länge, aber über Nacht wuchsen sie in grosse flache, farblose Prismen um, welche beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit weiss und undurchsichtig wurden. Dieses Verhalten zeigt die Dinitrophthalsäure, welche Beilstein und Kurbatow¹⁾ bei der Oxydation des β -Dinitronaphtalins erhalten haben. Auch wurde der Schmelzpunkt ungefähr gleich, nämlich 227° statt 226° (Beilstein und Kurbatow) gefunden.

Ueberdies bestätigte die Analyse des Bromnitronaphtalinderivats, dass eine Dinitrophthalsäure entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	37.50	37.41 pCt.
Wasserstoff	1.56	1.86 »

In den Mutterlaugen von den Niederschlägen durch Bariumacetat liess sich, obschon keineswegs in jedem Falle, Pikrinsäure nachweisen. Auf Zusatz von Potaschelösung krystallisirte ihr Kaliumsalz in langen, gelben Nadeln. Die aus dem umkrystallisirten Salze dargestellte

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 226.

Säure schmolz bei 122° und hatte überhaupt alle Eigenschaften der Pikrinsäure.

Unter den Oxydationsprodukten der andern drei hier beschriebenen Bromnitronaphtaline war diese Säure nicht aufzufinden.

Um Vieles leichter als das α -Bromtetranitronaphtalin, und zwar noch unter 100°, wird das α -Tetranitronaphtol oxydirt.

Salpetersäure vom Volumgewicht 1.15 wirkte auf dieses Naphtol bezüglich dessen Natriumsalz auf dem Wasserbade nur langsam ein; auch nach viermaligem Abdampfen mit sehr überschüssiger Säure war ein Theil des Rückstandes in Wasser noch unlöslich. Dagegen reagierte die Säure vom Volumgewicht 1.2 in durchgreifender Weise. Der Verdampfungsrückstand bildete nach dem dritten Eindampfen mit solcher Säure eine gleichmässig gelbliche, krystallinische Masse, welche sich in Wasser so gut wie vollständig löste.

Die Lösung wurde mit überschüssigem Bariumacetat versetzt und erwärmt, wobei ein leicht gelblicher, krystallinischer Niederschlag entstand, aus dem sich in der oben beschriebenen Weise eine krystallisierende Säure erhalten liess. Diese Verbindung stimmte durchaus überein mit der Säure aus dem α -Bromtetranitronaphtalin, schmolz gleichfalls bei 227° und ist an der Identität der beiden Präparate nicht zu zweifeln.

Die Ausbeute an Dinitrophthalsäure aus dem α -Bromtetranitronaphtalin war nicht gerade bedeutend, aus dem α -Tetranitronaphtol dagegen sehr gross. Derart wurden z. B. auf 16 g Tetranitronaphtol-Natrium 7.8 g reine Dinitrophthalsäure erhalten.

Ihre Darstellung bietet daher, sobald α -Tetranitronaphtol zur Verfügung steht, gar keine Schwierigkeiten.

Oxydation des β -Bromtetranahtalins.

Diese Verbindung ist widerstandsfähiger wie der isomere α -Körper. Am besten verwendet man Salpetersäure vom Volumgewicht 1.2 und erhitzt 5—6 Stunden auf 165°. Die Versuchsröhren enthielten dann eine klare Flüssigkeit. Druck sehr bedeutend.

Durch eine abgestufte Fällung des wie üblich vorbereiteten Oxydationsproduktes in heisser, wässriger Lösung mit Baryumacetat wurden drei weisse, nadelig krystallinische Niederschläge erhalten. Auch hier entsprach der Metallgehalt demjenigen eines Dinitrophthalsäure-Bariums.

	Berechnet	Gefunden		
Barium	35.04	35.06	35.0	35.09 pCt.

Das Bariumsalz lieferte bei der üblichen Verarbeitung eine krystallisierende Säure. Sie löste sich leicht in Aether, Weingeist und

auch in Wasser. Wurde zur ätherischen Lösung Ligroin bis zur beginnenden Trübung gesetzt, so krystallisierten lange, feine, farblose und meistens zu Büscheln gestellte Nadeln. Dagegen entstanden, wenn eine nur wenig Ligroin enthaltende Lösung in Aether langsam abdunstete, derbere Krystalle — Spiesse bis Prismen. Schmelzpunkt constant 200° .

Die Analyse bestätigte, dass eine neue, bis jetzt noch unbekannte Dinitrophthalsäure, $C_6H_2(NO_2)_2(CO_2H)_2$, entstanden war.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	37.50	37.25	37.25 pCt.
Wasserstoff	1.56	1.89	1.78 »
Stickstoff	10.93	10.94	— »

Der Umstand, dass bei der Oxydation sowohl der beiden dinitrierten als auch tetranitrierten Bromnaphthaline die eine Hälfte der Nitrogruppen austritt, während die andere Hälfte in Form einer Mononitro- bezüglich von Dinitrophthalsäuren zurückbleibt, ist wohl Beweis genug, dass die Nitrogruppen auf die zwei Benzolkerne im Molekül genannter Naphthalinkörper gleichmässig vertheilt sind.

Das Brommononitronaphthalin aus Bromnaphthalin enthält nun, wie schon bekannt, beide Substituenten (für Wasserstoff) in α -Stellung und zwar in demselben Kern.

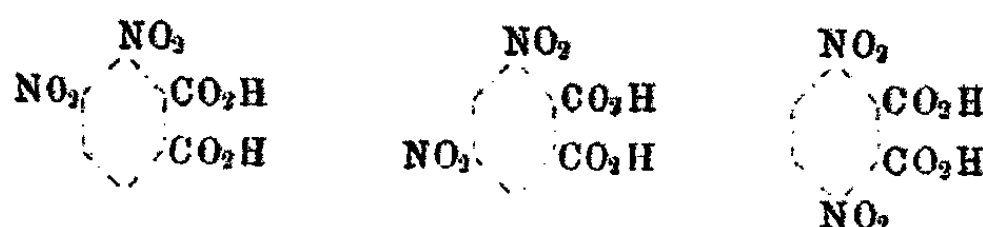
Wohl sehr wahrscheinlich entsteht der obige Brommononitrokörper als Durchgangsprodukt auch bei der besprochenen Dinitrierung des Bromnaphthalins und würde daraus im Zusammenhang mit Früherem (α -Mononitrophthalsäure aus beiden Bromdinitronaphthalinen) folgen, dass sämtliche Substituenten im Molekül der beiden isomeren Bromdinitronaphthaline α -Stellung inne haben.

Das eben Gesagte gilt natürlich auch für diejenigen Substituenten im Molekül der Bromtetranitronaphthaline, welche in demjenigen der Bromdinitroverbindungen schon enthalten waren.

Die Substituenten im bromhaltigen Kern der beiden isomeren Bromtetranitrokörper müssen wohl übereinstimmend an einem β - und zwei α -Orten vorkommen; auch wäre möglich, dass die zwei Nitrogruppen zu einander (also auch zum Bromatom) die gleiche Stellung hätten. Das Letztere trifft natürlich nicht zu für die Nitrogruppen im bromfreien Kern der Bromtetranitronaphthaline, da ja diese, wenn oxydirt, zwei verschiedene Dinitrophthalsäuren liefern.

Um über die Strukturverhältnisse der Dinitrophthalsäuren und also auch über die Stellung der Nitrogruppen zu einander Aufschluss zu erhalten, wurde versucht aus jenen Säuren durch Reduktion Diamidosäuren, aus diesen durch Destillation mit Natronkalk Phenylendiamine zu erhalten.

Da nun das Para- und ebenso das Metaphenylendiamin nur aus je einer Diamidophthalsäure entstehen kann, so wäre die Constitution der Dinitrophthalsäuren bei Erlangung der obigen Diamine ohne Weiteres festgestellt; aber auch die Gewinnung von *o*-Phenylendiamin würde einen sichern Schluss gestatten, so bald man sich erinnert, dass sicher die eine der zwei Nitrogruppen in Orthostellung vorkommt (α -Nitrophthalsäure aus beiden Bromdinitronaphtalinen).



An Hand schon bekannter Thatsachen war übrigens keineswegs unwahrscheinlich, dass bei der Reduktion der Dinitrosäuren nur vorübergehend Diamidophthalsäuren, weiter aber unter Entwicklung von Kohlendioxyd Diamidbenzoësäuren entstehen würden.

Vorläufige Reduktionsversuche an den isomeren Dinitrophthalsäuren mit Zinn und Salzsäure, welche bei vorgelegtem Barytwasser in einem Wasserstoffstrom ausgeführt wurden, ergaben in der That, dass Kohlendioxyd in reichlicher Menge entsteht.

Reduktion der Dinitrophthalsäure vom Schmelzpunkt 227°.

Die Dinitrosäure wurde mit dem doppelten Gewicht Zinngranalien und überschüssiger, concentrirter Salzsäure erwärmt. Bald erfolgte eine heftige, rasch verlaufende Reaktion. Aus der filtrirten nur wenig gelblichen Lösung füllte eingeleiteter Chlorwasserstoff in reichlicher Menge feine Nadeln einer zinnhaltigen Verbindung, welche abgesogen, dann in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff entzinnnt wurde. Das nahezu farblose und vorerst stark concentrirte Filtrat schied auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak, dann Essigsäure einen krystallinischen Körper ab. Derselbe löste sich in kochendem Wasser und krystallisirte daraus beim Erkalten in langen, fast weissen Nadeln.

Schmelzpunkt der Nadeln circa 239°, während Griess¹⁾ für die Diamidbenzoësäure aus der gewöhnlichen oder symmetrischen Dinitrobenzoësäure ($\text{CO}_2 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 5$) ungefähr 240° angiebt.

Auch die übrigen Eigenschaften des Naphthalinderivats stimmten zu dieser Säure, so wurde die sehr verdünnte wässerige Lösung durch etwas salpetrige Säure (Kaliumnitrit und verdünnte Schwefelsäure) intensiv gelb gefärbt.

Die Destillation des Präparats mit Natronkalk lieferte ein nahezu farbloses Oel, welches aber an der Luft rasch dunkelte, in Säuren

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 325.

leicht sich löste und mit salpetriger Säure auch bei ausserordentlicher Verdünnung unter intensiver Gelbfärbung reagierte.

Auf weitere Versuche musste aus Mangel an Material verzichtet werden. Doch ist wohl unzweifelhaft, dass *m*-Phenylendiamin entstanden war.

Reduktion der Dinitrophthalsäure vom Schmelzpunkt 200°.

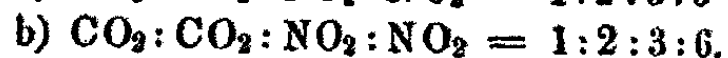
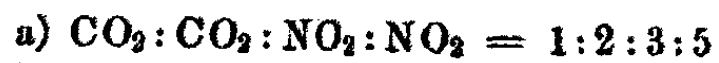
Die Reduktion wurde ganz so ausgeführt wie bei der isomeren Dinitrophthalsäure, auch das Reduktionsprodukt in ähnlicher Weise isoliert.

Dasselbe erinnerte durchaus an die *p*-Diamidobenzoësäure ($\text{CO}_2 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$). Aus einer Mischung von Weingeist und Wasser umkrystallisiert, bildete es kurze, etwas bräunlich gefärbte Nadeln bis Prismen, welche gegen 200° sich stark schwärzten, so dass ein Erkennen des Schmelzpunkts nicht möglich war.

Bei der Destillation des Produkts mit Natronkalk wurde eine schwach röthliche, feste Verbindung erhalten, welche den Schmelzpunkt des *p*-Phenylendiamin 140° zeigte. Auch entwickelte sie beim Erwärmen mit Eisenchloridlösung in hohem Grade den Geruch nach Chinon. Der ätherische Auszug hinterliess einige wie Chinon riechende Nadelchen. Beim Schütteln der Aetherlösung mit Lauge färbte sich diese braun, aber durch Säure wurde sie wieder farblos (Reaktion auf Chinon).

Hiernach war Chinon und also zuvor *p*-Phenylendiamin gebildet worden.

Da nun, wie bereits hervorgehoben wurde, aus nur einer Dinitrophthalsäure *m*- oder *p*-Phenylendiamin zu erhalten ist, so ergeben sich für die Strukturverhältnisse a) der bei 227° b) bei 200° schmelzenden Dinitrophthalsäure folgende Ausdrücke:



Damit sind natürlich auch die Stellungen der Nitrogruppen im bromfreien Kern der beiden Bromtetranitronaphtaline durchaus bestimmt.

Zusammenfassung.

1. Bromdinitronaphtalin liefert, mit rauchender Salpetersäure in der Kälte behandelt, zwei Bromdinitronaphtaline. Die α -Verbindung schmilzt bei 170.5°, die β -Verbindung bei 143°.

2. α - und β -Bromdinitronaphtalin gehen beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in je eine Bromtetranitroverbindung über. Das α -Bromtetranitronaphtalin schmilzt bei 189°, die β -Verbindung bei 243°.

3. α -Bromtetranitronaphtalin wird von warmer Soda- oder Pottaschelösung unter Hervorgehen der Natrium- beziehungsweise Kaliumverbindung eines Tetranitronaphtols gelöst. Das Naphtol kann durch Salzsäure abgeschieden, aus Eisessig oder Benzol umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt 180° . Dasselbe bildet mit Metallen schön gefärbte und meistens gut krystallisirende Salze.

Durch Ammoniak und Anilin geht das α -Bromtetranitronaphtalin leicht in das α -Tetranitronaphtylamin beziehungsweise α -Tetranitronaphtylphenylamin über.

4. Die Darstellung von reinem β -Tetranitronaphtol aus dem β -Bromtetranitronaphtalin ist nicht gelungen, aber mit Ammoniak und Anilin reagirt der Bromnitrokörper nicht anders wie die isomere α -Verbindung.

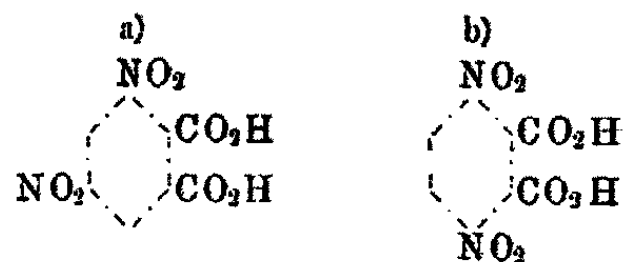
5. Das α - und ebenso das β -Bromdinitronaphtalin wird beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohre unter Hervorgehen der gewöhnlichen oder α -Mononitrophthalsäure oxydirt.

6. Das α -Bromtetranitronaphtalin giebt unter solchen Verhältnissen eine Dinitrophthalsäure vom Schmelzpunkt 227° , welche durch Zinn und Salzsäure in die gewöhnliche Diamidobenzoësäure übergeht. Diese lieferte, mit Natronkalk destillirt, Metaphenylendiamin.

Besonders leicht und ausgiebig entsteht die obige Dinitrophthalsäure aus dem α -Tetranitronaphtol — schon beim Erwärmen desselben mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade.

Durch Oxydation des β -Bromtetranitronaphtalins erhält man eine neue Dinitrophthalsäure mit dem Schmelzpunkt 200° . Aus ihr entsteht durch Reduktion eine Diamidobenzoësäure, welche bei der Destillation mit Natronkalk Paraphenylendiamin liefert.

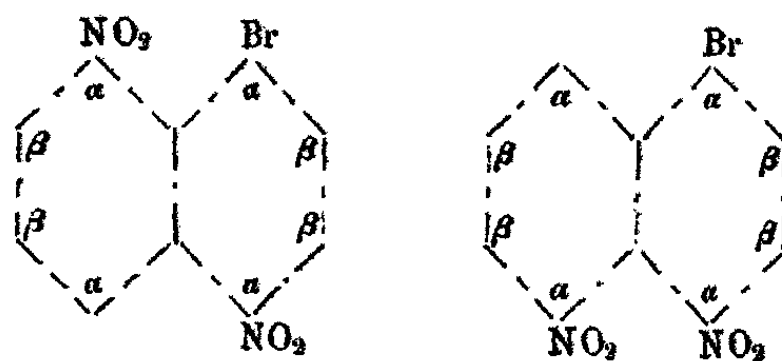
Der a) bei 227° b) bei 200° schmelzenden Dinitrophthalsäure kommen offenbar folgende aufgelöste Formeln zu:



7. Die Nitrogruppen der beiden Bromdinitro- und ebenso Bromtetranitronaphtaline sind, wie erwähnte Oxydationsergebnisse zeigen, auf die zwei Benzolkkerne im Molekül dieser Körper gleichmässig vertheilt.

Die Nitrogruppe im bromfreien Kern wie des α - so des β -Bromdinitronaphtalins findet sich in α -Stellung (Oxydationsprodukt α -Mononitrophthalsäure). Auch die Wasserstoffsubstituenten im bromhaltigen Kern obiger Verbindungen haben sehr wahrscheinlich α -Stellungen,

weil nämlich die Substituenten im Molekül des Brommononitronaphtalins aus Bromnaphtalin, wie schon bekannt, an zwei α -Orten und zwar innerhalb desselben Kerns vorkommen. Hiernach würde die Isomerie der beiden Bromdinitronaphtaline auf einer abweichenden Gruppierung ihrer drei Substituenten an den α -Orten beruhen.



Das α -Bromtetranitronaphtalin enthält die zwei Nitrogruppen seines bromfreien Kerns zu einander in der Meta-, das β -Bromtetranitronaphtalin in der Parastellung (s. Dinitrophthalsäuren). Ausserdem müssen die Substituenten im bromhaltigen Kern der isomeren Bromtetranitrokörper, wie aus den Beziehungen dieser zu den Bromdinitronaphtalinen folgt, auf einen β - und zwei α -Orte vertheilt sein. Die Gruppierung kann vollständig übereinstimmen oder aber ein weiterer Grund der Isomerie sein.

Universität Zürich, 1882.

Referate.

Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

Ueber das Gesetz der thermischen Constanten der Substitution von D. Tommasi (*Compt. rend.* 95, 453). Verfasser prüft das fragliche Gesetz (vergl. *diese Berichte* XV, 2325) an Salzen einiger schwachen Säuren und erklärt die öfter mangelnde Uebereinstimmung durch Dissociation.

Horstmann.

Einwirkung von Chloraluminium auf Aceton von E. Louise (*Compt. rend.* 95, 602). Chloraluminium wirkt sehr heftig auf Aceton und erzeugt bei langsamem Zusatz Condensationsprodukte, von denen Mesityloxyd und Phoron isolirt worden sind.

Pinner.

Untersuchungen über die specifischen Volumina flüssiger Verbindungen. I. Einleitung von W. Lossen (*Ann.* 218, 81—137) ist eine kritische Sichtung der bis jetzt in Bezug auf die specifischen Volumina, soweit dieselben mit den von Kopp aufgestellten Gesetzen in Uebereinstimmung sich befinden oder nicht, bekannten Thatsachen.

II. Ueber die specifischen Volumina einiger Allyl-, Propyl- und verwandter Verbindungen von Albert Zander (*Ann.* 218, 138—193). Verfasser hat mit Hülfe des Dilatometers das specifische Volumen folgender Verbindungen bestimmt (siehe nebenstehende tabellarische Zusammenstellung auf S. 2733):

Das specifische Volumen der untersuchten Normalpropylverbindungen ist kleiner als das der Isopropylverbindungen, dagegen ist bei denjenigen Verbindungen, welche die Propylgruppe mehr als einmal enthalten, das specifische Volumen der Normalverbindungen grösser als das der Isoverbindungen. Das specifische Volumen der Allylverbindungen ist im Durchschnitt nur 7.2 kleiner als das der entsprechenden Propylverbindungen, ist demnach erheblich grösser, als es nach Kopp's Regeln sein sollte (nämlich um 2×5.5 kleiner als das der Propylverbindung).

Pinner.

	Siedepunkt	Spec. Gewicht bei 0°	Spec. Gewicht beim Sdp.	Spec. Volumen
Allylkohol	96.5°	0.8724	0.7880	73.9
Allylchlorid	46°	0.9610	0.9002	84.7
Allylbromid	70—71°	1.4593	1.3333	90.5
Allyljodid	102.5—102.8°	1.8696	1.6601	100.9
Allyläther	94.3°	0.8223	0.7217	135.5
Diallyl	59.5°	0.7074	0.6508	125.7
Diallylanilin	243.5—244.5°	0.9680	0.7667	235.2
Triallylamin	155—156°	0.8206	0.6826	200.3
Propylalkohol	97.4°	0.8177	0.7369	81.2
Isopropylalkohol	82.7—82.9°	0.7996	0.7231	82.8
Propylchlorid	46.5°	0.9123	0.8536	91.7
Isopropylchlorid	36.5°	0.8825	0.8326	94.0
Propylbromid	71.0°	1.3835	1.2639	97.0
Isopropylbromid	60.0°	1.3397	1.2368	99.2
Propyljodid	102.5°	—	1.5867	106.8
Isopropyljodid	89.0°	—	1.5650	108.3
Propyläther	90.7°	0.7633	0.6746	150.9
Isopropyläther	68.5—69°	0.7435	0.6715	151.6
Dipropyl	69.0°	0.6753	0.6129	140.0
Diisopropyl	58.0°	0.6829	0.6286	136.5
Dipropylanilin	245.4°	0.9240	0.7267	248.1
Diisopropylanilin	221.0°	0.9338	0.7504	235.4
Tripropylamin	156.5°	0.7699	0.6426	222.1
Aceton	56.3°	0.8125	0.7489	77.3
Propionsäure	140.5—140.9°	1.0199	0.8657	85.3
Propylenbromid	141.5—141.9°	1.9617	1.6944	118.9
Trimethylenbromid	165°	2.0060	1.7101	117.8
Propylenglycol	188—189°	1.0527	0.8899	82.2
Trimethylenglycol	214°	1.0625	0.9028	84.0

Ueber schwarzen Phosphor theilt Maumené (*Compt. rend.* 95, 653) mit, dass nach seinen Erfahrungen bei der Destillation von Phosphor im Wasserstoffstrom (aus Zink und Schwefelsäure bereitet) die ersten übergehenden Tropfen fast stets schwarz sind, die Färbung aber bald verschwindet, dass dagegen bei der Destillation im Kohlensäurestrom eine derartige Erscheinung nicht eintritt.

Pinner.

Das Volumgewicht des Schwefelsäuremonohydrats von A. Schertel (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 26, 246). Die durch Kochen auf etwa die Hälfte des Volums gebrachte concentrirte Schwefelsäure enthält 80.40 pCt. $\text{SO}_3 = 98.50$ pCt. H_2SO_4 und hat das specifische Gewicht 1.857 bei 0° , auf Wasser von 0° bezogen. Die mit gleichbleibender Zusammensetzung überdestillirenden, letzten Antheile dieser Säure enthalten 80.54 pCt. $\text{SO}_3 = 98.66$ pCt. H_2SO_4 und haben das specifische Gewicht 1.8575. Wird diese Säure mit wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure versetzt, so fällt das Volumgewicht, bis die Zusammensetzung des Monohydrats erreicht ist. Bei weiterem Zusatz von Anhydrid wächst das Volumgewicht wieder, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Procente		Volumgewicht bei 0°
SO_3	H_2SO_4	
80.40	98.50	1.8570
80.54	98.66	1.8575
81.00	99.23	1.8558
81.10	99.35	1.8550
81.63	100.00	1.8540
81.86	100.28	1.8548
82.10	100.57	1.8577
82.55	101.13	1.8640
82.97	101.63	1.8722.

Die bei der Destillation zuletzt übergehende Säure ist also die vom höchsten Volumgewicht und das flüssige Monohydrat ist schon bei 0° in Dissociation begriffen.

Bineau (*Ann. Chim. Phys.* [3] 24, 337) berechnete durch Interpolation das Volumgewicht des Monohydrats zu 1.857, und auch die Tabellen, welche von Bineau, Kolb und Otto herausgegeben worden sind, zeigen eine stetige Zunahme des Volumgewichts mit dem steigenden Gehalt an Monohydrat. (Vergl. auch Kohlrausch, diese Ber. XV, 2352.)

Schotten.

Ueber Chlorkalk und Chlorlithion von W. Kraut (*Ann.* 214, 354—360). Von der Ansicht ausgehend, dass der Chlorkalk auch in trockenem Zustande ein Gemenge von Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Calcium sei, hat Verfasser versucht, von einwerthigen Metallen eine dem Chlorkalk analoge Verbindung zu gewinnen. Dazu eignen sich aber Kalium- und Natriumhydrat nicht, weil Chlor auf die trockenen Hydrate bei 0° geleitet zwar unterchlorigsaures Salz bildet, daneben aber stets chlorsaures Salz und durch überschüssiges Chlor sogar lediglich chlorsaures Salz und Chlorid erzeugt wird. Dagegen liefert Lithiumhydrat eine entsprechende Verbindung. Ganz trockenes (vorher geschmolzenes und gepulvertes) Lithiumhydrat absorbirt sehr

träge trockenes Chlor, nach $4\frac{1}{2}$ Stunden kaum 1 pCt., rascher erfolgt jedoch die Absorption, wenn das Hydrat 1.4 pCt. Wasser enthält. Beim Ueberleiten von Chlor zeigten 100 Theile des Hydrats eine Gewichtszunahme von 63.5, ein anderes Mal von 71.5 Theilen. Der Gehalt an wirksamem Chlor betrug 31.2 pCt. (berechnet 38.4 pCt.), respective 38 pCt. (berechnet 41.2 pCt.); jedoch ist die Differenz nicht etwa entstandenem chlorsaurem Salz zuzuschreiben, wie die Untersuchung ergeben hat. Bekanntlich aber macht Kohlensäure aus Chlorkalk (und wie Verfasser gefunden hat, auch aus Chlorlithium) bei genügend langer Einwirkung sämmtliches Chlor frei. Es müsste demnach eine Zersetzung des Chlorealciums durch Kohlensäure erfolgen. Diese Schwierigkeit sucht Verfasser dadurch zu heben, dass er annimmt, es werde zunächst das unterchlorigsaure Salz durch die Kohlensäure zersetzt und die frei gewordene unterchlorige Säure zersetze alsdann in Gemeinschaft mit der Kohlensäure das Chlorealcium: $\text{CaO}_2\text{Cl}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{Cl}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 4\text{Cl}$. Um diese Ansicht durch den Versuch zu erhärten, hat Verfasser auf ein Gemisch von Chlorealcium mit Kalkhydrat unterchlorige Säure und dann Kohlensäure geleitet und in der That so viel Chlor erhalten, dass fast sämmtliches Chlorealcium zersetzt worden war. Das Gemisch enthielt nämlich vor dem Ueberleiten der unterchlorigen Säure auf 100 Theile Kalk 64.66 Theile Chlor, nach dem Ueberleiten der Kohlensäure nur 16 Theile Chlor.

Pinner.

Ueber einige Verbindungen des Zinnbisulfids und Zinnbisenids von A. Ditte (*Compt. rend.* 95, 641). Kaliumsulfostannat, $\text{K}_2\text{SnS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, erhält man leicht durch Kochen einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfid mit der nöthigen Menge Schwefel und etwas überschüssigem Zinn. Die filtrirte Lösung ist hellgelb und scheidet beim Erkalten durchsichtige, farblose oder schwach gelbliche Prismen ab, die sehr leicht in Wasser löslich sind, leicht unter Abscheidung von Zinnsulfid sich zersetzen und übersättigte Lösungen bilden können. Ersetzt man bei dieser Reaktion den Schwefel durch Selen, so erhält man Kaliumselenosulfostannat, $\text{K}_2\text{SnSSe}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, zunächst in granatrother Lösung, die beim Verdunsten im Vacuum durchsichtige Oktaëder auskrystallisiren lässt. Das hellgelbe Salz ist sehr löslich, zerflüsslich und in Lösung luftempfindlich, indem sich Selen in schwarzen Krystallen abscheidet. Kaliumselenostannat, $\text{K}_2\text{SnSe}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen von Zinnselenid in Kaliumselenid dargestellt, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung im Vacuum in äusserst luftempfindlichen und an der Luft schnell schwarz werdenden Krystallen ab. Natriumsulfostannat, $\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, wie das Kaliumsalz dargestellt, gleicht jenem vollständig, ebensu das Natriumselenosulfostannat, $\text{Na}_2\text{SnSSe}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Ammoniumsulfostannat, $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3 \cdot 2\text{SnS}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Digeriren von Ammoniumpolysulfid mit Zinn, wobei letzteres nur langsam sich löst, und krystallisirt im Vacuum in gelben, durch Wasser unter Abscheidung von Zinnbisulfid zersetzlichen Blättchen, die auch im Vacuum unter Wasserverlust und Violettfärbung sich verändern. Ammoniumselenosulfostannat, $(\text{NH}_4)_2\text{SnSSe}_2 \cdot 2\text{SnSe}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen von überschüssigem, wasserhaltigem Zinnselenid in Ammoniumsulfhydrat dargestellt (das wasserfreie Selenid löst sich sehr wenig) bildet kleine gelbrothe, durch Wasser und an der Luft, sogar im Vacuum sich zersetzende Blättchen. — Tellur löst sich in kochenden, concentrirten Alkalisulfiden, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab, so dass es keine den beschriebenen analog zusammengesetzte Stannate liefert. — Baryumsulfostannat, $\text{BaSnS}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen von Zinn in Baryumpolysulfid erhalten, scheidet sich im Vacuum in durchsichtigen, citronengelben Krystallen aus, die durch kaltes Wasser nicht zersetzt werden. Strontiumsulfostannat, $\text{SrSnS}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, in gleicher Weise dargestellt, bildet voluminöse, durchsichtige, farblose Prismen, ebenfalls durch kaltes Wasser nicht zersetzbar. Das Calciumsulfostannat, $\text{Ca}_2\text{SnS}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$, bildet citronengelbe, durchsichtige, glänzende Krystalle.

Pinner.

Ueber die Gährung der Nitate von Gayon und Dupetit (*Compt. rend.* 95, 644). Wie Schlösing und Müntz festgestellt haben, dass die Salpeterbildung im Boden und in organischen Flüssigkeiten durch die Entwicklung von Pilzen (Aërobien) veranlasst wird, haben die HHrn. Verfasser den Beweis zu liefern versucht, dass auch die Reduktion der Nitate durch physiologische Processe bewirkt werden könne und gefunden, dass in mit etwas altem Harn versetztem Wasser der Gosse, zu welchem 0.02 g Salpeter auf je 1 L hinzugefügt wurde, der Salpeter nach und nach verschwindet und die Flüssigkeit mit Organismen sich anfüllt. Man kann auf diese Weise successive 0.2 g Salpeter pro Liter zum Verschwinden bringen. Verwendet man statt Gossenwasser mit Pottasche neutralisirte Fleischbrühe, so gelingt es, noch eine 5procentige Salpeterlösung zu reduciren. Dass die Organismen die Ursache der Reduktion sind, erkennt man leicht daran, dass, wenn man die Aussaat durch Hitze sterilisirt, oder Chloroform oder Kupfervitriol zur Flüssigkeit setzt, das Nitrat unverändert bleibt. Die Organismen sind Anaërobien und funktioniren gar nicht oder wenigstens träge, wenn man die Flüssigkeit in dünner Schicht der Luft aussetzt. Die günstigste Temperatur ist 35—40°. Die Gegenwart organischer Materien ist nothwendig und unter diesen haben die besten Resultate geliefert: Oliven- oder Mandelöl, welche schnell verseift werden, Glycerin, Glycol, Zucker, Alkohole. Setzt man Carbonsäure oder Salicylsäure zur Flüssigkeit selbst in etwas grösseren Dosen, als

sie sonst zu antiseptischen Zwecken verwendet werden, so hindern sie die Reduktion nicht, sondern verschwinden ihrerseits vollständig. Die denitrificirende Gährung ist begleitet von Gasentwicklung (reiner Stickstoff) und starker Schaumbildung. Das Nitrat verwandelt sich zum Theil in Stickstoff, zum Theil in Ammoniak, während der Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure, die mit dem Kali zu Carbonat und Bicarbonat sich verbindet, verwendet wird. — Wie der Kalisalpeter verhalten sich die Nitrats des Natriums, Ammoniums und Kalks.

Pinner.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide [zweite Abhandlung] von O. Wallach (*Ann.* 214, 193–327) ist im Wesentlichen eine Zusammenfassung der vom Verfasser in diesen Berichten als vorläufige Mittheilungen veröffentlichten Thatsachen.

Pinner.

Organometalle mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen von J. Sakurai (*Chem. Soc.* 1882, I, 360). Wird Monomercurmethylenjodid (*diese Berichte* XIII, 2088) mit der äquivalenten Menge Quecksilberchlorid und Alkohol eine Stunde erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Monomercurmethylenchlorojodid aus, die sich auf Zusatz von Wasser noch vermehren. Anhaftendes Quecksilberchlorid wird mit Wasser, Jodid mit Jodkalium abgewaschen. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether schmelzen die Krystalle bei 129°. Da der Körper beim Erhitzen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium in Quecksilberjodid und Methylenchlorojodid (Sdp. 109°) zerfällt, so ist seine Constitution die folgende: $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgJ}$.

Schotten.

Ueber die Umwandlung der Amide in Amine von Baubigny (*Compt. rend.* 95, 646). Hr. Baubigny hat am 22. März 1880 unter Verschluss folgende Abhandlung eingesandt und jetzt der Oeffentlichkeit übergeben. Erhitzt man ein Säureamid mit einem Alkohol (die Temperatur ist nicht angegeben), so entsteht (wie viel?) das Salz des betreffenden Amins. Die Versuche wurden mit Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Benzylalkohol und mit Essigsäure, Valeriansäure und Benzoesäure angestellt. Bei noch höherer Temperatur bildet sich aus Säure, Ammoniak und dem Alkohol (die Versuche wurden mit Benzoesäure und Aethylalkohol ausgeführt) das Salz der Aminbase. Jedoch bleibt die Reaktion nicht bei der Bildung der primären Base stehen, sondern zugleich bilden sich die sekundären und tertiären Aminbasen. Aus

Phenol und Acetamid konnte nach achtstündigem Erhitzen auf 300° die Bildung von Anilin nicht nachgewiesen werden. (Die ganze Abhandlung ist sehr allgemein gehalten, kein Versuch ist näher beschrieben.)

Pinner.

Synthesen mittelst Malonsäureester von M. Conrad, C. A. Bischoff und M. Guthzeit (*Ann.* 214, 31—80) haben die Verfasser im Wesentlichen bereits in *diesen Berichten* (XII, 749 und 1236; XIII, 601 und 2159, 2161; XIV, 614 und 617; XV, 1107) mitgeteilt.

Pinner.

Ueber die Zersetzung des Acetats des tertiären Amylalkohols durch Hitze von N. Menschurkin (*Compt. rend.* 95, 648). Bei seiner Untersuchung über die Aetherifikation der tertiären Alkohole mittelst Essigsäure hat Verfasser gefunden, dass bei 155° schliesslich fast nur Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} entstehen und hat jetzt das Verhalten der aus Essigsäureanhydrid und Aethyldimethylcarbinol, $(CH_3)_2 \cdot C_2H_5 \cdot C(OH)$, dargestellten Aethers in der Hitze eingehend untersucht. Bei 155° schreitet die Zersetzung des Aethers in $C_2H_4O_2$ und C_5H_{10} in folgender Weise vor. Es sind zersetzt nach

4 Stunden	1.45 pCt.	52 Stunden	61.68 pCt.
8 „	2.23 „	56 „	74.51 „
12 „	2.44 „	60 „	82.70 „
16 „	3.72 „	64 „	85.07 „
20 „	3.91 „	72 „	89.16 „
24 „	7.23 „	76 „	92.02 „
28 „	10.87 „	80 „	95.18 „
32 „	14.67 „	84 „	94.93 „
36 „	19.58 „	88 „	95.21 „
40 „	25.46 „	92 „	95.81 „
44 „	33.13 „	144 „	97.56 „
48 „	48.18 „	216 „	96.61 „

Wie man sieht, nimmt die Zersetzung bis 20 Stunden sehr langsam, dann schneller zu, um nach 48 Stunden wieder langsamer zu steigen, bis nach ca. 100 Stunden die Grenze erreicht ist. Die Schnelligkeit der Zersetzung nimmt mit abnehmender Temperatur sehr rasch ab, so beträgt die Zersetzung nach 96 Stunden bei 155° 97.42 pCt., bei 145° 60.54 pCt., bei 140° 4.23 pCt., bei 125° ist sie kaum merklich. Bei letzterer Temperatur findet sie gleichwohl langsam statt und beträgt

nach 6 Tgn.	2.07 pCt.	nach 17 Tgn.	6.89 pCt.	nach 37 Tgn.	9.52 pCt.
„ 10 „	3.60 „	„ 22 „	7.02 „	„ 46 „	11.24 „
„ 12 „	5.64 „	„ 27 „	8.00 „		

Bei 100° hat sie nach 22 Tagen noch nicht begonnen. Was die Grenze der Zersetzung betrifft, so wurde sie nur noch für die Temperatur 145° beobachtet und zu 96.59 pCt. gefunden. Pinmer.

Ueber die Bildung und Zersetzung des Acetanilids von N. Menschutkin (*Journ. pr. Chem. N. F.* 26, 208 und *diese Berichte* XV, 2237). Schotten.

Harnstoff- und Thioharnstoffderivate der Phtalsäure von A. Piutti (*Ann.* 214, 17—30). Erhitzt man Phtalsäureanhydrid und Harnstoff in molekularem Verhältniss mit einander auf 130° oder darüber, so erhält man kein Harnstoffderivat der Phtalsäure, sondern lediglich Phtalimid, Kohlensäure und Ammoniak, welche Produkte bereits früher in gleicher Reaktion Grimaux und später Biedermann (*diese Berichte* X, 1166) erhalten haben. Lässt man aber die Temperatur nur auf 124° steigen und unterbricht man die Reaktion, sobald Kohlensäure sich zu entwickeln beginnt, und zieht die Masse erst mit kaltem Wasser, dann mit Aether aus, so erhält man im Rückstande Phtalursäure, $C_6H_4(CO_2H)CO.NH.CO.NH_2$, welche aus kochendem Wasser in kleinen, glänzenden Nadelsternen krystallisirt, in Alkohol löslich, in kaltem Wasser und Aether fast unlöslich ist und oberhalb 150° sich zu zersetzen beginnt und in Phtalimid übergeht. Ihr Baryumsalz, $(C_9H_7N_2O_4)_2Ba$, bildet ziemlich lösliche Nadelaggregate, ihr Natriumsalz, $C_9H_7N_2O_4Na + 2H_2O$, lange Nadeln, ihr Silbersalz, $C_9H_7N_2O_4Ag$, in kaltem Wasser schwer lösliche, federförmige Nadeln. Als Nebenprodukte bei dieser Reaktion entstehen Phtalimid und saures phtalsaures Ammonium. Erwärmt man die Phtalursäure gelinde mit Phosphoroxychlorid, so spaltet die Säure Wasser ab und geht in Phtalureid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO.NH \\ CO.NH \end{smallmatrix} CO$, über, welches beim Eingiessen des Reaktionsproduktes in Aether niederfällt, aus heissem Wasser in Nadelsternen, aus heissem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, bei 185—190° in Phtalimid und Cyanursäure sich zersetzt und mit ammoniakalischer Silberlösung die Verbindung $C_9H_5AgN_2O_3$ in feinen langen Nadeln liefert.

Erhitzt man gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid und Thioharnstoff auf 130° (oberhalb dieser Temperatur entwickelt sich Kohlenoxysulfid) und wäscht das Produkt mit kaltem Wasser, dann mit Aether, so hinterbleibt Thiophtalursäure, $C_6H_4(CO_2H).CO.NH.S.NH_2$, die aus kochendem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirt und bei 171—172° unter Zersetzung in Ammoniak, Kohlenoxysulfid und Phtalimid schmilzt. Das Baryumsalz, $(C_9H_7N_2SO_3)_2Ba + 7H_2O$, krystallisirt in verfilzten Nadeln, die einen Theil ihres Krystallwassers über Schwefelsäure, den Rest aber erst bei ihrer Zersetzungstemperatur verlieren.

Kocht man Thiophthalursäure in alkoholischer Lösung mit frisch gefülltem Quecksilberoxyd, so wird sie zu Phtalsäure, den Monäthyläther der Phtalsäure und Harnstoff zersetzt. Durch metallisches Kupfer wird die Säure in absolut alkoholischer Lösung bei ca. 130° in Aethylphtalsäure und Thioharnstoff, oberhalb 130° in complicirte Zersetzungsprodukte des Thioharnstoff und Aethylphtalsäure zerlegt. Pinner.

Ueber einige neue der Hippursäure analog constituirte, synthetisch dargestellte Amidosäuren von Th. Curtius (*Journ. pr. Chem. N. F.* 26. 145—208). In einer vorläufigen Mittheilung (*diese Berichte* XIV, 2272) berichtete der Verfasser, dass bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber drei Säuren entstehen, die gewöhnliche Hippursäure, Hippurylglycocoll und eine ihrer Constitution nach noch unbekannte Säure $C_{10}H_{17}N_3O_4$. Die Hippursäure bildet sich vorwiegend, wenn man trockenes Glycocollsilber mit Benzol übergiesst und nach vorsichtigem Zusatz von 1 Aequivalent Benzoylchlorid mehrere Stunden digerirt. Die beiden anderen Säuren bilden sich in reichlicherer Menge, wenn man zunächst nur die Hälfte des Chlorbenzoyls zusetzt und erst, wenn dieses verbraucht ist, die andere Hälfte. Nach beendigter Reaction destillirt man das Benzol ab, wäscht aus dem Rückstand Benzoëssäure mit Aether aus, löst das Säuregemisch in 30procentigem Weingeist, dampft ein und kocht den Rückstand mit Wasser und Thierkohle. Aus dem nach Verdunsten des Wassers bleibenden Rückstand extrahirt man die Hippursäure und das Hippurylglycocoll mit heissem absolutem Alkohol. Aus dem Gemisch der beiden letzteren Säuren extrahirt man den grössten Theil der Hippursäure durch heisses Chloroform, einen andern Theil durch kalten absoluten Alkohol. Ein zweiter alkoholischer Auszug enthält fast reines Hippurylglycocoll; ein dritter Auszug, das Letztere mit geringen Mengen der dritten, noch unbekannten Säure, verunreinigt. Die Bildung des Hippurylglycocolls wird in der Weise gedacht, dass zunächst aus Benzoylchlorid und Glycocollsilber, Hippursäure und Chlorsilber entsteht. Auf die Hippursäure wirkt dann die zweite Portion Benzoylchlorid unter Bildung von Hippurylchlorid und Benzoëssäure. Aus dem Hippurylchlorid und Glycocollsilber entsteht dann das Hippurylglycocoll. Es ist also dieses ein Glycocoll, in dem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch das Radikal Hippuryl



ersetzt ist. In der That zerfällt es beim Kochen mit Salzsäure in 1 Molekül Benzoëssäure und 2 Moleküle Glycocoll. Wird es aber mit verdünnten Säuren erwärmt oder mit Wasser und nur einigen Tropfen Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt, so zerfällt es in Hippursäure und Glycocoll. Das Hippurylglycocoll oder

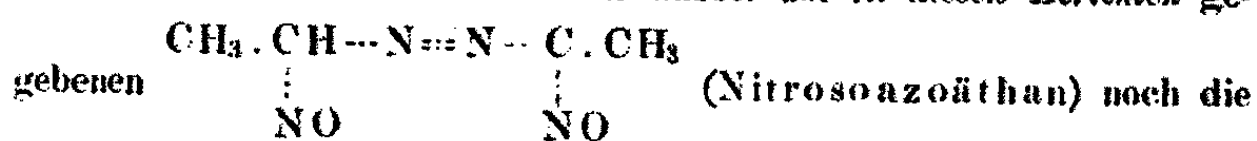
die Hippurylamidoessigsäure krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Täfelchen oder in Nadeln, die bei $206,5^{\circ}$ ohne Zersetzung schmelzen. Sie ist unlöslich in kaltem Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in kaltem Alkohol. Mit Silber, Thallium, Kupfer, Zink und Baryum bildet sie krystallisirte Salze. Ihre Verbindung mit Salzsäure wird schon durch Wasser zersetzt. Der Aethyläther (Schmelzp. 117°) entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung oder durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl. Er löst sich leicht in Chloroform, Alkohol und heissem Wasser; schwierig in Aether, selbst in siedendem; in kaltem Wasser ziemlich reichlich. Durch Uebergiessen des Aethyläthers mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak entsteht das Hippurylglycocollamid vom Schmelzpunkt 202° , unlöslich in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser; löslich in heissem Wasser und in Alkohol.

Die ihrer Constitution nach noch unbekannte Säure $C_{10}H_{13}N_3O_4$, krystallisirt aus heissem Wasser in mikroskopischen Nadelchen. Beim Erhitzen auf 230° bräunt sie sich; wenig über 240° schmilzt sie unter Zersetzung. Unter der Einwirkung der heissen Salzsäure zerfällt sie in Benzoësäure, Glycocoll und einen stickstoffhaltigen, nicht krystallisirt erhaltenen Körper, der beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak entwickelt. — Die Abhandlung enthält ferner Vorschriften zur Reinigung der rohen Hippursäure, zur Darstellung der Amidoessigsäure und Beiträge zur Kenntniss der letzteren. Die Reinigung der rohen Hippursäure geschieht am vortheilhaftesten durch Einleiten von Chlor in die heisse, wässrige Lösung, bis dieselbe deutlich nach Chlor riecht. Die aus der schnell filtrirten Lösung auskrystallisirte Säure wird, wenn noch stark gefärbt, nochmals mit Chlor behandelt und dann unter Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt. Amidoessigsäure wird erhalten, wenn die Hippursäure mit Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäurehydrat auf 2 Theile Wasser) 10—12 Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Nachdem die Benzoësäure durch Auskrystallisiren und Extrahiren mit Aether entfernt ist, wird die schwefelsaure Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Aus dem Filtrat scheidet sich nach genügendem Eindampfen nicht amidoessigsaurer Baryt, sondern reine Amidoessigsäure aus; denn die letztere vereinigt sich in wässriger Lösung mit starken Basen (wie Baryum, Thallium, die Alkalien) nicht zu Salzen. Auch das Zinksalz zerfällt zum Theil auf Zusatz von Wasser. Dagegen ist das Silbersalz gegen Wasser beständig. Reines Glycocoll bräunt sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen erst bei 228° und schmilzt unter Zersetzung zwischen 232° und 236° . Nach vorhandenen älteren Angaben liegt der Schmelzpunkt bedeutend tiefer. Das specifische Gewicht des Glycocolls wurde $= 1.1607$ gefunden.

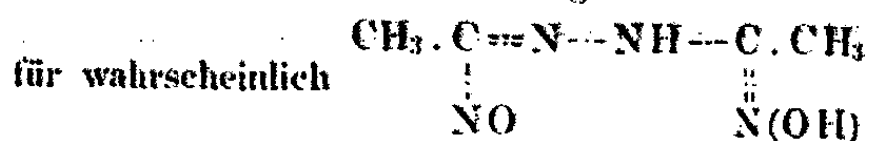
Schotten.

Ueber die Azaurolsäuren, eine Reihe stickstoffhaltiger Fettkörper von Victor Meyer und Emil J. Constan (Ann. 214, 328 bis 353). Verfasser haben die in diesen Berichten XIV, 1455 angekündigte Untersuchung über diese interessante Körpergruppe weiter fortgeführt. Zunächst sei erwähnt, dass sie ausser der a. a. O. beschriebenen Aethylazaurolsäure $C_2H_5N_2O$ oder vielmehr $C_4H_8N_4O_2$ noch die Propylazaurolsäure $C_3H_7N_2O$ oder $C_6H_{12}N_4O_2$ (wie jene durch Reduktion der Propylnitrolsäure mittelst Natriumamalgam) dargestellt und in morgenrothen, durchsichtigen, mikroskopischen Krystallen, die bei 127.5° zu einer nicht wieder erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, erhalten haben. Dagegen konnte die Methylazaurolsäure nur in sehr geringer Menge und nur in amorphem Zustande gewonnen werden, weshalb auf ihre Reindarstellung verzichtet wurde. Die amorphe Substanz verpufft oberhalb 100° ohne zu schmelzen mit Heftigkeit. — Eingehender untersucht wurde die Aethylazaurolsäure, welche sowohl durch Wärme, wie durch verdünnte Säuren, ferner durch nasirenden Wasserstoff und endlich durch Ammoniak ein Atom Stickstoff verliert und zugleich eine sehr beständige Substanz liefert, das Aethylleukazon $C_4H_7N_3O$. — Erwärmt man Aethylazaurolsäure mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad, so tritt lebhaft Gasentwicklung ein und man erhält schliesslich eine farblose Lösung, die beim Verdampfen eine sehr zerfliessliche Salzmasse hinterlässt. Führt man dieses Chlorhydrat durch Behandeln mit der äquivalenten Menge Silbersulfat in Sulfat über, verdampft zur Trockene, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser und setzt zur Lösung das 20fache Volum absoluten Alkohols, so fällt das Hydroxylaminsulfat nieder, während in der Lösung das Sulfat des Aethylleukazons bleibt und daraus in farblosen, glänzenden, durchsichtigen, bei 161.5° schmelzenden Prismen krystallisirt erhalten werden kann. Mit der genau berechneten Menge Barytwasser in Freiheit gesetzt, krystallisirt das Aethylleukazon selbst in weissen, atlasglänzenden, bei 158° schmelzenden spiessigen Krystallen. Es zeigt das Verhalten einer Amidosäure, ist leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich und verbindet sich sowohl mit Säuren wie mit Basen. Das Baryumsalz $(C_4H_7N_3O)_2Ba$ ist ein farbloses hygroskopisches Pulver. Mit Silbernitrat giebt das Leukazon in concentrirter Lösung eine schwer lösliche, etwas lichtempfindliche, krystallinische Verbindung $C_4H_7N_3O \cdot AgNO_3$. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird das Leukazon zu Essigsäure oxydirt. — Ausser Hydroxylamin und Leukazon entstehen bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf die Azaurolsäure Stickstoff, Stickoxydul und geringe Mengen von Essigsäure. — Lässt man die Azaurolsäure mit concentrirtem Ammoniak über Nacht stehen, so wird die Lösung unter Gasentwicklung farblos und beim Verdampfen hinterbleibt ausser einer geringen Menge eines zerfliesslichen

Ammoniumsalzes lediglich Aethylenkazon. — Durch Natriumamalgam wird die Aethylazaurolsäure glatt in Aethylenkazon und Ammoniak (aus dem Hydroxylamin entstanden) zerlegt. — Erhitzt man Aethylazaurolsäure, am besten mit Eisessig, welcher nur als Verdünnungsmittel fungirt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, so entsteht Leukazon, Stickstoff und Stickoxydul. Bei der Oxydation der Aethylazaurolsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entstehen Essigsäure und Kohlensäure. — Was die Constitution der Aethylazaurolsäure betrifft, halten die Verfasser ausser der in diesen Berichten ge-



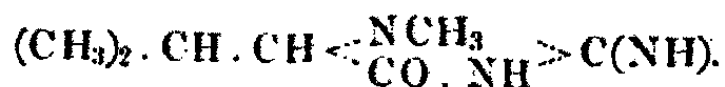
folgende, welche die Entstehung des Leukazons leicht erklären lässt.



Pinner.

Ueber einige zur Gruppe der Kreatinine gehörende Verbindungen von E. Davillier (*Compt. rend.* 95, 456). Lässt man eine concentrirte wässrige und schwach ammoniakalisch gemachte Lösung von Cyanamid mit der äquivalenten Menge (α)-Methylamidobuttersäure stehen, so scheiden sich innerhalb 4 Monaten Blättchen aus von (α)-Methylamidobutyrocyamidin oder α -Butyryl-

kreatinin $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \begin{array}{c} \text{NCH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array} > \text{C}(\text{NH})$. Durch Hinzufügen einer neuen Quantität Cyanamid zur Mutterlauge erhält man weitere Krystallisationen des Cyamidins. Aus Alkohol krystallisirt es in seidenglänzenden Nadeln. Genau in derselben Weise erhält man aus Cyanamid und Methylamidoisovaleriansäure das Methylamidoisovalerylcymidin oder Isovalerylkreatinin



welches aus kochendem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt.

Pinner.

Ueber Hydrocinchonidin von O. Hesse (*Ann.* 214, 1—17). Verfasser beschreibt das von ihm aufgefunden und mit dem Namen Cinchamidin bezeichnete Alkaloid (*diese Berichte* XIV, 1683), welches von Forst und Böhringer zwar bereits früher (*diese Berichte* XIV, 1270) bei der Oxydation von Cinchonidin erhalten, aber als durch die Oxydation entstanden betrachtet worden war, jetzt unter dem von jenen Forschern angewendeten Namen Hydrocinchonidin und schreibt ihm auch die Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$, statt $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ zu. Von den verschiedenen Methoden zu seiner Reindarstellung aus käuflichem Cinchonidin scheint die beste die zu sein, dass man das

Alkaloïd in das neutrale Chlorhydrat überführt und dieses aus Wasser umkrystallisirt, wobei das Salz des Hydrocinchonidins, welches aus dem zähen Rückstand nur schwierig krystallisirt, in der Mutterlauge bleibt. Man fällt das unreine Alkaloïd durch Ammoniak aus, löst es in verdünnter Schwefelsäure und setzt so lange Kaliumpermanganat hinzu, als augenblickliche Entfärbung eintritt. Dabei wird nur das Cinchonidin, nicht das Hydrocinchonidin oxydirt. Das Hydrocinchonidin ist als rein anzusprechen, wenn es bei 229—230° schmilzt, in schwefelsaurer Lösung keine Fluorescenz zeigt und Kaliumpermanganatlösung nicht sogleich entfärbt. Es krystallisirt aus heissem verdünnten Alkohol in sechsseitigen Blättchen, aus starkem Alkohol in kurzen Prismen, ist in Alkohol schwerer löslich wie Cinchonidin, löst sich wenig auch in kochendem Chloroform, ebenso, wenn es krystallisirt ist, kaum in Aether, fast gar nicht in Wasser. Aus seinen Salzlösungen wird es durch Ammoniak in bald krystallinisch werdenden Flocken gefällt. In saurer Lösung zeigt es keine Fluorescenz, mit Chlor und Ammoniak giebt es keine Grünfärbung, in Schwefelsäure und Salpetersäure löst es sich farblos, in Alkalien und alkalischen Erden ist es unlöslich. Mit concentrirter Salzsäure ($d = 1.125$) auf 160° erhitzt erleidet es keine Veränderung. In alkoholischer Lösung besitzt es alkalische Reaction, neutralisirt starke Säuren vollkommen und liefert äusserst bitter schmeckende Salze. Das Chlorhydrat $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$ bildet kurze sechsseitige, sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen. Aus starker Salzsäure krystallisirt ein leicht lösliches saures Chlorhydrat. Das neutrale Platindoppelsalz $(C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 3H_2O$, mittelst Natriumplatinchlorid dargestellt, ist ein gelber, amorpher, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, das saure Chloroplatinat $C_{19}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ scheidet sich in orangefarbenen, sechsseitigen Blättchen ab. Das Golddoppelsalz ist ein gelber, flockiger Niederschlag. Das Sulfo cyanat $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCNS$ bildet lange Nadeln, die sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser sich lösen. Das Sulcylat scheint nicht krystallisirbar zu sein. Das chinasaure Salz $C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_7H_{12}O_6$ bildet derbe Nadeln und ist leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löslich. Das Oxalat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 C_2H_2O_4$ krystallisirt in farblosen Nadeln, das Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 C_4H_6O_6$ ist ein in farblosen Nadeln sich ausscheidender Niederschlag. Das Thiosulfat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot H_2S_2O_3 + H_2O$ bildet zarte Nadeln, die bei 10° in 117 Theilen Wasser sich lösen. Das saure Sulfat $C_{19}H_{24}N_2O \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$ ist ziemlich schwer in Wasser löslich und krystallisirt in glänzenden, glatten Prismen; das neutrale Sulfat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 H_2SO_4 + 7H_2O$ bildet zarte mattweisse, leicht verwitternde Nadeln, die bei 10° in 57 Theilen Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol sich lösen. Phenolschwefelsaures Salz

$(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot SO_3C_6H_5O + 5H_2O$, durch Vermischen der heissen wässrigen Lösung des neutralen Sulfats mit Carbonsäurelösung dargestellt, krystallisirt in zarten, weissen Prismen. Die Acetylverbindung $C_{19}H_{23}N_2O \cdot C_2H_3O$, mittelst Essigsäureanhydrid bei 60–80° dargestellt, hinterbleibt beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als amorphe, bei 42° schmelzende, alkalisch reagirende Masse, die mit Salzsäure und Schwefelsäure amorphe, leicht lösliche Salze und mit Platinchlorid einen flockigen Niederschlag $C_{19}H_{23}N_2O \cdot C_2H_3O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ giebt. — Durch Schmelzen seines sauren Sulfats (130–140°) geht das Hydrocinchonidin in eine amorphe Modification über, die durch Ammoniak aus dem Salz niedergeschlagen und mit Aether ausgezogen als harzige Masse zurückbleibt, unterhalb 100° schmilzt, in Aether, Alkohol, Chloroform und Säuren leicht löslich ist und nur amorphe Salze bildet.

Das Drehungsvermögen (α)_D der Base und ihrer Salze ist folgendes: Freie Base in 97procentigem Alkohol = –98.4°, Chlorhydrat: 2 pCt. in Wasser = –80.4°, 5 pCt. in H_2O = –66.0°, 8 pCt. in H_2O = –60.4°, 5 pCt. in Wasser + 2 Mol. HCl = –109.4°, 5 pCt. in 97procentigem Alkohol = –72.4°; Saures Sulfat: 4 pCt. in Wasser = –92.7°; neutrales Sulfat: 2 pCt. in Wasser = –75.2°, 2 pCt. in Alkohol = –93.8°, Acetylhydrocinchonidin 2 pCt. in Alkohol = –29.5°, in Wasser + 3 Mol. HCl = –50.9°; amorphe Base: 2 pCt. in Wasser + 3 Mol. HCl = –12.0°.

Pinner.

Ueber das Verhalten des Lupinins zu wasserentziehenden Agentien von Georg Baumert (*Ann.* 214, 361–376). Ausser dem vom Verfasser in diesen Berichten XIV, 1882 und XV, 634) bereits beschriebenen Anhydrolupinin hat Hr. Baumert beim Erhitzen von Lupinin mit Salzsäure auf 200° eine sauerstofffreie Base erhalten, aus deren Platinsalz die Formel $C_{21}H_{36}N_2$ berechnet und die deshalb als Dianhydrolupinin bezeichnet wird.

Pinner.

Notiz über einen zweiten Giftstoff in *Thevetia Nerifolia* von Warden (*Pharm. Journ. and Transact.* 1882, 41). In den Mutterlaugen des Thevetins findet sich ein sehr bitter schmeckendes Gift, das aus seiner wässrigen Lösung durch Gerbsäure gefällt wird. Im krystallinischen Zustande wurde es noch nicht erhalten.

Schotten.

Untersuchung der Wurzel von *Berberis Aquifolium* var. *repens* (Oregon Gnape root) von H. Parsons (*Pharm. Journ. and Transact.* 1882, 46). Die im Westen der Vereinigten Staaten (von Nordamerika bei Fieber mit Erfolg angewendete Wurzel enthält zwei Alkaloide, die durch angesäuertes Wasser zu extrahiren sind. Aus den wässrigen Mutterlaugen des Berberins wird das neue Alkaloid, Oxyacanthin, durch Natriumcarbonat gefällt. Es krystallisirt nicht. Bei der Behandlung mit Säuren scheint es in Berberin überzugehen.

Schotten.

Aralia spinosa von J. Lilly (*Pharm. Journ. and Transact.* 1882, 305). Wird das eingedampfte alkoholische Extrakt der Rinde mit Aether behandelt und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand aus Wasser umkrystallisirt, so scheiden sich Krystalle aus von salzigem, adstringirendem Geschmack; leicht löslich in Aether und Alkohol, weniger in Wasser. In der wässrigen Mutterlauge bleibt eine bitter schmeckende Substanz. Der in Aether unlösliche Theil enthält das Glycosid Araliin (*diese Berichte* XIV, 1112). Es wird als weisses Pulver erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Rückstandes mit Bleiacetat versetzt, filtrirt, aus dem Filtrat das Glycosid mit basischem Bleiacetat füllt und, nachdem man die Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff zerlegt hat, aus Alkohol umkrystallisirt. Ein Alkaloid wurde in der Araliarinde nicht gefunden, dagegen noch Spuren eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, kampherartig riechenden Oels.

Schotten.

Eine spectroscopische Studie des Chlorophylls von W. J. Russell und W. Lapraik (*Chem. Soc.* 1882, I, 334). Eine alkoholisch-ätherische Chlorophylllösung von den verschiedensten Blättern zeigt immer dasselbe Spectrum. Nach Zusatz von Säure oder Metallsulzlösung oder nach Erwärmen zeigt die Lösung ein anderes Spectrum. Diese Veränderung des Chlorophylls ist nicht als eine chemische, sondern als eine molekulare aufzufassen; die Reagentien, durch welche sie bewirkt wird, sind just solche, welche Eiweiss coaguliren. Die Lösungen des unveränderten Chlorophylls verlieren unter der Einwirkung des Lichts ihre grüne Farbe sehr rasch; die Lösungen des veränderten Chlorophylls halten die Farben weit länger. Blätter, welche einen sehr sauren Saft haben, wie die Weinblätter, liefern bei der Extraktion schon das veränderte Chlorophyll, wenn nicht zuvor durch Calciumcarbonat die Säure neutralisirt war. Ein anderes ganz bestimmtes Spectrum zeigen die mit Alkali behandelten Extrakte und das alkoholische Extrakt des durch Kupfersulfat ausgefällten Chlorophylls. Diese Lösungen, deren Spectrum nur ein Absorptionsband zeigt, sind vollkommen lichtbeständig. Durch Erhitzen mit festem Kali wird das Chlorophyll in eine Modifikation verwandelt, deren Lösung wieder ein anderes Spectrum zeigt.

Schotten.

Physiologische Chemie.

Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure von H. Kolbe (*Journ. f. prakt. Chem.* 26, 249). Die Wahrnehmung, dass Ochsenfleisch nicht in Fäulniss geräth, so lange es sauer reagirt, und dass das durch stärkere flüchtige Säuren leicht bewirkt werden kann, dass

es aber dadurch den Geschmack von frischem Fleisch verliert, regte die Frage an, ob etwa Kohlensäure, ohne den Geschmack zu alteriren, das Fleisch, ebenso wie Salzsäure, Salpetersäure und schweflige Säure vor Fäulniss bewahre. Der Versuch ergab, dass Ochsenfleisch, welches vierzehn Tage bis drei Wochen in Kohlensäure aufgehängt gewesen war, zwar äusserlich etwas grau, im Innern aber noch fleischroth und saftig war. Das Fleisch, wie die davon gekochte Brühe waren so wohlschmeckend, dass nur eine feine Zunge einen geringen Unterschied im Geschmacke wahrnehmen konnte. Auch nach fünf Wochen langem Verweilen in Kohlensäure zeigte das Fleisch keine Spur von Fäulniss; doch war die Fleischbrühe nicht mehr so wohlschmeckend, als frische. Hammelfleisch, Kalbfleisch, Wild, Geflügel, Fische und Obst widerstanden der Fäulniss in einer Kohlensäureatmosphäre nur kurze Zeit. — In einem Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd blieb das Ochsenfleisch gleichfalls Wochen lang gut, zeigte aber äusserlich nicht die graue Farbe, sondern war wie im Innern fleischroth. Nur zeigten sich an der Aussenfläche einzelne runde Schimmelbildungen, welche sich schon bei leiser Berührung ablösten. Ein geeigneter Apparat zur Conservirung ist ein Cylinder von verzinnem Weissblech, in welchen die Kohlensäure von unten durch ein enges Rohr eingeleitet wird, das nach Füllung, ebenso wie das, aus dem Deckel ausführende Ableitungsrohr durch einen Quetschhahn verschlossen wird. Der Rand des Deckels taucht, um luftdicht zu schliessen, in eine mit Glycerin gefüllte Rinne.

Schotten.

Untersuchungen über die physiologische Oxydation von M. Nencki und N. Sieber (*Journ. pr. Chem.* 26, 1—40). In Fortsetzung früherer Versuche (*diese Berichte* XV, 85) ermitteln die Verfasser, dass die Bildung der Gährungsmilchsäure bei der Einwirkung von Alkalien auf Traubenzucker (*diese Berichte* IV, 346) auch bei vollkommenem Abschluss der Luft stattfindet. Eine Lösung, welche in 100 ccm 5 g Dextrose und 10 g Kalihydrat enthält, absorbirte bei 40° innerhalb 4 Tagen den Sauerstoff aus einem abgeschlossenen Luftquantum vollständig, und nahm innerhalb 13 Stunden 14.5 pCt. vom Gewichte der in Lösung vorhandenen Dextrose an Sauerstoff auf. Die Menge der bei dieser Oxydation gebildeten Kohlensäure betrug nicht ganz 2 pCt. vom Gewichte der Dextrose. Bei Einwirkung von Alkalicarbonaten auf Zucker entsteht keine Milchsäure, dagegen wird Sauerstoff aufgenommen. 2.5 g Zucker absorbiren in einer Lösung von 1.25 g Natriumcarbonat in 500 ccm Wasser — ungefähr dem Gehalte der Butter an Alkalicarbonat entsprechend — bei Bruttotemperatur in 15 Tagen 0.120 g Sauerstoff. Aehnlich wie Zucker absorbiren Eiweiss und Pepton Sauerstoff bei Gegenwart von Alkalien. Die Sauerstoffabsorption durch eine alkalische Lösung von Glutin ist schon verschwindend klein. Die Beobachtung Hüfner's,

dass feuchtes Fibrin bei 40° allmählig Sauerstoff aufnimmt und Kohlensäure abgibt, bestätigen die Verfasser, finden aber die Sauerstoffabsorption erheblich geringer als Hüfner. — Blutserum und seröse Flüssigkeiten absorbiren bei Gegenwart von Alkali und bei Brutttemperatur Sauerstoff in merkbarer Menge, Gewebssäfte besitzen diese Eigenschaft in geringerem Masse. Leucin, Glycocoll und Tyrosin absorbiren in Verdünnungen und bei einem Sodagehalte, wie sie im Thierkörper wahrscheinlich sind, kaum merkliche Mengen von Sauerstoff. Ebenso verhalten sich Fettsäuren in alkalischer Lösung. Etwas kräftiger absorbiren verdünnte alkalische Lösungen von Neurin und von Harnsäure. Durch besondere Versuche stellen die Verfasser fest, dass die von ihnen beobachteten Oxydationen nicht etwa durch zuerst erfolgende Hydratationen bedingt sind und constatiren, dass beim Erhitzen von Eiweiss mit einer 10 procentigen Kalilösung zwar eine merkbare Sauerstoffabsorption stattfindet, dass eine solche aber fehlt bei der Zersetzung von Eiweiss durch Schwefelsäure, oder Trypsinlösung, welche frei von Spaltpilzen ist. — Die von dem Verfasser gemessenen Oxydationen der früher genannten Stoffe durch den indifferenten Sauerstoff stehen an Intensität weit zurück gegenüber den in den Organismen verlaufenden Oxydationserscheinungen; es müssen daher zur Erklärung der energischen Sauerstoffabsorption in den lebenden Geweben noch andere chemische Vorgänge in Betracht gezogen werden. — Die Frage, ob bei der Oxydation des Zuckers und der Harnsäure in alkalischer Lösung das Auftreten von atomistischem Sauerstoff nachweisbar ist, prüfen die Verfasser in einigen Versuchen, in welchen den Lösungen jener Stoffe, welche bei Brutttemperatur mit Luft geschüttelt werden, Benzol zugesetzt wird. Es zeigte sich, dass das Benzol unter diesen Umständen keinerlei Oxydation zu Phenol erfuhr, was der Fall hätte sein müssen, wenn atomistischer Sauerstoff bei jener langsamen Oxydation aufgetreten wäre. — Im Weiteren discutiren die Verfasser die Beziehungen des Sauerstoffs zum Leben der Zelle, wobei sie gegen Hoppe Seyler polemisiren, welcher die chemischen Vorgänge, welche bei der Fäulniss stattfinden, mit den während des Lebens in den Organismen verlaufenden Processen in Parallele gestellt hat. Die Verfasser präcisiren ihre Ansichten über den Vorgang der Oxydation in den Organismen dahin, dass die Funktion der die Oxydation bewirkenden Zellen zunächst darin besteht, sehr leicht oxydirbare stark reducirende Materien zu bilden, unter welchen, wenn nicht als die einzige so doch als die hauptsächlichste, das aus labilem Eiweissmolekül bestehende Plasma zu betrachten ist. Diese Eiweissmoleküle müssen ebenso wie Kupferoxydul oder Benzaldehyd schon durch molekularen Sauerstoff oxydirbar sein und gleichzeitig atomistischen Sauerstoff abspalten, wodurch im Zellinhalt vor-

handene, durch molekularen Sauerstoff nicht verbrauchbare Substanzen oxydirt werden. — In einem 2. Theile der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, welche die Oxydationsvorgänge im Organismus des Diabetikers zum Gegenstande haben. Der Diabetiker verwandelt eingegebene pflanzensaure (milchsaure und citronensaure) Alkalien ebenso vollständig in Alkalicarbonate wie der normale Organismus. Auch das Benzol wird wie im Organismus bei Diabetes in gleicher Weise zu Phenol oxydirt, wie unter sonst normalen Verhältnissen. Da die Milchsäure im Organismus des Diabetikers vollkommen verschwindet, während der Traubenzucker unverändert ausgeschieden wird, so ist der Gedanke nahe liegend, dass die Ursache des Diabetes Mellitus in dem Unvermögen des Organismus Traubenzucker in Milchsäure oder andere Säuren zu verwandeln, liegt. Die Versuche, das Vorhandensein eines Fermentes in den Geweben nachzuweisen, durch welches der Zucker in Milchsäure umgewandelt wird, führten zu einem negativen Ergebniss.

Haumann.

Ueber das Vorkommen von Milchsäure im Harn bei Krankheiten und die Oxydation in den Geweben der Leukämischen von M. Nencki und N. Sieber (*Journ. pr. Chem.* 26, 41—47). In der älteren Literatur finden sich viele Angaben über das Vorkommen von Milchsäure im normalen Harn. Auch das Auftreten dieser Säure in pathologischen Harnen ist häufig angegeben, aber meist nicht sicher constatirt worden. Salze der Milchsäure sind bis jetzt nur an dem Harn von mit Phosphor Vergifteten und bei Trichinose im reinen Zustande gewonnen worden. Nach den Beobachtungen der Verfasser fehlt die Milchsäure im normalen Harn stets. Der Harn einer Patientin mit lienaler Leukämie enthielt bei mehreren Untersuchungen keine nachweisbaren Mengen von Milchsäure. Der Harn der Patientin enthielt sogar dann noch keine Milchsäure, nachdem derselben in 2 Tagen 20 g milchsaures Natrium eingegeben worden waren. Nach Eingabe von Benzol wurden indessen geringere Mengen Phenol als unter normalen Umständen erzeugt und das Vermögen Benzol zu oxydiren war demnach bei der leukämischen Patientin sehr herabgesetzt.

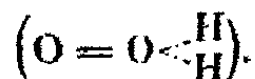
Haumann.

Zur Geschichte der basischen Fäulnisprodukte von M. Nencki (*Journ. pr. Chem.* 26, 47—52). Gautier und Etard beschrieben kürzlich (*Compt. rend.* 94, 1601) zwei von ihnen bei der Fäulnis des Fischfleisches isolirte basische Produkte. Nach Verfasser ist eines derselben, welchem Gautier und Etard die Formel $C_8H_{13}N$ zuschreiben, identisch mit einer Base, welche Verfasser schon vor 6 Jahren aus den Fäulnisprodukten der Gelatine isolirt hatte, und

welche die Zusammensetzung des Collidins $C_8H_{11}N$ besitzt, aber mit letzterem nicht identisch ist.¹⁾

Baumann.

Ueber den aktiven Sauerstoff und die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd von Kingzett (*Chem. News* 46, No. 1192, S. 141). Verfasser bespricht die von M. Traube (*diese Berichte* XV, 659) geltend gemachten Ansichten über die Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds bei der langsamen Oxydation von Metallen bei Gegenwart von Wasser. Nach Traube soll hierbei der Wasserstoff (H_2) direkt mit einem Molekül Sauerstoff (O_2) zusammentreten ohne dass aktiver Sauerstoff auftritt. Verfasser findet eine bessere Erklärung der betreffenden Beobachtungen in der Annahme, dass der Sauerstoff seine Valenz wechselt und nicht nur 2- sondern auch 4werthig auftritt.



Baumann.

Pepton als Material für Zuckerbildung in der Leber von J. Seegen (*Pflüger's Archiv* 28, 99—129). Diese Untersuchung schliesst sich an die in *diesen Berichten* XIV, 2589 referirte an. A) Fütterungsversuche: Hunde von 3.5 bis 27.5 kg erhielten 10 bis 28 g Darby'sches Pepton in wässriger Lösung, meist in mehreren Portionen, je 2, 1 und $\frac{1}{2}$ Stunde vor dem Tode. Den getödteten Thieren wurde sofort die Leber entnommen und darin der vorhandene Zucker sowie die nach Einwirkung von Salzsäure als Zucker erhaltene Gesamtkohlhydrate titirt, auch das Glycogen quantitativ bestimmt. Während nun nach Seegen und Kratschmer (*Pflüger's Archiv* 22 und 24) die Hundeleber gewöhnlich 0.45—0.55 pCt. Zucker enthält, ergaben Seegen's Bestimmungen nach Peptonfütterung nur in zwei Fällen ähnliche Zahlen, in acht anderen Fällen war der Leberzucker auf 0.87—1.45 pCt. vermehrt.

B) Injectionsversuche: Narkotisirten Hunden von 4—12 kg wurde 7.7—11.3 g Pepton in 50 ccm Wasser gelöst, in die Pfortader gespritzt und nach 10 bis 40 Minuten der Zuckergehalt der Lebern zu 0.90—1.27 pCt. gefunden. Auch der Zuckergehalt im Blute der Lebervenen fand sich in diesen Fällen vermehrt (0.25—0.43 pCt. gegen 0.16 und 0.17 pCt. bei normalen narkotisirten Controlthieren).

C) Das Pepton, welches, in die Blutbahn eingeführt, wie ein narkotisches Gift wirkt, könnte vielleicht die Zuckerbildung befördern ohne selbst das Material dafür abzugeben. Dagegen sprechen folgende Versuche: Fein zertheilte überlebende Massen frischer Leber wurden mit Peptonlösung und geschlagenem Blute an mässig warmem Orte digerirt, bei continuirlicher Durchleitung von Luft. Nach 1 bis

¹⁾ M. Nencki, Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876.

8 Stunden fanden sich 2.5—3.9 pCt. Leberzucker und 4.8—8.4 pCt. Gesamtkohlehydrate (als Zucker titirt), dagegen in den Controlportionen ohne Pepton nur 2.1—3.0 pCt. Leberzucker und 3.3 bis 6.9 pCt. Gesamtzucker. Verfasser schliesst aus diesen Versuchen und aus dem geringen Peptongehalt der Leber und des Lebervenenblutes, dass die Leber eine der Hauptstätten für die Umwandlung des in die Blutbahn eingeführten Pepton und der Leberzucker eines der Produkte dieser Umwandlung sei.

Herter.

Ueber die Labung des Magens von M. Schiff (*Pflüger's Archiv* 28, 343—382). Verfasser vertheidigt seine Lehre, dass nach Verdauung einer reichlichen Mahlzeit das Pepsin aus dem Magensaft verschwindet und erst wieder auftritt, wenn gewisse »peptogene« Substanzen auf irgend welchem Wege in das Blut aufgenommen wurden, (*Archiv für physiol. Heilkunde* 1858, *Archives des sciences phys. et nat.* 1877) gegen die Kritiken von Heidenhain (*Pflüger's Archiv* 19, 149, *Hermann's Handb. der Physiol.* 5, 153) und Grützner (*Neue Untersuchungen über Bildung und Ausscheidung des Pepsins*, Breslau, 1875).

Herter.

Findet in der Milch eine Caseinbildung auf Kosten des Albumins statt? von Schmidt-Mühlheim (*Pflüger's Archiv* 28, 243—254). Kemmerich bejahte obige Frage auf Grund von Versuchen, in denen frische Milch bei Körpertemperatur digerirt wurde. Verfasser wiederholte diese Versuche und fand im Gegentheil eine mit der Dauer der Digestion wachsende Abnahme des Casein (in 6 Stunden um 4.17 pCt., in 8 Stunden um 9.45 pCt., in 24 Stunden um 16.59 pCt.), unter erheblicher Bildung von Pepton; das Albumin blieb dagegen unverändert. — Die Bestimmungen geschahen nach Hoppe Seyler. Die letzten Theile des Casein wurden mit Theilen des Filtrats auf das Filter gebracht, dann mit Alkohol und mit Aether gewaschen; das Filtrat zur Ausfällung des Albumin unter Zusatz von etwas neuer Essigsäure aufgekocht, die abfiltrirte Flüssigkeit auf 30 cem eingedampft und die dabei abgeschiedenen Albuminflocken mit der Hauptmasse vereinigt.

Herter.

Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper der Kuhmilch von Schmidt-Mühlheim (*Pflüger's Archiv* 28, 287—312. Aus dem milchwirtschaftlichen Institute zu Proskau). Aus des Verfassers Kritik der Angaben über den nicht coagulirbaren Albuminstoff der Milch sei erwähnt, dass das Hoffmeister'sche Verfahren, (Kochen mit Essigsäure und darauf folgendes Kochen mit Bleioxyd und etwas Bleiacetat) nicht nur die Eiweisskörper, sondern auch Pepton entfernt und dass ferner die Gegenwart des Milchzuckers und des gelben Farbstoffs der Milch die Biuretreaktion des Peptons stark beeinträchtigt. Zur Be-

stimmung des Peptons in der Milch versetzt Verfasser 20 ccm derselben mit 20 ccm Wasser, sättigt mit Kochsalz und fügt 40 ccm Eisessig-Kochsalzmischung (1 Eisessig auf 5 Volumen concentrirter NaCl-Lösung) hinzu, nach einem älteren, neuerdings von Salkowski empfohlenen Verfahren; der Niederschlag wird mit derselben Mischung ausgewaschen, das Filtrat, ähnlich wie in Hoffmeister's Methode (Chem. Centralbl. 1880) mit Phosphorwolframsäure gefällt, der entstandene Niederschlag auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in Natronlauge gelöst und die vorsichtig mit Kupfersulfat versetzte Lösung zur colorimetrischen Bestimmung benutzt (*diese Berichte* XIII, 934). Auch das Filtrat der Hoppe-Seyler'schen Casein- und Albumin-Bestimmung eignet sich zur Dosirung des Pepton. In frischer Kuhmilch fand Verfasser 0.08—0.19 pCt. (im Mittel 0.13 pCt.) Pepton, 2.21—2.64 pCt. (im Mittel 2.43 pCt.) Casein und 0.29—0.44 pCt. (im Mittel 0.38 pCt.) Albumin. Schon bei Zimmerwärme, in höherem Maasse aber bei Körpertemperatur verringert sich das Casein, während sich das Pepton vermehrt (in einem Falle bis auf 0.33 pCt.), doch stets in geringerem Masse als das Casein abnimmt. Es handelt sich hier um einen Gährungsprocess, denn nach Einwirkung von Siedehitze sistirt derselbe, nicht aber unter dem Einfluss von Carbonsäure 0.5 pCt. oder Salicylsäure 1 pCt. Das Ferment verhält sich nicht wie Pepsin, denn durch vorübergehende Einwirkung von Natronlauge wird es nicht zerstört. Für die milchwirthschaftliche Technik folgt aus obigen Beobachtungen, dass die Milch in möglichst frischem Zustande zu verkäsen ist.

Herter.

Ueber das Methämoglobin von L. Saarbach (*Pflügers Archiv* 28, 382—388). Verfasser (vergl. *diese Berichte* XV, 383) vertheidigt die Jäderholm'sche Auffassung des Methämoglobin als eines Peroxyhämoglobin (l. c. XIV, 2288) gegen Hoppe-Seyler (l. c. XV, 538). Nach ihm kann bei allmählicher Reduktion von Methämoglobin durch Schwefelammonium das Oxyhämoglobin-Spectrum beobachtet werden, ebenso bei allmählicher Oxydation von Hämoglobin zu Methämoglobin durch Kaliumchlorat. Abbildung benutzter Apparate im Original.

Herter.

Ueber eine eigenthümliche, reducirende Substanz im Harn bei innerem Gebrauch von Terpentin von H. J. Vetlesen (*Pflüger's Archiv* 28, 478—486). Bei nicht zu lange fortgesetzter Einnahme von 30 Tropfen Terpentinöl pro die enthielt der Harn von Patienten eine Wismuthoxyd und Kupferoxyd (unter Abscheidung von Oxydul) reducirende Substanz, 0.76—0.35 pCt. Traubenzucker entsprechend, durch Hefe langsam und unvollständig (unter Bildung von Alkohol?) vergärend, optisch inaktiv, durch verdünnte Salzsäure selbst bei niedriger Temperatur zerstörbar.

Herter.

Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn durch Gährung von Antweiler und P. Breidenbend (*Pflüger's Archiv* 28, 179—196). Verfasser geben eine Modifikation der Roberts'schen Methode (*Edinburgh med. jl.* October 1861), welche früher von Smoler (*Arch. f. wissenschaft. Heilkunde* 1864, p. 256) und Manasseïn (*Centralbl. med. Wissensch.* 1872, p. 551) geprüft wurde und auf der Differenz des specifischen Gewichtes vor und nach der Gährung beruht. Zur Beschleunigung der Gährung dient hohe Temperatur und Zusatz von Nährsalzen, zur Erleichterung der Filtration die Erzeugung eines Niederschlages von Bleichromat. 100 ccm Harn werden mit 10 g ausgewaschener Hefe, 2 g Kaliumnatriumtartrat und 2 g Kaliumphosphat 2—3 Stunden bei 30—34° gähren lassen, dann mit 10 ccm Kaliumchromat und 10 ccm einer äquivalenten Bleiacetatlösung versetzt, filtrirt und das specifische Gewicht des Filtrates (B), sowie dasjenige des unvermischten Harns (A) mittelst Pyknometer oder Urometer bestimmt. Der Procentgehalt des Harns an Zucker ist $= (A + D - B) \times 263$. D, der Werth, um welchen das specifische Gewicht des Harns durch die obigen Zusätze vermehrt wird, wurde zu 0.0178 festgestellt. Zum Beispiel Harn vom specifischen Gewicht 1.0405 und einem Zuckergehalt von 6.32 pCt. (nach Knapp), wog nach der Gährung 1.0345, woraus sich 6.26 pCt Zucker berechnet. Man kann die Filtration sowie den Zusatz von Kaliumchromat und Bleiacetat umgehen, wenn man nach Absatz des grössten Theiles der Hefe die darüber stehende ausgegohrene Flüssigkeit decantirt und das specifische Gewicht derselben B' bestimmt. Der Zuckergehalt berechnet sich dann $= (A + D' - B') \times 218$. $D' = 0.022$. Die Resultate fallen ungefähr so genau aus wie nach obigem Verfahren. Bei einem Urometer mit sicherer Ablesung von 0.0005 scheint die untere Grenze für obige Methode bei einem Zuckergehalt von 0.109 pCt. zu liegen. — Verfasser theilen auch Bestimmungen des Zuckergehaltes durch Dosirung des gebildeten Alkohols mittelst des Geisler'schen Vaporimeters mit. Es wurde dazu entweder direkt der mit obigen Zusätzen gegohrene Harn (nach Anfüllung der Kohlensäure mit Liebig'scher Barytmischung und Filtration) oder das Destillat benutzt, und 92 g Alkohol = 180 g Zucker gerechnet.

Herter.

Einige Bemerkungen über Protoplasma von O. Loew und Th. Bokorny (*Pflüger's Archiv* 28, 94, 97). Vertheidigung der HHrn. Verfasser gegen eine Kritik ihrer Schrift »Die chemische Ursache des Lebens von E. Baumann (*Deutsche Literaturzeitung* 1882, No. 16). Vergl. diese Berichte XIV, 2508, 2589.

Herter.

Ueber Sauerstoffausscheidung von Pflanzenzellen im Mikrospektrum von Th. W. Engelmann (*Pflüger's Archiv* 27, 485—490). Verfasser setzte seine Untersuchungen (diese Berichte XIV, 2591) fort,

unter Anwendung eines von Carl Zeiss angefertigten, im Original beschriebenen Mikrospektralapparates. Es wurde an grünen, gelben und blaugrünen Zellen im Gaslicht und im Sonnenlicht experimentirt. Das Maximum der Wirkung kommt nach Engelmann dem rothen Licht (zwischen B und C) zu, nach Pfeffer (*Pflanzenphysiologie* I, 1881, 211). Draper und Sachs dagegen dem gelben; letztere experimentirten aber an makroskopischen Objekten, und das rothe Licht wird nach Engelmann von den oberflächlichsten Chlorophyllschichten derselben zu stark absorhirt, um auf die innere Hauptmasse derselben noch kräftig einwirken zu können.

Herter.

Ein neuer Hilfsapparat zur Spektralanalyse von Hugo Schulz (*Pflüger's Archiv* 28, 197—199). Verfasser beschreibt ein zerlegbares Doppelkästchen mit parallelen Glaswandungen, welches zwei verschiedene Flüssigkeiten übereinander aufnimmt und zur Vergleichung ihrer Absorptionserscheinungen dient.

Herter.

Analytische Chemie.

Maassanalytische Bestimmung und Trennung der Metalle von A. E. Haswell (*Repert. d. analyt. Chem.* 1882, 243—250). Verfasser hat es unternommen, an der Hand des Werkes von E. Fleischer: »die Titrimethode als selbständige, quantitative Analyse« die Maassanalyse der am häufigsten vorkommenden Metalle und deren maassanalytische Trennung nach dem heutigen Stande der analytischen Chemie zu prüfen und, wo es von Vortheil erschien, ältere Methoden sowohl der Trennung, wie der Bestimmung durch neue bewährtere zu ersetzen.

Zu diesem Zwecke werden in 4 Tabellen die Trennungen und maassanalytischen Bestimmungen folgender Gruppen von Metallen angeführt:

Tabelle I.

Metalle der Gruppe V: Cadmium, Wismuth, Kupfer, Silber, Blei.

Tabelle II.

Metalle der Gruppe VI: Arsen, Zinn, Antimon nebst Quecksilber (Edelmetalle, Gold und Platin werden nicht angeführt).

Tabelle III.

Metalle der Gruppen II, III und IV: Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Zink, Uran, Nickel, Kobalt, alkalische Erden.

Tabelle IV.

Modification der Bestimmung des Mangans, Zinks, der Alkalierden und Alkalien bei Abwesenheit von Kobalt und Nickel. — Baryum wird stets in einer besonderen Partie bestimmt.

Proskauer.

Trennung des Baryums von Strontium und Calcium durch neutrales, chromsaures Kali von Mescheszski (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 399). Der Verfasser findet mit Rücksicht auf die Schwerlöslichkeit des chromsauren Strontiums, die Löslichkeit des chromsauren Baryums in heissem Wasser (1:23000) und Essigsäure und die Eigenschaft desselben, fremde Salze mit niederzureissen, die Methode nur zur qualitativen, nicht zur quantitativen Trennung der drei Metalle geeignet.

Will.

Ueber den veränderlichen Titerwerth der Uranlösung von A. E. Haswell (*Repert. d. analyt. Chem.* 1882, 251). K. Brookmann (vgl. *diese Berichte* XIV, 2301) hat auf den veränderlichen Titerwerth des Uranacetats innerhalb der Verbrauchsgrenze von 20 bis 40 ccm dieser Lösung aufmerksam gemacht; in der citirten Abhandlung ergänzt Verfasser diese Titerwerthe für den Verbrauch von 1—20 ccm des Titors. Es zeigt sich dabei, dass bei einem Verbräuche von 1.2 ccm des Urantiters 1 ccm desselben 0.004167 g P_2O_5 entspricht, während bei dem Verbräuche von 20 ccm 1 ccm davon gleich ist 0.005 g P_2O_5 .

Proskauer.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxyduls in salzsaurer Lösung mittelst übermangansauren Kalis und zur Frage der chemischen Induktion überhaupt von F. Kessler (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 381). Die von Cl. Zimmermann über den rektificirenden Einfluss des Mangansulfats beim Titriren von salzsaurer Eisenoxydullösung durch übermangansaures Kali mitgetheilten Erfahrungen sind schon früher (*Pogg. Annal.* 119, 225—226) vom Verfasser beschrieben worden. Derselbe erklärte die früher mitgetheilten Thatsachen daraus, dass in Flüssigkeiten zusammen gelöste, gegenseitig indifferenten Stoffe unter einander aktiv werden können durch andere, in derselben Flüssigkeit vor sich gehende chemische Umsetzungen, was er mit dem Ausdruck »chemische Induktion« bezeichnete. Er beschreibt noch eine Reihe analoger Processe.

Will.

Die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode von C. Stünkel, Th. Wetzke und P. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 353). Nach einer Reihe von im Original mitgetheilten Versuchen hat sich das folgende Verfahren als das empfehlenswerthe erwiesen.

20 beziehungsweise 25 ccm kieselsäurefreier Phosphatlösung, in welchen 0.1—0.2 g P_2O_5 enthalten seien, werden in ein Becherglas gebracht und mit soviel concentrirter Ammonnitratlösung und soviel

Molybdänlösung versetzt, dass die Gesamtflüssigkeit 15 pCt. Ammonnitrat enthalte und auf 0.1 g P_2O_5 nicht unter 50 ccm Molybdänlösung vorhanden seien. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbad auf 80—90° C. erhitzt, etwa 1 Stunde zur Seite gestellt, filtrirt und mit verdünnter Ammonnitratlösung ausgewaschen. Der Niederschlag wird mit 2½procentiger Ammoniakflüssigkeit in ein Becherglas gespült, durch Umrühren gelöst und mit der Ammoniakflüssigkeit auf etwa 75 ccm aufgefüllt. Auf 0.1 g P_2O_5 werden dann 10 ccm Magnesiainmixtur unter beständigem Umrühren eingetropfelt, der Niederschlag nach zwei Stunden abfiltrirt, mit 2procentigem Ammoniak gewaschen und nach dem Trocknen 10 Minuten über der Bunsenflamme, dann noch 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die Concentration der Lösungen ist folgende:

Molybdänlösung: 150 g molybdänsaures Ammon mit Wasser zu 1 L gelöst und in 1 L Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewichte gegossen.

Concentrirte Ammonnitratlösung: 750 g Ammonnitrat mit Wasser zu 1 L gelöst.

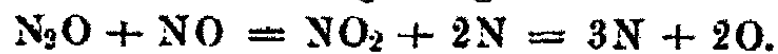
Verdünnte Ammonnitratlösung: 100 g Ammonnitrat mit Wasser zu 1 L gelöst.

Magnesiainmixtur: 55 g krystallinisches Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium in 1 L 2½procentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

WIII

Zersetzung des Stickstoffoxyduls und eines Gemenges von Stickstoffoxydul mit Stickoxyd in der Glühhitze von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 374). Stickoxydul wird vollständig zersetzt, wenn es bei Ausschluss von Luft über ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und kohlensaurem Natron geleitet wird, so dass die Menge desselben sowohl aus dem Volumen des dabei gebildeten Stickstoffs, als auch aus der Menge des zu chromsaurem Natron oxydirten Chromoxyds berechnet werden kann, indem 1 Volum Stickoxydul 1 Volum Stickgas liefert und 1 ccm desselben 2.286 mg Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Durch die Glühhitze allein (d. h. wenn das Gas über glühenden Bimsstein geleitet wurde) wurden nur 28.2 pCt. des Stickoxyduls zersetzt. Da Stickoxyd allein bei Anschluss von Luft durch ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und kohlensaurem Natron nicht verändert wird, so war es interessant, ein Gemenge von Stickoxydul und Stickoxyd in dieser Hinsicht zu prüfen.

Der Versuch ergab, dass dann das Stickoxydul und ein ihm gleiches Volum Stickoxyd allen Sauerstoff an das Chromoxyd abgibt und nur ein etwaiger Ueberschuss des Stickoxyds die Mischung unverändert passirt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Dieselbe findet nicht statt, wenn das Gasgemenge nur über glühenden Bimsstein geleitet wird.

Darnach lässt sich das Stickoxydul auch in einem Gemenge mit Luft oder Sauerstoff bestimmen, wenn man das Gas über Quecksilber auffängt, einige Tropfen Kalilauge und soviel reines Stickoxyd hineinbringt, dass nach Absorption der gelben Dämpfe noch ein Ueberschuss davon bleibt. Wird das Gas dann langsam durch eine mit Chromoxyd und Natriumcarbonat erfüllte, zum Glühen erhitzte Röhre geleitet, aus welcher die Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, so giebt sowohl das Stickoxydul, als auch ein demselben gleiches Volum Stickoxyd allen Sauerstoff ab, während der Ueberschuss des Stickoxyds unverändert entweicht.

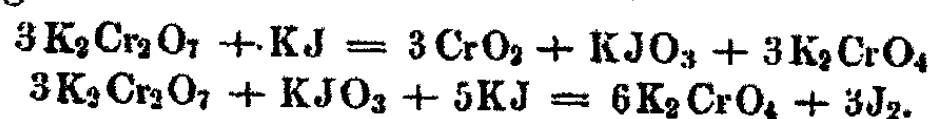
WIII.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase von O. Knoblauch (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 335) Die von Valentin angegebene Methode, deren Prinzip auf der Verbrennung des Leuchtgases mittelst Platinschwamm in einer Platinröhre bei Ueberschuss von Luft und Aufsaugen der gebildeten Schwefelsäure in festem, kohlensaurem Kali besteht, wird in der Hinsicht abgeändert, dass die Verbrennung in einer mit wenig Platinasbest beschickten Glasröhre vollzogen wird und die Schwefelsäure in einer ganz verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat absorbiert wird.

Die eingehend mitgetheilte Beschreibung des Verfahrens und die Abbildung des Apparates müssen im Original nachgesehen werden.

WIII.

Ueber die Einwirkung des doppelt chromsauren Kalis auf Jodkalium und die Alkalität des einfach chromsauren Kalis von M. Richter (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 368). Die Ausscheidung von Jod bei der Einwirkung von Jodkalium auf Kaliumbichromat ist nicht wie E. Donath glaubt, einem Gehalt des letzteren an freier Chromsäure zuzuschreiben. Die Einwirkung geschieht gemäss folgender Gleichung:



Während Donath auf Grund der Jodausscheidung etwaige freie Chromsäure in Bichromatlösungen nachweisen zu können glaubte, kann man dieselbe Reaktion vielmehr benutzen, um in Monochromaten Bichromate zu erkennen.

Die Reaktionsfähigkeit wird erhöht, wenn gleichzeitig mit dem Jodkalium jodsaures Kali zugefügt wird.

0.1 mg Bichromat mit Jodkalium und jodsaurem Kali gelöst und mit CS₂ geschüttelt gaben nach wenigen Augenblicken erkennbare Reaktion. Bei längerem Stehen sind noch geringere Mengen nach-

weisbar. Der Verfasser tritt der Ansicht von Mohr entgegen, wonach das Bichromat als das neutrale Salz aufzufassen sei. Das Auftreten von Ammoniak bei der Destillation von Chlorammonium mit Kaliummonochromat hat seinen Grund in der Dissociation des chromsauren Ammoniaks. Mit Phenolphthaleinpapier lassen sich keine basischen Eigenschaften des Kaliumbichromats nachweisen. viii.

Eine Methode, das Pikrotoxin aus seiner Lösung als unlösliches Salz auszuscheiden, sowie über eine quantitative Bestimmung des ersteren (Vorläufige Mittheilung) von R. Palm (*Repert. f. analyt. Chem.* 1882, 265—267). Aus einer Lösung von Pikrotoxin wird dasselbe durch ammoniakalisches, basisches Bleiacetat vollständig gefällt; durch Zersetzen des in Wasser suspendirten Bleiniederschlags mittels Schwefelwasserstoffs. Auswaschen des Bleisulfids mit ammoniakhaltigem Wasser, bis dasselbe nicht mehr bitter schmeckt, erhält man eine Lösung des Pikrotoxins, aus welcher dasselbe nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt erhalten werden kann. — Will man eine Lösung von Pikrotoxin in Ammoniak nach äquivalenten Verhältnissen (Ammonpikrotoxin) darstellen, so braucht man nur obigen Bleiniederschlag mit Ammonsulfat gelinde zu erwärmen. — Gelingen es, eine Verbindung mit Pikrotoxin zu constanter Zusammensetzung ausfindig zu machen, so wäre die quantitative Bestimmung desselben ermöglicht; immerhin ist das oben erwähnte Verhalten zu basischem Bleiacetat behufs seiner Ausscheidung aus Bier und Leichentheilen von nicht unwesentlicher Bedeutung. Proskauer.

Bemerkungen zu dem Aufsatz des Hrn. Kiesling: »Bestimmung des Nicotins im Tabak« von G. Dragendorff (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 21, 383: siehe auch diese Berichte XV, 1771).

Ueber den in der Praxis zulässigen Entflammungspunkt des Petroleums von L. Liebermann (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 21, 329). Bei einer Reihe der gebräuchlichsten Petroleumlampen wurde bestimmt, in welcher Weise durch die Lampenflamme das in dem Oelbehälter befindliche Petroleum erwärmt wird. Unter Berücksichtigung der hierbei erhaltenen Zahlen und der Maximaltemperaturen der verschiedensten europäischen Gegenden erklärt der Verfasser ein Petroleum, dessen Entflammungspunkt über 60° C. liegt, für in Europa überall verwendbar. viii.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum von L. Liebermann (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 21, 321). Der Verfasser beschreibt einen Apparat zur Bestimmung des Entflammungspunktes, der sich von den seither zu diesem Zweck construirten durch Einfachheit und leichte Handhabung auszeichnet. Die Resultate, welche mittels desselben erhalten werden,

sind nach den mitgetheilten Versuchen unabhängig von der Form und Grösse des Apparats und der Petroleummenge, und unabhängig vom Zündmittel, namentlich auch von der Entfernung desselben vom Petroleum. Nur der elektrische Funke mit geringer Wirkungszone giebt zu hohe Resultate. — Der Apparat besteht am zweckmässigsten in einem 1.5—2 cm weiten, ungefähr 10 cm hohen, dickeren Röhrentheil, welcher sich nach unten verjüngt und in ein dünneres Röhrenstück von etwa 25 cm Länge übergeht, welches eine oder auch zwei angeblasene Kugeln und einen festen, mit einer durch den Finger verschliessbaren Oeffnung versehenen Kautschuckballon trägt (siehe die Zeichnung im Original). — Der Apparat wird mit Petroleum bis zu einer gewissen Grenze gefüllt und nach Einführung eines Thermometers langsam in einem Luft- oder Wasserbad erwärmt. Von Grad zu Grad wird durch Zusammendrücken des Kautschuckballons Luft durch das Petroleum getrieben und vor die Oeffnung ein brennendes Streichholz gehalten. Ein fortwährendes Durchblasen von Luft ist nicht zu empfehlen. Der Entflammungspunkt wird dabei zu hoch gefunden, weil die Ansammlung einer beträchtlicheren, zum Zustandekommen einer Explosion nöthigen Dampfmenge verhindert wird.

WILL.

Zur Bestimmung des Schmelzpunkts der Fette von Kratschmer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 21, 399). In einem Capillarrohr wird auf die zu prüfende Substanz ein Quecksilbertröpfchen gebracht und dann das Röhrchen oben zugeschmolzen. In dem Augenblick, wo der Körper schmilzt, sinkt der Quecksilbertropfen. Der Versuch kann mit derselben Probe beliebig oft wiederholt werden.

WILL.

Zur Butterprüfung von J. Munier (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 21, 394). Der Verfasser hat ein Jahr lang jeden Monat reine Buttersorten auf ihren Gehalt von flüchtigen Fettsäuren geprüft und gefunden, dass von Februar bis August eine merkliche Steigerung desselben, dann wieder eine stetige Abnahme stattfindet. Die niedrigsten Zahlen bleiben beträchtlich hinter der von Reichert und Anderen festgestellten Grenze (12.4—14 cem $\frac{1}{10}$ Normalalkali für gute Butter) zurück. — Um keinen zu grossen Spielraum für die Fälschung zu lassen, müsste man hiernach für die verschiedenen Monate auch verschiedene Grenzen ansetzen.

WILL.

Einwirkung von Wein auf Kaolin von R. Kayser (*Repert. d. analyt. Chem.* 1882, 242—243). Aus den Versuchen des Verfassers geht hervor, dass es nicht mehr statthaft sein kann, aus einem Thonerdegehalt von 0.3—0.4 g per Liter auf stattgefundenen Alaunzusatz zum Wein zu schliessen, besonders da noch zu berücksichtigen ist, dass das Schönen mit Thon nicht selten wiederholt an demselben

Weine vorgenommen wird. Das Lösungsvermögen des Weines der als Thon vorhandenen Thonerde gegenüber ist wesentlich durch den Gehalt an Säuren, sowie durch die Temperatur bedingt. Proskauer

Eine Methode zur Analyse des Senfs von A. R. Leeds und E. Everhardt (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 21, 389). Hassal hat in seinem Buche »Ueber die Verfälschung der Nahrungsmittel, London 1876« eine Methode zur Analyse des Senfs angegeben, deren Resultate indess zum Theil auf Berechnungen mit nicht genügenden Grundlagen beruhen. Die Verfasser haben folgende Methode ausgearbeitet: Feuchtigkeit und Asche werden wie gewöhnlich bestimmt. Das Oel wird mit Aether, dann das rhodanwasserstoffsäure Sinapin und das myronsaure Kali mit Alkohol extrahirt, wobei das Myrosin mit der Cellulose ungelöst zurückbleibt. Nach dem Abdampfen des alkoholischen Auszugs wird bei 100° getrocknet und gewogen. Hierauf wird nach dem Glühen des Rückstandes aus dem zurückbleibenden, schwefelsauren Kali das myronsaure Kali berechnet und das rhodanwasserstoffsäure Sinapin aus der Differenz gefunden. Aus dem Rückstand des alkoholischen Auszugs wird mit einer 1/2procentigen Sodalösung das Myrosin ausgezogen, der Rückstand auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach abermaliger Wägung das Ganze geglüht und die Asche in Abzug gebracht. Die Lösung des Myrosins wird annähernd mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, 50 ccm von Ritthausen's Kupfervitriollösung zugesetzt, dann genau mit verdünnter Natronlauge neutralisirt und der grüne Niederschlag, die Kupferverbindung des Myrosins, bei 110° getrocknet, gewogen und die Asche desselben bestimmt. Das Gesamtgewicht des Niederschlags nach Abzug der Asche ist gleich dem vorhandenen Myrosin.

Nach dieser Methode lieferte ein von Thurber und Co. in New-York dargestelltes, braunes Senfmehl folgende Zahlen:

Feuchtigkeit	6.9	
Myronsaures Kali	0.61	
Rhodanwasserstoffsäures Sinapin	11.19	
Myrosin	28.70	
Oel	29.21	
Cellulose (aus der Differenz)	19.55	
Asche	3.84	wmt.

505. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Vereinigte chemische Fabriken, Actiengesellschaft in Leopoldshall. Verfahren zur Darstellung von Calciumoxychlorid, zur Reinigung von Kalk und zur Anwendung des Calciumoxychlorids für Gewinnung von Magnesiumhydroxyd aus Chlormagnesiumlösung. (D. P. 20277 vom 25. Februar 1882.) Gebrannter Kalk wird in Chlorealciumlösung gelöscht. Es bildet sich ein Kalkbrei, der besonders auch die an Thon und Eisen reichen Kalktheilchen enthält. In der Lösung dagegen ist neben Chlorealcium auch Calciumoxychlorid ($3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$) enthalten. Der Brei wird mit frischer Chlorealciumlösung einem Schlümmproceß unterworfen; die Lösung, welche vorher wiederholt zum Löschen von Kalk dienen kann, wird in entsprechender Menge mit den Chlormagnesiumlaugen aus der Chlorkaliumfabrikation versetzt. Der freiwerdende Kalk fällt das in diesen vorhandene Eisenoxyd, das Chlorealcium die Schwefelsäure als Gyps. Die so gereinigte Chlormagnesiumlösung wird mit dem Haupttheil der Lösung von Calciumoxychlorid vermischt; es scheidet sich dann Magnesiumhydroxyd aus. Man kann auch vorher das Calciumoxychlorid auskrystallisiren lassen. Die Magnesia ist von Eisen und Thonerde völlig frei.

P. Spence und J. M. Spence in Manchester. Fabrikation von Alaun. (Engl. P. 5650 vom 24. December 1881.) Der Erfinder sucht Natronalaun in krystallisirtem und möglichst reinem Zustande darzustellen. Eine möglichst neutrale und eisenfreie Lösung von Thonerdesulfat wird mit der entsprechenden Menge Natriumsulfat versetzt. Die Lösung wird durch Wasserzusatz auf 50°Tw. (1.25 Volumgewicht) beim Siedepunkt gebracht. Beim Abkühlen setzt sich nur wenig Alaun ab. Die Lösung wird bis zu 110°Tw. (1.55 Volumgewicht) eingedampft. Diese Lösung wird in kalte Alaunlösung von der vorigen Concentration laufen gelassen, bis bei beständigem Umrühren die Temperatur von etwa 17° erreicht ist. Dann bildet sich nicht ein dichtes Magma, sondern eine gute Krystallisation. Die Mutterlauge wird wieder mit der heissen, dichten Lösung versetzt, bis 17° Temperatur erreicht wird. Da die Menge der Mutterlauge immer zunimmt, so wird von Zeit zu Zeit ein Theil davon entfernt und wegen ihres Thonerdesulfats zur Darstellung von Kalialaun benutzt.

T. H. Copley in Dunstable. Fabrikation von mineralischen weissen Stoffen. (Engl. P. 5155 vom 25. November 1881.) Eine Lösung von Magnesiumsulfat wird mit Kalkmilch gefällt. Der Niederschlag von Magnesia und Calciumsulfat soll in der Papierfabrikation und zum Beschweren von Textilstoffen dienen. Für die Papier-

industrie soll sich ferner besonders das aus Magnesiumsulfat mittelst Chlorecalcium gefüllte Calciumsulfat eignen. Die Lösung von Chlormagnesium wird mit Kalk gefällt, nachdem vorher 10 pCt. Aluminiumchlorid zugesetzt sind. Der Niederschlag soll besonders geeignet sein, um die Schimmelbildung auf Webstoffen zu verhindern.

J. Morris in Uddingston. Verfahren zur Fabrikation von Aluminium. (Engl. P. 1058 vom 4. März 1882.) Der Erfinder glaubt Aluminium dadurch erhalten zu können, dass ein inniges Gemisch von Thonerde und Kohle in einer Retorte geglüht wird, während Kohlensäuregas hindurchgeleitet wird. Das durch Einwirkung der Kohle auf dasselbe entstehende Kohlenoxyd soll die Thonerde zu Aluminium reduciren.

P. de Villiers in St. Leonard's-on-Sea. Herstellung von Legierungen und Metallüberzügen. (Engl. P. vom 31. December 1881.) Die Erfindung bezieht sich besonders auf das Versilbern von Gegenständen aus Stahl oder Eisen. Nachdem dieselben successive mit Kalilauge und Schwefelsäure behandelt, gewaschen und getrocknet worden sind, werden sie in folgende Lösung getaucht. Eine Lösung von etwa 300 g Weinsäure in 45 l Wasser wird mit einer Lösung von 60 g Zinnchlorid im 20fachen Gewicht Wasser und mit etwa der Hälfte Chlorsilber, in Natriumthiosulfat gelöst, versetzt und gekocht. Die Lösung wird heiss angewendet. In ähnlicher Weise kann Eisen mit anderen Metallen oder Bronze überzogen werden.

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos. (D. P. 20255 vom 24. März 1882.) Die Erfinder gehen vom Monobenzylidenaceton aus, welches nach Schmidt und Claisen aus Benzaldehyd und Aceton durch sehr verdünnte Natronlauge erhalten wird.¹⁾ Dasselbe wird mit der fünffachen Menge Schwefelsäure zusammengerieben und mit der berechneten Menge Salpetersäure von 1.46 Vol.gewicht langsam nitrirt. Die durch Wasser abgeschiedenen Nitroverbindungen werden in der 1½fachen Menge Alkohol gelöst. Es scheidet sich zuerst die Paranitroverbindung ab. Aus der Mutterlauge gewinnt man die Orthonitroverbindung. Diese giebt mit alkoholischer Natronlauge in der Kälte eine Substanz, die mit Aether extrahirt werden kann und welche beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung, besser durch Zusatz von Alkali, in reichlicher Menge Indigblau liefert.

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung des bei der Vanillinbereitung nach D. P. 18016 als Nebenprodukt sich bildenden Metaoxybenzaldehyds und Metamethoxybenzaldehyds.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2472.

(D. P. 20116 vom 26. Februar 1882.) Bei der Nitrirung des Metaoxybenzaldehyds entstehen neben der Paranitroverbindung, die zum Vanillin führt (vgl. S. 1098), auch Orthonitrometaoxybenzaldehyde. Letztere, sowie die entsprechenden Methoxylverbindungen, können zur Darstellung von Farbstoffen dienen. Das Nitrirungsprodukt des Metaoxybenzaldehyds wird in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten auf 50–60° scheiden sich gelbe Blättchen von α -Orthonitrometaoxybenzaldehyd (Schmp. 128°) aus; bei weiterer Abkühlung ein Gemisch des bei 161° schmelzenden in langen Nadeln krystallisirenden isomeren β -Orthonitrometaoxybenzaldehyds mit der Paranitroverbindung (Schmp. 138°). Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser kann man beide Verbindungen von einander trennen.

Beim Nitriren des Metamethoxybenzaldehyds entstehen drei isomere Mononitrokörper. Aus Chloroform oder Benzol erhält man durch fraktionirte Krystallisation α -Orthonitrometamethoxybenzaldehyd (grosse Prismen vom Schmp. 107°), die β -Orthonitroverbindung (Nadeln vom Schmp. 82–83°) und die Paranitroverbindung (Nadelgruppen vom Schmp. 98°).

C. Scheibler in Berlin. Verfahren zur Scheidung der Rübensäfte und anderer zuckerhaltigen Flüssigkeiten mit den Saccharaten des Strontiums in fester oder gelöster Form. (Zusatz zu No. 15385 vom 24. Juli 1880; vgl. Bd. XIV, S. 2436, D. P. 19899 vom 12. Januar 1882.) Die Scheidung wird in der Weise, wie bisher mit Kalk, mit Strontian bewirkt, wobei so reine Säfte resultiren, dass eine Knochenkohlefiltration entbehrlich ist. In analoger Weise werden Strontiumsaccharate zur Scheidung benutzt, und zwar sowohl das in der Siedehitze ausgeschiedene Saccharat, wie auch die aus diesem bei Abkühlung entstandene und von auskrystallisirtem Strontiumhydroxyd getrennte Lösung. Zur Saturation verwendet man Kohlensäure und verfährt hierbei nach dem beim Kalk bekannten Verfahren. Der Scheideschlamm kann zunächst trocken destillirt werden, oder er wird direkt an sich oder mit organischen Zusätzen, wie Sägemehl, Kohlenruss und Theer, in Ziegel geformt und gebrannt. Aus den gebrannten Ziegeln wird Aetzstrontian angelangt. Der unlösliche Rückstand wird mit Alkalien oder Ammoniak, oder diese enthaltenden Rohprodukten gekocht, um die Phosphate und Silicate von Strontium in lösliche Alkaliverbindung und unlösliches Strontiumcarbonat zu verwandeln. Dieses wird ausgewaschen und mit organischen Beimengungen in Ziegelform gebrannt, wobei es Aetzstrontian giebt. Man kann die Scheidung mit Strontian, bezw. den Strontiumsaccharaten, der Scheidung mit Kalk als Nachscheidung folgen lassen, wobei man einerseits einen als Dünger werthvollen Kalkscheideschlamm, dann aber einen von Phosphorsäure und Kieselsäure freien und daher leicht zu verarbeitenden Strontianscheideschlamm erhält.

Pierre Emile Martin in Sireuil, Charente. Herstellung von Flusseisenlegierungen. (D. P. 18303 vom 1. Juni 1881.) Patentirt ist die Herstellung von Wolfram-, Chrom-, Titan-, Kobalt- oder Nickelschwamm durch Reduktion der betreffenden Erze in geschlossenen Gefäßen mittelst Kohle, Kohlenwasserstoffen, Ammoniak u. s. w. bei Hellrothglut in Verbindung mit der darauf folgenden Verschmelzung des so hergestellten Schwammes mit manganhaltigem Roheisen zu Legierungen. Die so erhaltenen Ferrokohlenmetalle dienen als Zuschlag beim Siemens-Martin-Process.

E. Hareke in Königsutter bei Braunschweig. Verfahren der Mineralgerbung mit Eisenoxyd- und Thonerdesalzen, Carbonsäure und Colophonium. (D. P. 19633 vom 7. December 1881.) Legt man in eine Harzlösung, welche aus einem Hartharz, besonders Colophonium, mittelst Steinkohlenkreosots oder Carbonsäure und Aetzkali oder Natronlösung in Wasser hergestellt ist, eine enthaarte, rohe Haut bis zur Sättigung und lässt darauf das Bad eines Thonerdesalzes, endlich ein solches von Eisenchlorid oder Eisenoxydsalz folgen, so bekommt man nach dem Trocknen Sohlleder. Hatte man vorher die Haut gekalkt, so erhält man durch dasselbe Verfahren Oberleder. Soll dasselbe mehr weich und weniger wasserdicht ausfallen, so lässt man die Harzlösung beziehungsweise den Harzzusatz fort. Hat man Eisenchlorid zur Gerbung oder Kalkmilch zur Herstellung der Farbe verwendet, so entfernt man das überschüssige Chlor oder den gebildeten Gyps durch ein Bad von unterschwefligsaurem Natron und zieht das neu gebildete Salz durch Wasser aus.

M. E. Cohn und Wollheim in Berlin und Wüstegiersdorf (Schlesien). Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder aus Lederfasern, welche aus Lederabfällen gewonnen sind, und thierischen Sehnen. (D. P. 19616 vom 29. November 1881.) Die Lederabfälle werden gewaschen und in ein Bad mit etwas Aetznatron oder Aetzkali gebracht. Nach dem Aufschwellen setzt man dem Bade doppeltkohlensaures Natron hinzu, um einer Gallertbildung des Leders vorzubeugen. Die Masse wird unter Schlagen gewaschen, im Zerreißwolf zerrissen, hierauf mit Wasser angerührt, sorgfältig mit Salzsäure neutralisirt und mit Wasser vollständig ausgewaschen.

Andererseits werden getrocknete thierische Sehnen geklopft, auf einem Krempel zu einem wollähnlichen Stoffe zerrissen, kurze Zeit in ein Salzsäurebad gebracht und stark gepresst, wodurch die Sehnenwolle in einen leimähnlichen Zustand übergeht. Von der so vorbereiteten Sehnenwolle setzt man 5 bis 10 pCt. den Lederabfällen hinzu und verarbeitet das Ganze auf der Papiermaschine zu Tafeln. Auf dem Laugsiebe werden beide Seiten der Tafeln mit einer Mischung

aus gleichen Theilen einer concentrirten Alaun- und Kochsalzlösung besprengt, wodurch die Sehnenwolle wieder die faserige Textur annimmt und dabei die Lederfasern verkittet. Das Fabrikat wird auf einer Seite mit einer verdünnten Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff bestrichen, worauf diese Seite durch Nürben ein lederähnliches Ansehen erhält.

W. Hasenöhrle und G. Steingraber in Wien. Neuerungen in dem Verfahren zum Schutz der Silberschicht von Spiegeln. (D. P. 19584 vom 14. Januar 1882.) Die in bekannter Weise hervorgebrachte Silberschicht wird zunächst mit einem Gemenge von Zinkstaub und fein vertheiltem Kupfer bedeckt und in eine Metalllösung gebracht. Dann wird der Spiegel in dasjenige Metallbad gebracht, in welchem er auf galvanischem Wege mit der eigentlich schützenden Metallschicht bedeckt wird. Hierbei wird die negative Elektrode über dem Spiegel oder dieser unter der Elektrode hin- und herbewegt. Ist ein genügend starker Metallniederschlag erzeugt, so wird derselbe eventuell noch mit einem Anstrich versehen.

Société anonyme des Produits chimiques de Sud-Ouest in Paris. Neuerungen in der Behandlung von Abfuhrstoffen. (D. P. 19776 vom 30. November 1881.) Die Abfuhrstoffe werden zunächst mit einer Lösung von Zinksulfat (durch Lösen von Zinkspänen in Schwefelsäure und Neutralisation mit Potasche erhalten) versetzt, in solcher Menge, dass die Masse entschwefelt, das Ammoniumcarbonat aber noch nicht zersetzt wird. Die festen Massen scheiden sich ab und die Flüssigkeit kann decantirt werden. Der Rückstand wird wiederum mit Zinksulfatlösung durchrührt. Nach abermaliger Decantation werden die festen Massen in einer Filterpresse ausgepresst. Diese ist so eingerichtet, dass nach dem Druck ein Aspirator eine saugende Wirkung hervorbringen kann. Die Flüssigkeiten werden dann auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet.

Nächste Sitzung: Montag, 27. November 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 27. November 1882.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Ernst Noack, Tübingen;
Prof. Max Gröger, Brünn;
Adrien Fauconnier, Paris;
Walther Link, }
Bernhard Kühn, } Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

C. Winkelmann,
Fr. Stieber,
H. v. d. Lippe,
O. Wittich,
Ph. Schneider,
G. Heuseling,
G. Strumper,
C. Theis,
J. Brandt,
A. Gotendorf,
V. Walter,
E. Wack,

Claus' Laborat., Freiburg i./B. (durch
Ad. Claus und C. Willgerodt);

Wilhelm Müller, Assist. a. d. Kgl. Forst-Akademie, Hann.
Münden (durch A. Mitscherlich und C. Schwedes);

Maurice J. Lazarus,
Henro Van Loo,
Rudolf Geigy,
William Welsh,
Carl Kornauth,
Gustave Bellenot,
William Benson,
Arthur Smithells B. Sc.,
Julius Cohen,
Karl Bernhart,
Charles A. Wittmack,

Laboratorium d. Akademie d.
Wissenschaften in München
(durch O. Fischer und H.
v. Pechmann);

Christian Schiffer, } Chem. Universitäts-Laboratorium,
 stud. chem., } Strassburg i./E.,
 Ernst Noack, stud. } (durch S. Levy und A. Beer);
 chem., }
 Richard Claus, } Höchst a./M. (durch E. Besthorn
 G. Topf, } und Ad. Spiegel);
 Dr. Theodor Wassmann, Mainkur bei Frankfurt a./M.
 (durch A. Pagenstecher und C. Mensching);
 E. H. Keiser, Johns Hopkins University, Baltimore,
 Md. (durch Ira Remsen und H. N. Morse);
 Martin Freund, stud. phil., Berlin, Univers.-Laboratorium
 (durch Ferd. Tiemann und W. H. Max Müller).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

135. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, par W. A. van Dorp etc. Tome I, No. 6. Leide. (Von d. Redaction.)
137. Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Agricultur-Chemie. Begründet von R. Hoffmann. Herausg. von A. Hilger. Neue Folge. IV. Jahrg. 1881. Berlin 1882.
395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 3 Lfrg. Breslau. (Verf.)
455. Merling, A. Die elektrische Beleuchtung in systematischer Behandlung. Braunschweig 1882. (Vom Verleger.)
26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Band IV, Liefg. 4. Braunschweig. (Vom Herausgeber.)
1385. Baumann, E. Ueber den von O. Loew und Th. Bokorny erbrachten Nachweis von der chemischen Ursache des Lebens. Bonn 1882. Sep.-Abdr. (Verf.)
1386. Gleichmann, Ludwig. Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Phosphine. Inaug.-Diss. (Tübingen) Erlangen 1882. (Verf.)
1387. Hahn, Ferdinand. Haftpflicht und Unfallversicherung. Leipzig 1882. (Vom Verband deutscher Müller.)
1388. Spica, Pietro. Sopra un metacimene e sopra un nuovo isomero del timol. — Sul cimene dalla canfora e sul secondo solfoacido del paracimene. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

506. Carl Langer und Victor Meyer: Neue Untersuchungen über Chlor und Brom; vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 15. November.)

Die Untersuchungen der letzten Jahre, welche an die von C. und V. Meyer¹⁾ im Jahre 1879 aufgefundenene Dissociation der Halogene anknüpfen, haben bisher nur für das Jod zu einem abschliessenden Ergebnisse geführt.

Nachdem Crafts und F. Meier²⁾ gezeigt haben, dass die von V. Meyer³⁾ erreichte Herabdrückung der Joddichte von 8.8 auf 5.8, d. i. auf $\frac{2}{3}$ des normalen Werthes, nicht die endliche Dissociationsgrenze bezeichnet, indem sie bis zum Werthe 5.1 gelangten; nachdem es V. Meyer⁴⁾ unmittelbar darauf gelang, die Dichteverringering bis auf den Werth 4.5, also die Hälfte der theoretischen Dichte (berechnet 4.4) zu bringen; und nachdem endlich Crafts und Meier⁵⁾ gefunden haben, dass dieser Werth bei weiterer Steigerung der Temperatur und Verringerung des Druckes nicht mehr verändert wird, — kann es als festgestellt angesehen werden, dass die Ursache jener Dichteabnahme in einer, nach der Gleichung:

$$J_2 = J_1 + J_1$$

verlaufenden, langsam fortschreitenden Dissociation des Jodmoleküls besteht.

Für die beiden anderen Halogene ist ein solcher Beweis noch nicht erbracht; vielmehr lässt sich aus den vorliegenden Beobachtungen bisher nur folgern, dass die Moleküle des Broms und Chlors in der Glühhitze ebenfalls dissociirt werden, dass aber die Dissociation erst bei viel höherer Temperatur beginnt, als beim Jod, und dass sie bei Temperaturen, die bei diesem bereits zur Halbierung führen, erheblich weniger weit fortgeschritten ist. Die geringsten Dichten, welche in einwurfsfreien Versuchen bei der höchsten Temperatur des Perrot'schen Ofens erreicht wurden, sind für Chlor: 2.05 statt der normalen Dichte von 2.45⁶⁾, während für Brom⁷⁾ (als freies Element angewandt) sichere Zahlen bisher noch nicht vorliegen.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1426.

²⁾ Diese Berichte XIII, 351.

³⁾ Diese Berichte XIII, 394.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 1010.

⁵⁾ Compt. rend. 92, 39; diese Berichte XIV, 356.

⁶⁾ V. Meyer, diese Berichte XIII, 1721.

⁷⁾ Derselbe, diese Berichte XIII, 405.

Wir haben nun eine neue Versuchsreihe begonnen, welche darüber Aufschluss geben soll, ob unter günstigeren Bedingungen auch die Dichten des Chlors und Broms bis auf die Hälfte reducirt werden können, und um zu sehen, ob mit einer solchen, eventuell zu erreichenden Dichte die Grenze der Verringerung erzielt sei.

Bei diesen Versuchen haben wir den bisher eingeschlagenen und bei den Untersuchungen über das Jod mit Erfolg benutzten Weg, die Anwendung des V. und C. Meyer'schen Gasverdrängungsverfahrens, verlassen. Wir haben ferner auf die Anwendung des früher benutzten Platinchlorürs und Platinbromids verzichtet und ausschliesslich mit freiem, auf die gewöhnliche Weise dargestellten und sorgfältig gereinigten Chlor und Brom gearbeitet.

Da es sich gezeigt hatte, dass mit den bis jetzt angewandten Temperaturen nur ein relativ geringer Dissociationsgrad zu erreichen sei, während andererseits diese Temperaturen die höchsten sind, welche das Porzellan von Bayeux ohne allzu bedenkliche Erweichung erträgt, so war es bei Fortsetzung der Versuche in der angedeuteten Richtung vorgeschrieben, entweder das Material für Herstellung der Gefässe zu wechseln, oder ein anderes Mittel zur Steigerung der Dissociation zu wählen. Wir entschieden uns für das letztere; denn als neues Gefässmaterial hätte kaum etwas anderes als Platin in Betracht kommen können, welches uns, da es an den kälter bleibenden Theilen des Apparates angegriffen worden wäre, nicht geeignet erschien.

Das Mittel, welches wir, statt Steigerung der Temperatur, zur Erleichterung des Eintritts der Dissociation anwandten, ist das für diesen Zweck schon mehrfach benutzte: Verdünnung des erhitzten Dampfes mit einem indifferenten Gase.

Dass wir uns hiervon einen nennenswerthen Erfolg zu versprechen haben würden, dafür schienen uns vor allen andern die schönen Versuche von Horstmann¹⁾ über die Essigsäure zu sprechen. Dieser Forscher hat bekanntlich gefunden, dass der Dampf der Essigsäure, welcher, für sich allein untersucht, erst bei 250° die normale Dichte zeigt, bereits bei Zimmertemperatur ein mit der Theorie genau übereinstimmendes Volumgewicht hat, wenn man ihn mit einem sehr grossen Ueberschuss von Luft verdünnt.

Nimmt man an, dass die Verringerung der abnormen Dichte des Essigsäuredampfes auf den normalen Werth ihre Ursache in einer Dissociation der, im noch nicht völlig vergasten Dampfe enthaltenen Moleculargruppen hat, so folgt aus Horstmanns Beobachtungen, dass man (um einen etwas derben Ausdruck zu gebrauchen) bei Disso-

¹⁾ Diese Berichte III, 78.

ciationsversuchen eine Ersparniss in der Erhitzung von wenigstens 230° C. machen kann, wenn man das Mittel der Verdünnung zu Hilfe nimmt. Da wir nun unseren Porzellengefässen irgend welche Höhererhitzung, geschweige denn eine solche um mehrere hundert Grade, unmöglich zumuthen konnten, so begnügten wir uns bei unseren neuen Versuchen vorläufig mit den bisher angewandten Temperaturen, wandten aber dafür das Mittel der Verdünnung mit einem fremden Gase an.

Im Uebrigen war das benutzte Verfahren im Wesentlichen dasjenige, welches der Eine von uns¹⁾ als Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes permanenter Gase beschrieben, und später in Gemeinschaft mit H. Goldschmidt²⁾ für Temperaturen bis 1200° ausgearbeitet hat. Ein horizontales Rohr, das auf beiden Seiten in Capillarröhren ausmündet, wird auf die Versuchstemperatur gebracht und mit dem zu untersuchenden Gase, in unserem Falle Chlor oder Brom, das mit einem grossen Ueberschusse von Luft oder Stickstoff vermischt worden, gefüllt. Nachdem das Gasgemisch die Versuchstemperatur angenommen, wird es mittelst reiner, luftfreier³⁾ Kohlensäure, welche durch die eine der capillaren Mündungen eingeleitet wird, aus dem Rohr verdrängt und zwar so, dass es zunächst in einen Jodkaliumlösung enthaltenden Absorptionsapparat, und aus diesem in ein mit Alkalilauge gefülltes Gasmessrohr gelangt. Das Halogen (Chlor resp. Brom) bleibt im Jodkaliumapparat und wird durch Titriren bestimmt; im Gasmessrohr wird die Menge des verdünnenden Gases (Luft oder Stickstoff) ermittelt, nachdem die Lauge durch destillirtes Wasser ersetzt ist. Unmittelbar vor und nach dem Versuch wird die gleiche Operation, aber unter Anwendung von reiner Luft (ohne Halogen) ausgeführt, und die im Rohr enthaltene Luftmenge ebenso über Alkalilauge gesammelt und über Wasser gemessen. Die völlige Uebereinstimmung der vor und nach dem Versuche gefundenen Luftmengen beweist, dass während des Versuchs keine Temperaturänderung stattgefunden hat. Die so gefundenen Luftmengen geben, verglichen mit dem Inhalt des Rohres bei Zimmertemperatur, zugleich die Versuchstemperatur, die übrigens für die Gasdichtebestimmung nicht bekannt zu sein braucht.

Aus den genannten Bestimmungen ergibt sich ohne weiteres die gesuchte Dichte. Man kennt das Volumen reiner Luft, welche der

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XIII, 2019.

²⁾ V. Meyer und H. Goldschmidt, diese Berichte XV, 137 und 1161.

³⁾ Die Herstellung fast ganz luftfreier Kohlensäure, die sich bekanntlich aus Marmor und Salzsäure sowie Magnesit nicht erhalten lässt, ist uns durch Anwendung eines Apparates, in welchem das Gas aus ausgekochter Soda-lösung und Salzsäure entwickelt wird, gelungen.

Apparat bei der Versuchstemperatur fasst; man kennt ferner das Luftvolumen, welches er bei der gleichen Temperatur mit halogenhaltiger Luft gefüllt, einschliesst. Die Differenz beider Volume giebt das Volumen des Halogens. Da nun das Gewicht des letzteren durch Titriren ermittelt ist, so sind die zur Dichtebestimmung erforderlichen Daten gegeben; denn als Temperatur wird (wie beim Luftverdrängungsverfahren) die Zimmertemperatur, als Druck der um die herrschende Tension des Wasserdampfes verringerte Barometerstand in Rechnung gebracht, während die Versuchstemperatur selbst nicht in Betracht kommt.

Dieses Verfahren, für niedere Temperaturen und indifferente Gase äusserst einfach und leicht ausführbar, gestaltet sich immerhin schwieriger, wenn es sich um so aggressive Körper wie Chlor und Brom handelt und besonders wenn bei Roth- und Gelbglühhitze gearbeitet wird. Wir haben indessen die sich entgegenstellenden Hindernisse, wenn auch erst nach zahlreichen Versuchen, so ziemlich überwunden. Es versteht sich von selbst, dass die Berührung der Gase mit anderen als aus Glas und Porcellan bestehenden Theilen des Apparates ausgeschlossen ward, sowie, dass nur äusserst reines Chlor und Bromgas, welches unmittelbar vor dem Eintritte in das Versuchsrohr successive durch Wasser, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid strich, zur Verwendung kam. Das Brom, das aufs sorgfältigste gereinigt war, wurde vor der Verwendung schliesslich in einem mit eingeschliffenem Geissler'schen Thermometer versehenen und in den Kühler eingeschliffenen Fraktionirkölbchen destillirt und von völlig constantem Siedepunkt gefunden. Das Chlor ward aus Kaliumbichromat und Salzsäure entwickelt und in einem ausschliesslich aus Glas gefertigten Gasometer mit dem verdünnenden Gase gemischt. Von grösster Wichtigkeit für uns aber war, dass wir durch die Porzellanfabrik Gosse in Bayeux die erforderlichen Porzellampparate in trefflicher Ausführung und durch Hrn. Franz Müller (vormals Dr. Geissler) in Bonn Glashühne erhielten, welche ohne jedes Schmiermittel schliessen, und die wir vor dem Gebrauche einer successiven Waschung mit rauchender Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Aether unterwarfen, ohne dass dadurch ihr dichter Schluss nachgelassen hätte. — Die ausführliche Beschreibung des Verfahrens wie aller Einzelheiten für eine spätere Abhandlung vorbehaltend, geben wir heut nur kurz einige der erhaltenden Resultate.

Wir arbeiteten bei den Temperaturen

14° (Zimmertemperatur)

100° (Wasserdampf)

circa 900° (Fletcher'scher Ofen ohne Gebläse)

circa 1200° (Derselbe mit Gebläse).

Wir wollen indessen heut nur einige, theils bei niederen Temperaturen, theils mit unverdünntem Chlor erhaltene Resultate mittheilen. Obwohl wir auch bei den höheren Hitzegraden schon zahlreiche Versuche bei wechselnder Verdünnung durchgeführt haben, bedürfen doch die Resultate derselben vor der Veröffentlichung noch öfterer Controle. Da aber wegen der Schwierigkeiten, die die Versuche bieten, die Arbeit nur langsam fortschreitet, hielten wir eine wenigstens vorläufige Mittheilung über den Gegenstand für gestattet.

Es seien zunächst einige Versuche über das Chlor mitgetheilt, welche wir nur anstellten, um uns über die Brauchbarkeit des Verfahrens und des Apparates zu orientiren. Wir fanden die Dichte des unverdünnten Chlors bei 100° $= 2.50$

desselben, verdünnt mit dem 5fachen Vo-

lumen Luft $= 2.51$

desselben, verdünnt mit dem 15fachen

Volumen Luft $= 2.46$

ferner die Dichte des unverdünnten Chlors

bei 900° $= 2.49 \ 2.46 \ 2.41 \ 2.46$

und desselben bei 1200° $= 2.41 \ 2.42 \ 2.45 \ 2.47 \ 2.44.$

Alle diese Zahlen stimmen mit dem normalen Werthe von Cl_2 , 2.45 gut überein.

Von Interesse sind noch einige Versuche über die Dichte des Broms bei niederer Temperatur und starker Verdünnung. Das Brom, welches bei 63° C. siedet, zeigt, wie Hans Jahn¹⁾ nachgewiesen hat, bei Temperaturen, die nicht sehr hoch über seinem Siedepunkte liegen, eine viel grössere Dichte als die berechnete, und erst gegen 230° , also 170° über seiner Kochtemperatur, sinkt seine Dichte auf den normalen Werth von Br_2 herab. Hans Jahn arbeitete mit unverdünntem Brom. Wenn nun unsere Voraussetzung, dass die Verdünnung die Dissociation der Halogenmoleküle beschleunigen werde, richtig war, so durften wir erwarten, mit stark verdünntem Brom schon bei niederer Temperatur den normalen Werth der Bromdichte zu finden. Dies hat sich völlig bestätigt. Das Brom, mit seinem 10fachen Volumen Luft verdünnt, zeigt schon bei Zimmertemperatur, also ca. 50° unterhalb seines Siedepunktes, genau die für Br_2 berechnete Dampfdichte.

Dies zeigen die folgenden Bestimmungen:

Brom bei 13.5° ; Verdünnung:

10.5 Theile Luft auf 1 Theil Bromdampf. Dichte $= 5.51$.

¹⁾ Sitzungsberichte d. K. Akademie zu Wien, Märzheft 1882. Diese Berichte XV, 1238.

Brom bei 13.5°; Verdünnung:

10.1 Theile Luft auf 1 Theil Bromdampf. Dichte = 5.54.

Brom bei 14°; Verdünnung:

10.1 Theile Luft auf 1 Theil Bromdampf. Dichte = 5.45.

Brom bei 14°; Verdünnung:

10.3 Theile Luft auf 1 Theil Bromdampf. Dichte = 5.46.

Diese 4 übereinstimmenden Resultate stimmen mit dem für Br₂ berechneten Werthe 5.52 sehr befriedigend überein.

Wir hoffen bald über die Fortsetzung dieser Versuche bei starker Verdünnung und hohen Temperaturen zu berichten.

Noch eine auf das Chlor bezügliche Bemerkung möge schliesslich hier Platz finden.

Schon im Jahre 1880 ist durch übereinstimmende Versuche von Craft's¹⁾, sowie V. Meyer und Züblin²⁾ gezeigt worden, dass das in der gewöhnlichen Art bereitete Chlorgas bis zu 1200° keine oder höchstens eine sehr geringe Verringerung seiner Dichte erkennen lässt, während nach V. Meyer das in Form von Platinchlorür angewandte Halogen nur bis zur Temperatur der Hellrothgluth die für Cl₂ berechnete Dichte 2.45 besitzt, bei höher gesteigerter Temperatur aber kleinere Werthe ergibt, welche bei ca. 1400° bis auf 2.05 herabsinken. Diese schwer verständliche Thatsache, welche seiner Zeit zu der Hypothese Anlass gab, dass das nascirende Chlor sich leichter dissociire, als das fertig angewandte Element, erklärt sich, wie wir glauben, in viel einfacherer Weise durch die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen. Das fertig angewandte Chlor wurde in den Versuchen von V. Meyer und Züblin so in den Apparat geleitet, dass es demselben ganz erfüllte, somit unverdünnt zur Untersuchung kam, und deshalb die normale Dichte zeigte. Das Platinchlorür aber wurde in den erhitzten, mit Luft gefüllten Apparat, gemäss den nothwendigen Bedingungen des Luftverdrängungsverfahrens, nur in solcher Menge gebracht, dass das daraus entwickelte Chlor das Gefäss bis zu einem Drittel oder höchstens zur Hälfte erfüllte, und somit reichlich Luft vorfand, mit welcher es sich vermischte; die Verdünnung veranlasste die beobachtete Dissociation. Diese Erklärung giebt zugleich Aufschluss darüber, warum Hr. Craft's, der ja ebenfalls nach dem Luftverdrängungsverfahren, aber mittelst freien, in den Apparat eingeleiteten Chlorgases, arbeitete, nur eine sehr kleine Dichteverringerung des Chlors (um etwa 3 pCt.) bei ca. 1200° beobachtete. Er leitete 10 ccm Chlorgas langsam auf den Boden eines

¹⁾ Compt. rend. 90, 184.

²⁾ Diese Berichte XIII, 399.

glühenden luftgefüllten und vertikal stehenden Porzellancyllinders von 100 ccm Inhalt; das Chlor verdrängte die Luft aus dem unteren Theile des Apparates, welche, in die Höhe geschoben, sich nur wenig mit dem Chlor vermengte, letzteres wurde daher nur an der Grenzschicht verdünnt, und demgemäss war die Dissociation eine geringe. Ganz anders beim Hineinwerfen des mit Platinchlorür gefüllten Eimerchens in den glühenden Cylinder. Augenblicklich und mit äusserster Heftigkeit entwickelt sich das Chlor und wird in die Luftmasse des Apparates geschleudert, mit der es sich so natürlich in viel höherem Maasse vermischt. Die Verdünnung des Chlors ist also bei Anwendung von Platinchlorür eine viel beträchtlichere, und demgemäss auch die Zahl der dissociirten Moleküle, deren Maass die beobachtete Dichteverringering ist, eine grössere, als bei Anwendung des frei eingeleiteten Chlorgases.

Zürich, November 1882.

507. Victor Meyer: Bemerkung über Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 15. November.)

Im Folgenden erlaube ich mir einige kurze Bemerkungen über die Ausführung von Dampfdichtebestimmungen im chemischen Laboratorium, zu welchen ich mich im rein sachlichen Interesse gedrängt fühle, und deren öffentliche Aussprache mir in Rücksicht auf meine mehrjährige Beschäftigung mit dem Gegenstande gestattet sein möge.

Das Verfahren der Dampfdichtebestimmung durch Luftverdrängung, welches ich gemeinschaftlich mit Carl Meyer im Jahre 1878 mitgetheilt habe, hat sich seither rasch bei den Chemikern eingebürgert, und eine viel grössere Verbreitung erlangt, als ich bei der Veröffentlichung desselben erwartet und beabsichtigt hatte. Aus dem Studium der chemischen Tagesliteratur habe ich den Eindruck empfangen, dass es bei hohen wie niederen Temperaturen und bei Substanzen aller Kategorien angewandt wird; Beilstein's Handbuch der organischen Chemie¹⁾ sagt von demselben (S. 16) dass es »fast alle andern Verfahren in den Laboratorien verdrängt habe«, und noch weiter geht V. v. Richter, welcher in der kürzlich erschienenen dritten Auflage seiner »Chemie der Kohlenstoffverbindungen«²⁾ beim Kapitel »Dampfdichtebestimmung« überhaupt nur dieses Verfahren beschreibt, während er von den älteren Methoden sagt (S. 16), dieselben werden

¹⁾ Leipzig, bei Leopold Voss, 1880.

²⁾ Bonn, bei Max Cohen und Sohn, 1882.

gegenwärtig im chemischen Laboratorium seltener angewandt, da sie durch die Verdrängungsmethode fast völlig ersetzt seien.

So erfreulich es nun auch für mich ist, mein Verfahren bei den Fachgenossen in Anwendung zu wissen, so möchte ich doch dem, wie mir scheint, zu weit gehenden Gebrauche desselben gegenüber auf die Ueberschrift verweisen, unter welcher ich es veröffentlichte, und die es als ein Verfahren bezeichnete zur Bestimmung der Dampfdichte oberhalb 410° siedender Körper, sowie solcher Substanzen, welche Quecksilber oder Wood'sches Metall angreifen ¹⁾. Dass es auch für andere Substanzen anwendbar ist, versteht sich zwar von selbst, allein nur für jene beiden Klassen von Körpern fehlte es an einem bequemen Verfahren, da die andern Methoden bei ihnen nicht anwendbar sind oder ungenau werden, und deshalb schlug ich das meinige nur für jene, nicht aber für alle anderen Körper vor. Denn ich glaube, dass für die verschiedenen Substanzen stets dasjenige Verfahren den Vorzug verdient, welches bei genügender Einfachheit die grössere Schärfe der Resultate gewährt. Und wenn nun auch das Luftverdrängungsverfahren Zahlen von befriedigender Genauigkeit liefert, ja unter gewissen Bedingungen das einzig brauchbare ist, so wird doch kein mit demselben Vertrauter behaupten, dass es jene, ich möchte sagen, fast absolute Fehlerlosigkeit besitzt, welche bei niedrigeren Temperaturen dem Dumas'schen, dem Gay-Lussac'- und Hofmann'schen Verfahren, sowie den beiden früher von mir beschriebenen, auf der Verdrängung von Wood'schem Metall ²⁾ und von Quecksilber ³⁾ beruhenden Methoden zukommt.

Freilich, wenn man die nach den verschiedenen Methoden ausgeführten, im Laufe der letzten Jahre publicirten Dampfdichtebestimmungen neuer Substanzen betrachtet, so wird man im Durchschnitt bei den nach dem Luftverdrängungsverfahren erhaltenen Zahlen keine grössere Abweichung von der Theorie finden, als bei solchen, die nach anderen Methoden gewonnen sind. Allein ein solcher Durchschnitt hat für die Frage keine Beweiskraft. Bei neuen Substanzen kann die vielleicht noch nicht absolute Reinheit, eine noch ungenügende Bekanntschaft mit den Eigenheiten der Substanz, Unzulänglichkeit der disponibelen Materialmenge und ähnliches, auch bei Anwendung der anderen Methoden die Genauigkeit beeinträchtigen. Zum Vergleich können nur mit bekannten, absolut reinen Substanzen vorgenommene Normalbestimmungen dienen, so z. B. die von mir veröffentlichten Bestimmungen der Naphtalindichte, welche bei meinem Quecksilberverdrängungsverfahren den Werth 4.41, beim Luftverdrängungsverfahren

¹⁾ Diese Berichte XI, 2253.

²⁾ Diese Berichte IX, 1216.

³⁾ Diese Berichte X, 2068.

die Zahl 4.52 ergaben, während die Theorie 4.43 verlangt. Die Abweichung von der Theorie ist hier bei der Quecksilberverdrängung fast verschwindend, bei der Luftverdrängung 0.09 und ähnlich wird, bei normal verlaufenden Bestimmungen des Molekulargewichtes durch Luftverdrängung, die Dichte stets ein wenig zu gross gefunden werden¹⁾. Sind nun auch diese Fehler nur klein, so sollten sie doch, wie ich glaube, thunlichst vermieden werden, d. h. es sollte das Luftverdrängungsverfahren eben nur da angewendet werden, wo die anderen Methoden nicht oder nur schwer benutzt werden können; also bei sehr hohen Temperaturen und bei Substanzen, die Metalle angreifen. Dass ihm auch in dieser Beschränkung noch ein weites Feld der Wirksamkeit bleibt, beweisen die zahlreichen Dampfdichtebestimmungen schwer flüchtiger, organischer Substanzen bei Rothglühhitze, welche nach demselben in den letzten Jahren von den verschiedenen Chemikern ausgeführt worden sind, so wie die Untersuchungen über die Dissociation des Jods, über die Dampfdichten der Metallchloride, des Schwefelphosphors u. s. w. zur Genüge.

Van dieser Ansicht geleitet, lasse ich in meinem Laboratorium das Luftverdrängungsverfahren (abgesehen von den zur Uebung vorgenommenen Versuchen) relativ selten anwenden; ich befolge vielmehr, wenn es sich bei Anlass von Originalarbeiten um Untersuchung der Substanzen auf ihre Dampfdichte handelt, die folgenden Regeln:

1. Für Körper, welche nicht höher sieden als ca. 260°, und welche eine Erhitzung bis auf ca. 30° über ihrem Siedepunkt ertragen, wird das von mir beschriebene Quecksilberverdrängungsverfahren angewandt, welches in Rücksicht auf die Genauigkeit der Resultate, die kleine Menge Quecksilber, die es erfordert (ca. 35 ccm) und die Einfachheit der Operation als bequem und für diesen Zweck am geeignetsten erscheint; natürlich vorausgesetzt, dass die Substanzen Quecksilber nicht angreifen. Als Erhitzungsmittel dienen Wasser, Xylol, Anilin, Aethyl- und Amylbenzoat, sowie Diphenylamin.

¹⁾ Pettersson und Ekstrand (diese Berichte XIII, 1185) haben vor einiger Zeit das Gegentheil behauptet: sie finden, dass die nach dem Luftverdrängungsverfahren bestimmten Dampfdichten kleiner ausfallen. Sie arbeiteten aber nicht unter den normalen Bedingungen der Molekulargewichtsbestimmung, sondern mit Dämpfen in der Nähe des Siedepunktes, also mit in Dissociation begriffenen Molekularaggregaten, bei welchen natürlich, in Folge der Verdünnung mit Luft, die Dissociation weiter fortgeschritten war, die Dichte also kleiner gefunden werden musste als bei Anwendung anderer Methoden, bei denen die Gase nicht mit Luft vermischt, sondern für sich allein untersucht werden.

2. Substanzen, welche bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt flüchtig sind oder eine Erhitzung über den Siedepunkt nicht ertragen, werden, falls sie nicht höher siedend, als 310° , und auf Quecksilber nicht einwirken, nach der ausgezeichneten Methode von Hofmann untersucht.

3. Für schwer flüchtige, auf Metalle nicht einwirkende Substanzen, die zwischen 260° und 420° siedend, wird das von mir beschriebene, auf der Verdrängung von Wood'scher Legierung beruhende Verfahren benutzt.

4. Zur Bestimmung der Dampfdichte noch höher siedender Körper, sowie aller Substanzen, die auf Metalle einwirken, dient das Luftverdrängungsverfahren.

5. In dem (äusserst seltenen) Falle, dass ein sehr schwer flüchtiger Körper nur bei vermindertem Drucke unzersetzt verdampft, wäre das von Habermann modificirte Dumas'sche Verfahren anzuwenden (Liebig's Annalen 187, 341).

Ich gestehe freilich, dass ich in Bezug auf die Durchführung dieser Regeln bei meinen Schülern zuweilen auf Schwierigkeiten stosse; die grössere Bequemlichkeit des Luftverdrängungsverfahrens macht sie häufig geneigt, dasselbe auch bei leicht flüchtigen, organischen Substanzen zu bevorzugen. Allein ich arbeite dem möglichst entgegen, und glaube, dass durch ein allgemeines Befolgen dieses Prinzips die Genauigkeit unserer Molekulargewichtszahlen nur gefördert werden könnte.

Zürich, November 1882.

508. Alois Janny: Ueber die Acetoxime.

(Eingegangen am 15. November.)

Anschliessend an die Mittheilungen, die Hr. Prof. V. Meyer und ich kürzlich über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aceton¹⁾ machten, lasse ich hiermit einige Notizen über den Verlauf dieser Reaktion in anderen Reihen folgen. Es ist mir gelungen, noch andere Ketone in stickstoffhaltige Körper überzuführen, und bisher ist mir bei keinem erwiesenermaassen ketonartigen Körper die betreffende Reaktion ausgeblieben.

Die Einwirkung des Hydroxylamins erfolgt glatt und quantitativ in der Kälte und in wässriger Lösung. Die entstehenden Körper haben wir mit dem Namen Acetoxime bezeichnet, und zwar wollen wir unter einem Acetoxim im Allgemeinen einen Körper verstehen, der die Gruppe $=\text{CNOH}$ beiderseitig an Kohlenstoff gebunden ent-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1324.

hält; die nähere Bezeichnung der verschiedenen Acetoxime ergibt sich von selbst aus den beiden Resten, die mit der Acetoximgruppe verbunden sind. (Ist nur eine Valenz des Kohlenstoffs mit Kohlenstoffvalenzen, die andere aber mit Wasserstoff gesättigt, so entstehen die Aldoxime, die Derivate der Aldehyde.) — Der einfachste Körper dieser Reihe, das schon beschriebene Acetoxim, müsste nach dieser Nomenclatur »Dimethylacetoxim« genannt werden, dagegen ziehe ich für dieses Glied die einfache Bezeichnung Acetoxim vor, wie ja auch seine Muttersubstanz, das Dimethylketon, schlechtweg Aceton genannt wird, das nächste Homologe wäre das Aethylmethylacetoxim, es folgen Methylpropyl-, Diäthylacetoxim u. s. w. Dass die Carboxylgruppe oder Derivate derselben nicht von Hydroxylamin angegriffen werden, ist bekannt und mit obiger Definition der Acetoxime in Uebereinstimmung.

1. Dimethylacetoxim, $\text{CH}_3\text{---C(NHO)---CH}_3$ (Acetoxim).

Die Darstellung und Beschreibung des Acetoxims siehe diese Berichte XV, 1324; ich erwähne recapitulirend, dass es ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher, bei $59\text{--}60^\circ\text{C}$. schmelzender und bei 134.8°C . (uncorr.) unzersetzt siedender Körper ist. Seine Bildung aus Aceton und Hydroxylamin erfolgt momentan, so dass das 24stündige Stehen der Mischung nicht erforderlich ist.

2. Aethylmethylacetoxim, $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CNHO---CH}_3$.

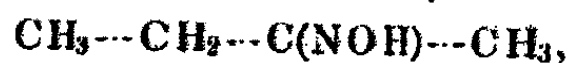
Aethylmethylketon wurde mit genau 1 Molekül Hydroxylamin in wässriger Lösung versetzt (die Hydroxylaminlösung durch Auflösen von salzsaurem Hydroxylamin und Vermischen mit Sodalösung im Ueberschuss bereitet) und 24 Stunden stehen gelassen. Durch Aether wird der Lösung eine neue, stickstoffhaltige Substanz entzogen, die beim Abdunsten des Aethers als farbloses Oel von eigenthümlichem Geruche zurückbleibt. Durch einmalige Destillation wird der Körper in chemisch reinem Zustande erhalten; sein Siedepunkt liegt bei $152\text{--}153^\circ\text{C}$. (corr.). In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt er nicht. Hier ist also das niedrigere Homologe, das Dimethylacetoxim, bei gewöhnlicher Temperatur fest, das substituirte dagegen flüssig, wie es nach der Anhäufung der Methylgruppen bei dem ersteren zu erwarten war.

Das specifische Gewicht des Aethylmethylacetoxims ist 0.9195 bei 24°C . (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur).

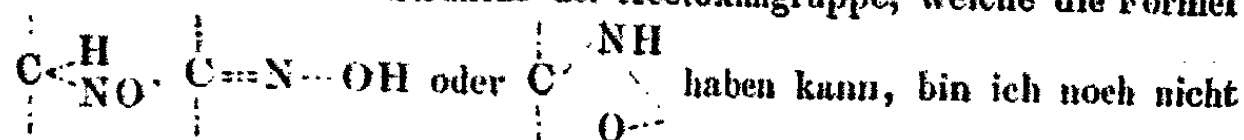
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$
C	54.72	55.17 pCt.
H	10.72	10.34 »
N	16.76	16.09 »

Die Substanz mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether und löst sich in etwa dem zehnfachen Volum Wasser (das niedrigere Homologe ist in Wasser äusserst leicht löslich). — Beim Versetzen mit concentrirter Natronlauge scheidet sich ein Natriumsalz als krystallinischer Niederschlag ab; beim Stehen mit rauchender Salzsäure oder schon beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Salzsäure liefert Aethylmethylacetoxim Hydroxylamin. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass wir es hier mit einem Körper von folgender Constitution zu thun haben:



nur über die nähere Struktur der Acetoximgruppe, welche die Formel



in der Lage, bestimmte Angaben zu machen. Da aber die Substanz leicht und unter Erwärmung mit Chloracetyl, Essigsäureanhydrid und Chlorbenzoyl reagirt, so verliert die Annahme einer Nitrosogruppe immerhin bedeutend an Wahrscheinlichkeit.

3. Methylpseudobutylacetoxim, $\text{CH}_3\text{---CNOH---C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{---CH}_3 \\ \text{---CH}_3 \end{array}$

Dieses Glied der Reihe entsteht, ganz entsprechend den einfacheren, durch Behandeln von Pinakolin (Methylpseudobutylketon) mit Hydroxylaminlösung; nur muss etwas Alkohol hinzugefügt werden, um das Keton in Lösung zu bringen. Nach 48 Stunden war zwar der Geruch des Pinakolins noch nicht verschwunden; als aber der Alkohol zum grössten Theile auf dem Wasserbade abdestillirt wurde, schied sich aus der Lösung beim Erkalten eine reichliche Menge eines prachtvoll krystallisirenden, stickstoffhaltigen Körpers ab. Aus 1.6 g Pinakolin wurden so 1.4 g der neuen Substanz erhalten, während die Theorie 1.8 verlangt hätte. Weitere kleine Mengen konnten durch Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether erhalten werden. Reinigen liessen sich die Krystalle, indem sie in kaltem Weingeist gelöst und filtrirt wurden; hierauf wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt; beim Erkalten krystallisirte die Verbindung in farblosen, feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt nach dem Filtriren, Absaugen und Trocknen 74—75° C. war. In Alkohol und Aether ist sie sehr löslich, ebenso in warmem Wasser, Petroläther, Holzgeist, Aceton, Benzol und Chloroform; in kaltem Wasser löst sie sich nur wenig. Mit Wasserdämpfen ist sie äusserst leicht flüchtig und verbreitet dabei einen scharfen, kampherartigen Geruch; ihr Geschmack ist kampherartig. Sie ist auch für sich unzersetzt flüchtig und setzt sich beim Sublimiren an den kälteren Theilen des Gefässes als prachtvoll krystallisirter Anflug ab.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO$
N	12.30	12.17 pCt.

Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung nicht, dagegen entsteht beim Kochen mit Säuren reichlich Hydroxylamin.

4. Methylphenylacetoxim, $CH_3---CNOH---C_6H_5$.

Dieser aus einem Radikal der fetten und einem der aromatischen Reihe combinirte Repräsentant der neuen Körperklasse wird durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetophenon erhalten.

3 g Acetophenon wurden unter Zusatz von Alkohol (um das Acetophenon zu lösen) mit Hydroxylaminlösung behandelt. Nach 24 Stunden wurde der Alkohol abdestillirt; beim Erkalten schied sich aus der Flüssigkeit ein stickstoffhaltiges Oel ab. Nachdem dieses abgehoben war, wurde zum Ueberflusse die wässerige Flüssigkeit noch mit Aether ausgeschüttelt, welcher eine weitere Menge des Oels lieferte. Das Rohprodukt wog 3.25 g, die Theorie verlangt 3.38 g, offenbar eine quantitative Umsetzung; der Verlust rührt daher, dass unvermeidlich kleine Mengen des Körpers an den Gefässen hängen bleiben. Bei längerem Stehen erstarrt das Oel in schönen, eisblumenähnlichen Bildungen. Zur Reinigung wird die Verbindung am besten aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten trübt sich die Lösung anfangs milchig, nach Verlauf von ca. einer Stunde aber krystallisiren farblose, seidenglänzende Nadelchen, die nach dem Absaugen und Trocknen den Schmelzpunkt 59° zeigen. Aus Alkohol lässt sich die Substanz weniger gut umkrystallisiren, da sie darin zu leicht löslich ist. Uebrigens darf man auch mit Wasser nicht zu lange kochen, denn die Substanz ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig; dabei verbreitet sie einen sehr angenehmen Geruch nach Acetophenon, während die Dämpfe zugleich heftig die Augen reizen. In reinem Zustande ist die Verbindung geruchlos; dagegen tritt beim Aufbewahren bald wieder der Geruch nach Acetophenon auf, was vielleicht auf spurweise Zersetzung zurückzuführen ist; sie besitzt einen süsslichen, brennenden Geschmack und ist destillirbar, aber unter ziemlich bedeutender Zersetzung.

Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	71.34	71.11 pCt.
H	7.35	6.67 »
N	10.48	10.37 »

In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Ligroin äusserst leicht löslich, krystallisirt das Methylphenylacetoxim nicht schön aus diesen Lösungsmitteln.

Der Körper löst sich ausserdem leicht in Säuren und Alkalien, ist demnach Säure und Base zugleich, wie alle Acetoxime. Die wässerige Lösung reagiert neutral.

5. Diphenylacetoxim, $C_6H_5---C(NO H)---C_6H_5$.

Benzophenon reagiert weniger leicht auf Hydroxylamin, als die bisher besprochenen Ketone. Zum Eintritte der Reaktion bedarf es längerer Zeit. Die Gewinnung des Diphenylacetoxims gelang mir regelmässig nur unter folgenden Bedingungen: Salzsäures Hydroxylamin wird in Wasser gelöst, mit überschüssiger Sodalösung versetzt, und eine alkoholische Lösung von Benzophenon nebst so viel Weingeist, dass eine klare Lösung entsteht, hinzugefügt. Die Flüssigkeit bleibt eine Woche sich selbst überlassen, dann wird im Wasserbade erhitzt, bis der Alkohol grösstentheils abdestilliert ist. Es hinterbleibt eine Flüssigkeit, die sich bald milchig trübt und beim vollständigen Erkalten grosse Krystalle oder auch ein Magma von feinen, seideglänzenden Nadelchen abscheidet. Umkrystallisiert wurde die Substanz aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol, der nach dem Filtriren durch Kochen wieder verjagt wurde. Die reine Verbindung schmilzt bei $139.5-140^\circ C.$, ist in Aether und Aceton sehr leicht löslich und krystallisiert daraus beim Verdunsten des Lösungsmittels, wie Acetoxim, in eisblumenähnlichen Bildungen. Weniger löslich ist das Diphenylacetoxim in Benzol, Chloroform und Petroläther; in kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
N	7.14	7.11 pCt.

Das Diphenylacetoxim löst sich in Alkalien und wird durch Salzsäure wieder ausgefällt; in concentrirter Salzsäure löslich, wird es daraus durch Wasser oder wenig Alkali wieder gefällt. Es spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure weniger leicht als seine Analoga in der Fettreihe; erst längeres Kochen mit Salzsäure bewirkt Zersetzung und Abspaltung von Hydroxylamin. Dagegen verändert sich die Verbindung, wenigstens wenn nicht ganz rein, von selbst bei langem Stehen in feuchtem sowie in trockenem Zustande; sowohl unter Wasser als über Chlorcalcium ist dann nach einigen Monaten vollkommene Zersetzung eingetreten.

Anschliessend an diese Versuche wurde noch Acetessigester mit Hydroxylamin behandelt. Der angesäuerten Lösung entzieht Aether eine stickstoffhaltige Substanz, die sauer reagiert und mit Salzsäure gekocht Hydroxylaminreaktion zeigt. Sie ist sehr beständig; ihre wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag, der in

Ammoniak wie in Salpetersäure leicht löslich ist. — Dass Hydroxylamin auch auf Aldehyde, wie z. B. Aldehyd und Chloral, einwirkt, haben V. Meyer und ich schon erwähnt.

Es bleibt mir noch übrig, über einige Versuche zu berichten, die negative Resultate ergaben; es wurden nämlich Glycerol und Aethylenoxyd mit Hydroxylamin behandelt. Es fand aber unter den gegebenen Verhältnissen keine Einwirkung statt. Damit also ein Sauerstoffatom durch Hydroxylamin angreifbar sei, scheint es nöthig zu sein, dass dasselbe mit beiden Valenzen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gekettet sei. — Dass auch Carboxylsauerstoff intact bleibt, ist bekannt: Kohlensäure oder kohlensaure Salze werden von Hydroxylamin nicht in stickstoffhaltige Körper übergeführt, auf organische Säuren wirkt es nicht ein; auch modificirtes Carboxyl, worin z. B. Hydroxyl durch Amid vertreten ist, bleibt intact; bei achttägigem Stehen von Harnstofflösung mit Hydroxylamin hatte keine Einwirkung stattgefunden, trotz dem reichlichen Ueberschuss von Harnstoff, der angewandt wurde, reducirt die Lösung nach- wie vorher ungeschwächt Fehling'sche Lösung.

Zu erwähnen sind noch einige Versuche, die ich mit Phenolen anstellte und wobei sich zeigte, dass weder Phenol noch Resorcin in wässriger Lösung irgendwie von Hydroxylamin angegriffen werden. Dagegen wird Chinon zu Hydrochinon (F. P. 164° C.) reducirt, ohne dass ein stickstoffhaltiger Körper entsteht.

Demnächst beabsichtige ich die höher molekularen Chinone: Naphtochinon, Anthrachinon und Phenanthrenchinon sowie Benzil mit Hydroxylamin zu behandeln; ich hoffe dadurch zur Entscheidung der Frage beizutragen, welche von diesen Körpern wirklich Chinone, und welche Doppelketone sind.

Zürich, Laborat. d. Prof. V. Meyer, Anfangs November 1882.

509. J. Petraczek: Ueber die Aldoxime.

(Eingegangen am 15. November.)

Wie Hr. Prof. V. Meyer gefunden hat, reagiren Aldehyde in verdünnter wässriger Lösung glatt mit Hydroxylamin unter Bildung flüchtiger stickstoffhaltiger Produkte. Ich habe die Untersuchung der entstehenden Körper übernommen, und möchte darüber heute die folgende vorläufige Mittheilung machen, welche lediglich den Umfang des Gebietes und die äussere Natur der entstehenden Produkte zu kennzeichnen bestimmt ist. Das eingehende Studium der neuen Substanzen möchte ich mir vorbehalten.

1. Aethylalldoxim, C_2H_5NO .

Eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wurde mit der äquivalenten Menge Soda versetzt und der gekühlten Mischung mit Wasser verdünnter Aethylaldehyd (etwas mehr als die Theorie erfordert) zugesetzt. Das Gemenge blieb 12 Stunden sich selbst überlassen, hierauf wurde mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich der Aether im Wasserbade verjagt. Nach dem Abtreiben des Aethers hinterblieb eine Flüssigkeit, die den constanten Siedepunkt $114-115^\circ C.$ zeigt. Die Analyse ergab, dass eine Verbindung C_2H_5NO vorlag.

	Berechnet für C_2H_5NO		Gefunden
C	40.68	40.96	41.00 pCt.
H	8.48	8.02	9.06 „
N	23.73	24.01	— „

Das Aethylalldoxim ist eine wasserhelle, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit von schwach aldehydartigem Geruch. Es reagiert mit Chloracetyl unter heftiger Salzsäureentwicklung und lebhafter Erhitzung; mit Natronlauge verbindet es sich ebenfalls unter Erwärmung.

Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Beim Kochen mit Säuren spaltet es reichlich Hydroxylamin ab, wahrscheinlich nach der Gleichung:

2. Propylalldoxim, C_3H_7NO .

Der zur Darstellung dieses Körpers verwendete Propylaldehyd wurde nach der Methode von Przybytek (Beilstein, Org. Chemie, p. 232) dargestellt. Der erhaltene Aldehyd wurde genau in der im vorigen Abschnitte angegebenen Weise behandelt.

Propylalldoxim ist eine dem Aldoxim sehr ähnliche Flüssigkeit, welche sich von dem niedern Homologen durch den höhern Siedepunkt, welcher bei $130-132^\circ C.$ liegt, sowie durch den Umstand unterscheidet, dass es in Wasser zwar löslich, damit aber nicht in allen Verhältnissen mischbar ist. Seine Analyse ergab:

	Berechnet für C_3H_7NO		Gefunden
C	49.32	49.51	49.51 pCt.
H	9.59	9.87	9.87 „
N	19.18	19.55	19.55 „

3. Isobutylalldoxim, C_4H_9NO .

Der Isobutylaldehyd wurde nach der Methode von Fossek (Monatshefte für Chemie, II. Jahrg.) aus Isobutylalkohol und Chromsäuremischung dargestellt. Da der Isobutylaldehyd in Wasser schwer

löslich ist, so wurde er in verdünntem Weingeist gelöst, sonst wurde in der Versuchsanordnung nichts geändert. Die bei dem Versuch erhaltene Flüssigkeit wurde durch Analyse als Isobutylalldoxim agnoscirt.

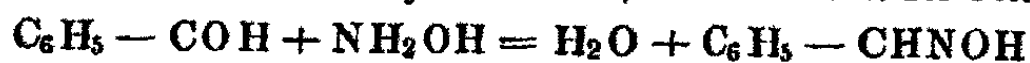
	Berechnet für C_4H_9NO	Gefunden
C	55.18	54.97 pCt.
H	10.34	10.90 »
N	16.09	16.61 »

Das Isobutylalldoxim ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, aber darin ziemlich lösliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei $139^\circ C.$ liegt.

4. Benzylalldoxim, C_7H_7NO .

Reines Bittermandelöl wurde in eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Soda eingetragen und soviel Alkohol zugefügt, dass eine klare Lösung entstand; um Oxydation des Bittermandelöls zu vermeiden, wurde das Gefäß mit Kohlensäure gefüllt. Um alles Bittermandelöl umzuwandeln, wurde das Hydroxylamin im Ueberschuss angewandt. Nach 24 Stunden wurde mit Aether ausgeschüttelt, dieser abgedampft und das rückständige Oel im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das so erhaltene Benzylalldoxim, welches nach der Gleichung:



entsteht, siedet unter theilweiser Zersetzung oberhalb $200^\circ C.$ Kleine Mengen lassen sich sogar ganz unzersetzt überdestilliren; unterwirft man dagegen mehrere Gramme der Destillation, so bemerkt man Bräunung, Entwicklung von Ammoniak und zugleich Abscheidung von Krystallen, die durch Abpressen leicht rein erhalten werden. Diese Krystalle sind entweder das absolut reine Benzylalldoxim oder eine isomere Modification desselben, die in der Hitze entsteht. Das nicht destillierte Produkt ist ein in Wasser untersinkendes Oel. Das Oel und die Krystalle gaben bei der Analyse

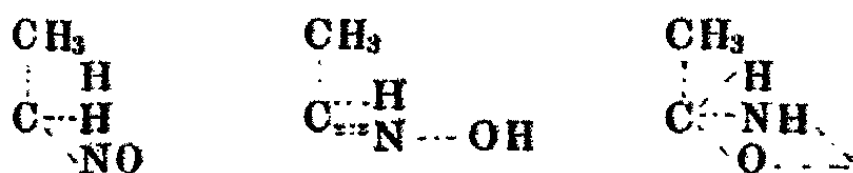
	Berechnet für C_7H_7NO	Gefunden
		Oel Krystalle
N	11.57	11.96 11.51

Auch sonst verhielten sie sich gleich, indem beide im Amylbenzoatdampf (255°) lebhaft kochen, dagegen im Anilindampf noch nicht sieden. In Kalilauge lösen sie sich leicht, um durch Säuren wieder gefällt zu werden.

Festes Benzylalldoxim bildet weisse, Benzoësäure-ähnliche Krystalle, welche in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei $161.5^\circ C.$ schmelzen. Beim längeren Kochen mit Salzsäure wird es unter Bildung von Hydroxylamin zersetzt. Abweichend vom Verhalten der aromatischen Ketone, welche nach Janny sich viel

langsamer mit Hydroxylamin verbinden als die der Fettreihe, zeigt das Bittermandelöl in seinem Verhalten gegen Hydroxylamin keinerlei Verschiedenheit von den Aldehyden der Essigsäure-Reihe.

Was die Constitution der Aldoxime, speziell des Aethylalldoxims anbelangt, so sind die drei Formeln



möglich, doch kann im Augenblicke zwischen ihnen kein Entscheid getroffen werden; immerhin macht der Umstand, dass die Verbindung mit Chloracetyl lebhaft reagiert, die erste Formel weniger wahrscheinlich. Ich hoffe, eine Entscheidung durch das Studium dieser Verbindungen erreichen zu können; auch beabsichtige ich, das noch fehlende erste Glied der Reihe, das Methylalldoxim CH_3NO , darzustellen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

510. F. P. Treadwell und B. Westenberger: Zur Kenntniss der Nitrosoketone.

(Eingegangen am 15. November.)

In Fortsetzung der Versuche über die »Ketone«, mit welchen der Eine von uns sich beschäftigt, haben wir einige neue Beobachtungen über die Muttersubstanzen jener Basen, die Nitrosoacetone, gemacht, welche wir kurz mittheilen möchten.

I. Eine neue Bildungsweise der Acetoximsäure.

Beschäftigt mit der Darstellung von Nitrosoaceton, liessen wir eine kalische Lösung von Acetessigester und Natriumnitrit, nachdem sie mit Schwefelsäure angesäuert war, aus Versehen eine Woche lang stehen. Bei dem Extrahiren mit Aether erhielten wir unerwarteter Weise, statt des Nitrosoacetons, einen Körper, der sich in allen seinen Eigenschaften von diesem unterschied. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass wir es mit der Verbindung $\text{CH}_3\text{---C(NHO)---CH(NHO)}$ zu thun hatten, welche V. Meyer und Janny¹⁾ aus Dichloraceton und Hydroxylamin erhalten und Acetoximsäure genannt haben, und welche nach den gleichen Autoren auch aus Nitrosoaceton und Hydroxylamin entsteht.

Der Körper hatte den Schmelzpunkt 153°C. , löste sich farblos in Alkalien auf, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser,

¹⁾ Diese Berichte XV, 1166, 1324.

Alkohol und Aether. Diesen von V. Meyer und Janny angegebenen Eigenschaften können wir noch die neue hinzufügen, dass die Substanz sich leicht in schönen, weissen Nadeln sublimiren lässt. Diese Fähigkeit konnten wir an einem Präparat von Acetoximsäure aus Bichloraceton bestätigen.

Die Entstehung der Acetoximsäure, unter diesen Umständen, erschien Anfangs räthselhaft, da die Bedingungen, abgesehen von dem längeren Stehenbleiben der sauren Lösung, ganz diejenigen sind, unter welchen sich sonst Nitrosoaceton bildet. Die Aufklärung brachte indessen eine noch unveröffentlichte, von Hrn. Prof. V. Meyer gemachte Beobachtung, nach welcher die Nitrosoketone durch starke Säuren unter Abspaltung eines Moleküls Hydroxylamin zersetzt werden.¹⁾

Nimmt man an, dass ein Theil des Anfangs gebildeten Nitrosoacetons beim längeren Stehenlassen mit Schwefelsäure in dieser Weise gespalten worden sei, so könnte der unzersetzt gebliebene Antheil desselben mit dem entstandenen Hydroxylamin nach der Gleichung:



Nitrosoaceton Hydroxylamin Acetoximsäure

reagirt und Acetoximsäure gebildet haben.

Die Richtigkeit dieser Hypothese liess sich leicht beweisen; es war nur nöthig zu constatiren, dass Nitrosoaceton nicht bloss, wie V. Meyer und Janny gefunden, mit freiem Hydroxylamin, sondern auch mit dessen Salzen in stark saurer Lösung Acetoximsäure erzeugt. Dies ist nun in der That der Fall; denn als wir Nitrosoaceton und salzsaures Hydroxylamin in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure über Nacht stehen liessen, gab die Flüssigkeit am anderen Tage an Aether reichliche Mengen reiner Acetoximsäure ab.²⁾

¹⁾ Ueber diese Zersetzung wird Hr. C. Schramm demnächst Näheres mittheilen.
V. Meyer.

²⁾ Die Beobachtung, dass Hydroxylamin auch in saurer Lösung auf den Ketonsauerstoff in derselben Weise wirkt, wie in alkalischer, ist in hohem Grade auffallend, und beweist in noch höherem Maasse als die früheren Beobachtungen, dass die Wirkungsweise des Hydroxylamins von der des Ammoniaks durchaus verschieden ist. Während Amidbildungen durch Ammoniak nur bewirkt werden können, wenn letzteres concentrirt und jedenfalls im freien Zustande angewandt wird, reagirt das Hydroxylamin nicht nur in äusserst starker Verdünnung, sondern auch dann, wenn es als Salz zur Einwirkung gebracht wird, auf die Ketone:



Es erinnert dies an die Anhydridbildungen in der Gruppe des Isatins und Carbostryls, welche Baeyer als Lactam- und Lactimbildung bezeichnet.

V. Meyer.

II. Nitrosoisobutylketon.

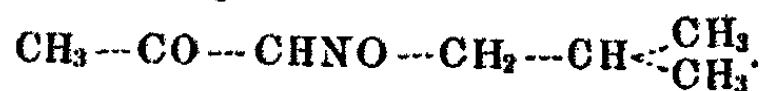
Zum Zwecke der Bereitung von Isobutylketin haben wir das noch unbekannte Nitrosoisobutylketon dargestellt.

27 g Isobutylacetessigester wurden in eine Lösung von 8 g Kalihydrat und 300 ccm Wasser gebracht und so lange geschüttelt, bis vollkommene Lösung stattfand. Zu dieser Lösung kamen 10 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, und hierauf wurde die ganze Masse unter Abkühlung angesäuert und sogleich mit Aether ausgezogen. Der grösste Theil des Aethers wurde abdestillirt, und das rückständige Oel auf Uherschalen vertheilt und über Schwefelsäure gestellt; das Oel erstarrt dann nach einigen Tagen.

Die so erhaltenen Krystalle bilden weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 42° C., welche sich leicht sublimiren lassen.

In Alkohol und Aether lösen sie sich leicht, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, und sie können aus diesem umkrystallisirt werden. In Alkalien löst sich die Substanz, wie die homologen Nitrosoketone, mit intensiv gelber Farbe.

Die Analyse bestätigt die Formel:



Angewandt: 0.2395 g Substanz; gefunden: 0.5140 g Kohlensäure, 0.1937 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$
C	58.53	58.74 pCt.
H	8.98	9.09 „

Dieses Keton beabsichtigen wir weiter zu untersuchen und zunächst in ein Ketin zu verwandeln. Für heute möge nur noch die Bemerkung gestattet sein, dass, soweit bisher zu erkennen, die Schmelzpunkte der Nitrosoketone (abgesehen vom ersten Glied, das sich ja in seinen Eigenschaften auch sonst, als einziges primäres Nitrosoketon, von den höheren Homologen erheblich unterscheidet) mit steigendem Molekulargewicht abnehmen:

$[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}]$	Schmelzpunkt 65° C.)
$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	74° C.
$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$	54° C.
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	49.5° C.
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$	42° C.

Ganz analoge Beobachtungen hat V. Meyer bezüglich der Nitrolsäuren, Pseudonitrole u. s. w. gemacht.

Wahrscheinlich sind die höheren Nitrosoketone flüssig; wenigstens konnten wir das Nitrosoamylketon bis jetzt nicht fest erhalten.

Von Interesse wäre auch der Vergleich der, normales Propyl enthaltenden Verbindung $C_6H_{11}O_2N$ mit der Isopropylverbindung; wir beabsichtigen dasselbe darzustellen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

511. Victor Meyer: Ueber salzsaures Hydroxylamin.

(Eingegangen am 15. November.)

Kleine Mengen chemisch reinen salzsauren Hydroxylamins sind leicht darstellbar. Die Methode von von Dumreicher — Reduktion von Salpeteräther mit Zinnchlorür — liefert im Kleinen durchgeführt, sogleich ein reines, salmiakfreies Produkt. Anders wenn man im Grossen arbeitet. Will man nur einige hundert Gramme Hydroxylaminsalz darstellen, so ist man genöthigt, Kilogramme von Zinn mit Schwefelwasserstoff auszufüllen, kaum zu bewältigende Schlammmassen von Schwefelzinn zu filtriren und auszuwaschen, und schliesslich salzsaure Filtrate, deren Volumen leicht auf hundert Liter ansteigt, zu verdampfen. Wie mühsam und zeitraubend dies in einem Unterrichtslaboratorium bei mangelndem Platze ist, lässt sich leicht ermessen, ebenso dass das schliesslich erhaltene Produkt unrein, zum mindesten durch Eisenchlorid stark gelb gefärbt sein wird. Ich habe es aber auch, beim Arbeiten im grösseren Maassstabe, stets salmiakhaltig bekommen und die Fabrik des Hrn. Dr. Schuchardt, welche das Präparat liefert, hat meines Wissens die gleiche Erfahrung gemacht.

Nun weiss Jeder, der die von Lossen u. A. beschriebenen Launen des salzsauren Hydroxylamins aus eigener Erfahrung kennt, wie schwer dieser Körper, wenn nicht rein, aufzubewahren ist. Ein chemisch reines Präparat habe ich länger als 5 Jahre völlig unzer setzt aufbewahrt und glaube, dass es sich überhaupt nie zersetzt haben würde. Ein andres, das bei der Analyse den richtigen Chlorgehalt ergeben hatte, aber nach seinem Aussehen doch nicht absolut chemisch rein war, fand ich nach längerer Zeit total in Salmiak verwandelt.

Nach meinen Erfahrungen thut ein Gehalt an Salmiak der Haltbarkeit des Präparates keinen Eintrag, während ein solcher von Eisenchlorid oder gar freier Salzsäure dieselbe auf's äusserste beeinträchtigt. Da nun die Entfernung des Salmiaks nur mit Platinchlorid möglich, und daher bei grösseren Mengen kostspielig ist, da

ferner für die meisten Umsetzungen des Hydroxylamins das Salz, ganz unbeschadet seiner Wirkung, in einem Zustande angewandt werden kann, in welchem es 10—15 pCt. Salmiak enthält, so erlaube ich mir, für die Herstellung grösserer Mengen, das folgende, im hiesigen Laboratorium bereits erprobte Verfahren zu empfehlen, mit dessen Hülfe ein völlig weisses, haltbares und nur etwas Salmiak als Verunreinigung enthaltendes Präparat gewonnen werden kann.

Die nach der von Dnmreicher'schen Methode gewonnene saure Lösung, welche salzsaures Hydroxylamin, die Chloride des Eisens und zuweilen noch anderer schwerer Metalle, etwas Chlorcalcium (aus den Gefässen), Salzsäure und etwas Salmiak enthält, wird durch Eindampfen stark concentrirt und dann unter guter Abkühlung mit Soda übersättigt. Alle schweren Metalle, Calcium etc. werden ausgefällt und durch Filtration entfernt. Das Filtrat, vorsichtig mit Salzsäure ausgesäuert und eingedampft, hinterlässt nun einen nur aus Kochsalz, salzsaurem Hydroxylamin und Salmiak bestehenden Rückstand, der mit heissem Weingeist extrahirt wird. Alles Kochsalz und der grösste Theil des Salmiaks bleibt zurück, und aus der heissen, alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten blendend weisse Krystalle aus, die ein ungefähr 90procentiges, völlig haltbares salzsaures Hydroxylamin sind. Für die meisten Zwecke kann das Salz in diesem Zustande benutzt werden, und nur wenn man ein absolut salmiakfreies Präparat gebraucht, muss die Reinigung desselben mit Platinchlorid noch vorgenommen werden.

Zürich, November 1882.

512. C. von Than ¹⁾: Ueber die Bestimmung des Leuchtgases.
(Eingegangen am 20. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mischt sich Leuchtgas in geschlossenen Räumen der Luft bei, so kann durch Entzündung einer solchen Mischung bekanntlich eine Feuergefahr, oder eine gefährliche Explosion herbeigeführt werden.

Da die Heftigkeit der Explosion innerhalb gewisser Grenzen hauptsächlich von der Menge des zu der Luft gemischten Leuchtgases abhängig ist, habe ich wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes einige Versuche mit dem Leuchtgase von Budapest zu dem Behufe angestellt um beurtheilen zu können, welche Gasmenge der Luft beigemischt sein müssen, damit das Gemisch überhaupt entzündet werden könne, und bei welchem Gasgehalt die Explosion am heftigsten stattfindet.

¹⁾ Vorgelegt der ungarischen Akademie der Wissenschaften.

Zu diesem Zweck wurden in einer oben geschlossenen Glasröhre von 3 cm Durchmesser und 50 cm Höhe, welche in Volumprocente eingetheilt war, über Wasser die Gas- und Luftmengen abgemessen. Bei einer jeden Messung blieben einige Kubikcentimeter Wasser in der Messröhre, mit welchen durch heftiges Schütteln die Gase mit einander innig gemischt worden sind. Nun wurde in die abwärts gerichtete Mündung der Messröhre ein mit Flamme brennendes Zündhölzchen eingeführt und die Erscheinungen bei 17° C. Zimmertemperatur mit folgenden Resultaten beobachtet.

Procente an Leuchtgas.	Die bei der Entzündung beobachtete Erscheinung.
1) 4 pCt.	Das Gemisch war überhaupt nicht entzündlich.
2) 5 »	Die Flamme war kaum sichtbar, pflanzte sich ausserordentlich langsam fort, und löschte sich gewöhnlich aus bevor sie das Ende der Röhre erreichte.
3) 6 »	Ruhiges sich sehr langsam fortpflanzendes Abbrennen.
4) 7 »	Ruhiges sich langsam fortpflanzendes Abbrennen.
5) 8 »	Ruhiges aber ziemlich rasches Abbrennen ohne Geräusch.
6) 9 »	Rasches Abbrennen mit einem sausendem Geräusch.
7) 10 »	Sehr rasches Abbrennen mit einem tiefen Explosionsgetöse.
8) 13 »	Explosion mit heftigem pfeifendem Geräusch.
9) 15 »	Heftige Explosion mit dumpfen Knalle.
10) 20 »	Sehr heftige Explosion mit dumpfen Knalle.
11) 25 »	Ruhiges Abbrennen ohne Knall oder Getöse.
12) 27 »	Langsames Abbrennen mit blauer Flamme ohne Geräusch.
13) 28 »	Sehr langsam sich verbreitendes Abbrennen mit schwacher bläulicher Flamme.
14) 30 »	Das Gemisch brennt nur an der Mündung des Gefässes ohne das die Flamme sich ins Innere fortpflanzt.
15) 40 »	Wie die vorhergehende Erscheinung.

Aus dem Angeführten ersieht man, dass die untere Grenze der Entzündlichkeit 5 pCt. Leuchtgas bilden. Wenn also der Luft weniger als 5 pCt. des Budapester Leuchtgases beigemischt sind, so zündet sich das Gemenge durch eine brennende Flamme nicht an. Richtiger gesagt brennt ein solches Gemenge nur an der Stelle, wo die Flamme dasselbe unmittelbar berührt, aber der Ueberschuss an Luft kühlt die brennenden Theile so bedeutend ab, dass die Verbrennung sich nicht fortpflanzen kann. Die obere Grenze der Entzündlichkeit bilden etwa

29 pCt. Leuchtgas. Bei einem so hohen Gehalt hindert der Ueberschuss des Gases die Fortpflanzung der Verbrennung ebenso wie im vorhergehenden Falle die überschüssige Luft. Am heftigsten erfolgt die Explosion bei einem Gehalte von 15—20 pCt.

Da auf diese Verhältnisse die chemische Zusammensetzung des Leuchtgases unstreitig von Einfluss ist, theile ich hier die in meinem Laboratorium von Herrn Dr. A. Steiner im Jahre 1869 und von Prof. L. Hosvay im Jahre 1876 ausgeführten Analysen des Budapester Leuchtgases mit.

	1869	1876
Schwere Kohlenwasserstoffe (Aethylen, Benzol u. s. w.)	8.04	4.87
Kohlenoxyd	4.94	5.88
Grubengas (Methan)	36.55	34.68
Wasserstoff	43.35	51.32
Kohlensäure	4.55	2.34
Stickstoff	3.54	0.71
Sauerstoff	—	0.20
Spuren von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff	—	—
	100.97	100.00

Sofern bei den Leuchtgasen verschiedener Städte die obigen Grenzen etwas abweichend gefunden werden, ist dies, wie schon die mitgetheilten zwei Analysen genügend andeuten, hauptsächlich auf die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung zurückzuführen.

Zur Beseitigung der durch Gasausströmungen entstehenden Gefahren ist es von Wichtigkeit, solche Mittel zu verschaffen, durch welche man die Gegenwart des Leuchtgases in der Luft nachweisen, und sofern dies in einfacher Weise möglich ist, wenigstens annähernd die Menge desselben bestimmen kann.

Zur Entdeckung des ausströmenden Leuchtgases oder Grubengases hat man den von dem Erfinder des Instrumentes benannten Ansell'schen Indikator¹⁾ anzuwenden gesucht.

Dieser Indikator hat aber nach der Erfahrung oft grundlos einen Alarm gemacht, während derselbe manchmal bei wirklich vorhandener Gefahr zu der gehörigen Zeit gar nichts angezeigt hat. Aus diesen Gründen betrachtet man gegenwärtig das Instrument als unzuverlässig²⁾.

¹⁾ Ansell, Chem. News 1867, No. 371 S. 13.

²⁾ Winkler, Dingl. polyt. Journ. 231. B. 281: ferner Diese Berichte V, 264.

Ich habe das Instrument, so wie es bei uns im Handel zu beziehen ist, einer näheren Prüfung unterworfen, um mich von den Ursachen der Fehler zu überzeugen und wo möglich denselben abzuheilen. Ich habe bemerkt, dass die Röhre des Quecksilbermanometers, in welcher die Schliessung der elektrischen Leitung stattfindet, zu eng (beinahe capillar) ist. Dies ist von Nachtheil, denn nach einiger Zeit wird die Quecksilberoberfläche durch die Funken u. s. w. unrein und klebrig. Ferner kann man den Behälter in Ermangelung eines Hahnes nicht in direkte Kommunikation mit der äusseren Luft bringen, was bei der genauen Einstellung erforderlich wäre. Durch einfache, etwa rasche Temperaturerhöhung dehnt sich die Luft im Behälter aus, und der Apparat bewirkt einen Alarm, ohne dass die geringste Gasausströmung stattgefunden hätte. Wird der Indikator am höchsten Punkt eines Raumes aufgestellt, in welchem gleichzeitig sehr viele Gasflammen brennen (wie über den Bühnen), so sammelt sich oben viel warme Kohlensäure an, und da die Dichte derselben grösser als die der Luft ist, findet die Diffusion im entgegengesetzten Sinne statt, infolge dessen der Apparat seine Empfindlichkeit für eine gleichzeitig stattfindende Gasausströmung vollständig verliert. Der grösste Fehler des Apparates besteht jedoch darin, dass bei allmählich stattfindenden Gasausströmungen, wo also das Gas schon mit viel Luft gemischt zu der porösen Platte gelangt, die durch Diffusion erzeugte Spannungsdifferenz zu gering ist, um das Quecksilber im Manometer zu heben. Ist auf diese Art einmal Leuchtgas in den Behälter gedrungen, so verliert der Indikator seine Empfindlichkeit, auch für den Fall, wenn in der umgebenden Luft das Gas fortwährend, aber nur mit der ursprünglichen Langsamkeit zunimmt. So kann es geschehen, dass sich ein Gleichgewicht zwischen dem im Behälter und in der äusseren Luft enthaltenen Leuchtgas einstellt, und das Anzeigen auch dann ausbleibt, wenn die Menge des Gases 10—20 pCt. beträgt, wenn also schon die höchste Gefahr vorhanden ist. Dies sind nach meinen Erfahrungen die Gründe, weshalb die sonst so elegante Vorrichtung zu dem oben angedeuteten praktischen Zwecke als unbrauchbar zu betrachten ist.

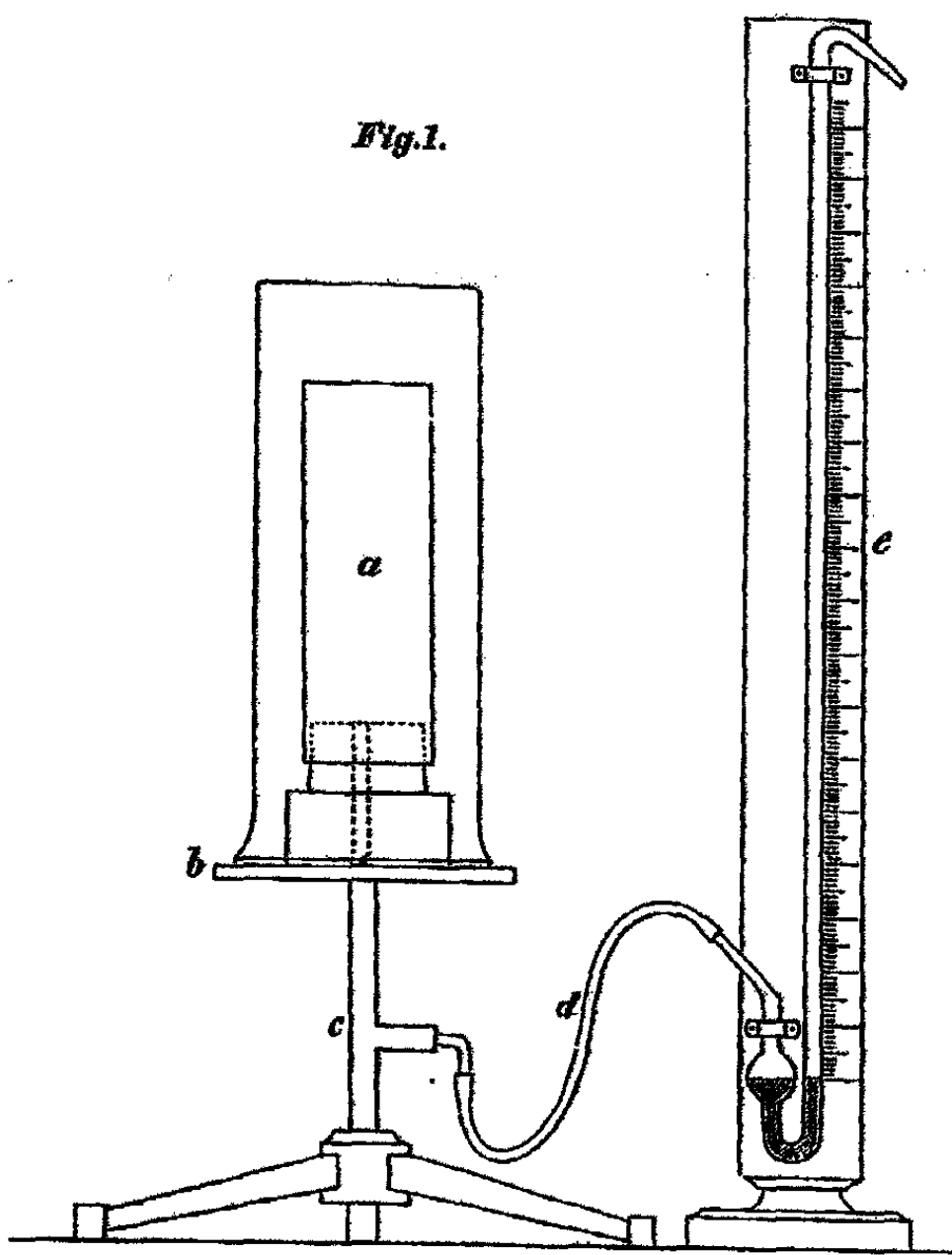
Unter so bewandten Umständen bleibt nach wie vor die sicherste und einfachste Art zur Erkennung einer stattfindenden Gasausströmung der charakteristische Geruch des Leuchtgases, welcher schon bei einem Gehalt von 0.2—0.3 pCt., höchstens bei 0.5 pCt. entschieden wahrnehmbar ist. Diese Gasmenge ist so gering, dass noch von einer Gefahr der Entzündung keine Rede sein kann. Hierzu muss mindestens die zehnfache Gasmenge mit der Luft gemischt sein. Bevor dies namentlich bei ausgedehnten Räumlichkeiten eintreten kann, wird man in der Regel hinlänglich viel Zeit haben, um der etwa heran tretenden Gefahr nach dem weiter unten angegebenen Verfahren vor-

zubeugen. Bei den durch Gasausströmungen herbeigeführten Unglücksfällen bestand der Uebelstand nicht darin, dass man die Gegenwart des Gases in der Luft nicht wahrgenommen hätte, denn dies hatte man in der Regel viele Stunden, oft sogar schon mehrere Tage vorher bemerkt. Der Uebelstand war am häufigsten der, dass man dem Geruche nach nicht immer beurtheilen kann, ob die Ausströmung eine gefahrbringende ist oder nicht. Da der Gasgeruch sich (z. B. bei Offenlassen von 1—2 Brennern) oft gezeigt hat, ohne dass gefährliche Folgen sich eingestellt hätten, hat man diesem Geruche auch dann keine besondere Wichtigkeit zugeschrieben, als eine wirkliche Gefahr vorhanden war und das Unglück sich ereignet hat. Hieraus ergibt sich, dass es von Wichtigkeit wäre, in allen ähnlichen Fällen, namentlich bei complicirten Leitungen, sich durch ein möglichst rasches und einfaches Verfahren von der Grösse der Gasausströmung überzeugen zu können. Ein anderer grosser Uebelstand besteht häufig darin, dass, wenn man auch durch den Geruch auf die Ausströmung aufmerksam geworden ist, bei complicirten Leitungen oft Stunden, ja Tage dazu nöthig waren, um die Stelle sicher ausfindig zu machen, wo die Ausströmung stattfindet. In manchen Fällen ist aber die Beseitigung der Gefahr nur dann möglich, wenn man den Ort der Ausströmung in kurzer Zeit sicher auffinden kann. Zur Erreichung dieser beiden Zwecke schlage ich auf Grund einiger Versuche ein Verfahren vor, welches ich im Folgenden beschreibe.

Zur annähernden Bestimmung des in der Luft enthaltenen Leuchtgases habe ich ein kleines Instrument, Fig. 1, construirt, welches auf der Anwendung der Gasdiffusion beruht und welches ich der Kürze wegen Diffusometer nennen möchte. Ein poröser Thoncylinder *a* ist auf einen Kautschuckstöpsel luftdicht aufgesetzt. Durch die einfache Bohrung des Stöpsels, welcher auf dem kleinen Tisch *b* befestigt ist, communicirt das hohle Rohr *c* mit dem Innern der Zelle. Das Rohr *c*, welches auch den Tisch trägt, ist unten geschlossen und seitlich mit einer kleinen Röhre versehen, durch welche derselbe mittelst einer starkwandigen, aber engen Kautschuckröhre mit dem Manometer *e* verbunden ist. Die kleine Kugel des Manometers enthält mit Lackmuslösung gefärbtes Wasser. Das vertikale Glasrohr *e* des Manometers hat 0.8 mm Durchmesser und ist mit einer Millimeterskala versehen, deren Nullpunkt gerade bis zum Niveau des gefärbten Wassers reicht. Die Kalibrirung des Instruments geschieht auf folgende Art: Man stellt eine etwa zur Hälfte mit Luft gefüllte 5 L fassende Glasglocke in eine Wasserwanne und führt dann aus einem kleinen Messkolben 100 ccm Leuchtgas hinein. Man hebt jetzt die Glocke mit Hülfe einer geschliffenen Glasplatte unten geschlossen heraus, schiebt die Platte etwas bei Seite, damit der grösste Theil des Wassers bis auf etwa 1 cm Höhe durch die eindringende Luft ersetzt wird.

Man schüttelt dann mit dem darin gebliebenen Wasser die Gase tüchtig durch, so dass sie sich gleichförmig mischen. Jetzt entfernt man die Glasplatte, und sobald das zurückgebliebene Wasser herausgefallen ist, überstülpt man die Thonzelle mit der Glocke, indem man Acht giebt, dieselbe nicht zu befeuchten. Infolge der Diffusion steigt jetzt im Manometer das Wasser in die Höhe und bleibt etwa 5—10 Sekunden ruhig auf einem Maximum, welches man abliest. Man be-

Fig. 1.



zeichnet diesen Punkt mit 2 pCt. Dieselben Versuche wiederholt man mit 250 und 500 ccm Leuchtgas und bezeichnet die betreffenden Punkte mit 5 pCt. resp. 10 pCt. Nach der Entfernung der Glocke reinigt sich in Folge der Diffusion die Thonzelle sehr bald, so dass sich das Manometer in einer halben Minute wieder am Nullpunkt einstellt und das Instrument zu einem neuen Versuche bereit ist.

Um mich zu überzeugen wie weit die Angaben dieses Verfahrens verlässlich sind, habe ich zu verschiedenen Zeiten Messungen mit bekanntem Gasgehalte gemacht. Zur Lösung der Frage, ob die Methode

im Principe richtig ist, kann aber das Leuchtgas nicht gut benutzt werden. Die chemische Zusammensetzung des Leuchtgases kann namentlich in grösseren Zeiträumen obwohl nicht sehr bedeutenden, doch hinlänglich grossen Schwankungen unterworfen sein, so dass die zu verschiedenen Zeiten angestellten Messungen wahrnehmbar verschiedene Resultate geben, selbst im Falle, wenn die Methode principiell richtig ist. Ich bediente mich daher zur Prüfung der obigen Frage des reinen Wasserstoffgases, welches aus einem Deville'schen Apparat entwickelt, in derselben Weise gemessen und mit Luft gemischt worden ist, wie dies früher mit dem Leuchtgas beschrieben wurde. Die Resultate sind folgende:

I. Versuchsreihe mit 10 pCt. Wasserstoff.

Datum	Erhebung am Manometer
24. April	14.7 cm
» »	14.8 »
» »	14.7 »
25. »	14.5 »
» »	14.7 »
26. »	14.6 »
28. »	14.5 »
» »	14.6 »
7. Mai	14.5 »
13. Oktober	14.5 »

II. Versuchsreihe mit 5 pCt. Wasserstoff.

Datum	Erhebung am Manometer
13. April	7.3 cm
» »	7.9 »
» »	7.7 »
25. »	7.7 »

III. Versuchsreihe mit 1 pCt. Wasserstoff.

Datum	Erhebung am Manometer
13. April	1.2 cm
» »	1.1 »
» »	1.3 »

Diese Angaben zeigen, dass die Uebereinstimmung namentlich bei einem grösseren Wasserstoffgehalt, eine sehr befriedigende und zur Bestimmung des Wasserstoffs sogar auch strengeren Anforderungen entsprechende ist.

Die mit Leuchtgas ausgeführten Messungen gaben folgende Resultate:

IV. Versuchsreihe mit 10 pCt. Leuchtgas.

Datum	Erhebung am Manometer
17. April	7.6 cm
20. Mai	7.1 »
16. Oktober	7.1 »
» »	7.4 »
» »	7.3 »
Mittel	7.3 cm

V. Versuchsreihe mit 5 pCt. Leuchtgas.

Datum	Erhebung am Manometer
15. April	3.6 cm
» »	3.7 »
» »	3.7 »
17. Oktober	3.2 »
» »	3.2 »
Mittel	3.5 cm

VI. Versuchsreihe mit 2 pCt. Leuchtgas.

Datum	Erhebung am Manometer
15. April	1.15 cm
» »	1.05 »
» »	1.13 »
Mittel	1.10 cm

Beim Leuchtgas sind die Angaben, wie man sieht, etwas weniger übereinstimmend, doch sind dieselben für den zu erreichenden Zweck hinlänglich genau. Damit die Angaben des Instrumentes zuverlässig sind, hat man nur darauf zu achten, dass die Thonzelle nicht nass wird, und von Staub, sowie leicht verdichtbaren Dämpfen geschützt wird. Diesen Zweck erreicht man nach meinen Erfahrungen recht gut, wenn man die Thonzelle mit einem am Rande geschliffenen Glaszylinder lose bedeckt aufbewahrt.

Welch' bedeutenden Einfluss namentlich grössere Mengen dichter Dämpfe auf die Thonzelle ausüben, geht aus folgendem Versuche hervor. Giebt man auf den Boden des Glaszylinders einige Tropfen Aether und überstülpt die Zelle damit, so sinkt das Manometer sehr bedeutend, führt man, nachdem sich das Gleichgewicht im Manometer hergestellt hat, eine Messung mit 10 procentiger Leuchtgasmischung aus, so findet man, dass die Erhebung des Manometers jetzt um 1—15 cm weniger beträgt als sonst. Die entgegengesetzte Wirkung

übt ein längeres Verweilen der Thonzelle in einer Wasserstoff-Atmosphäre aus. Die unmittelbar danach ausgeführten Messungen gaben um etwa 2 cm höhere Werthe. Nach beiläufig 24—48 Stunden giebt aber im letzteren Falle das Instrument wieder die ursprünglichen Werthe. Ähnliche Beobachtungen hat Graham ¹⁾ erwähnt, indem er hervorhebt, dass Gypsplatten, die durch langes Liegen in nicht reiner Luft ihre Diffusionsfähigkeit eingebüsst haben, durch Wasserstoff dieselbe wieder erlangten. Sollte man an der Thonzelle des Diffusometer eine ähnliche Abnahme bemerken, so wird man die ursprüngliche Empfindlichkeit durch Darüberstülpen eines mit Wasserstoff gefüllten Cylinders nach einigen Minuten wieder herstellen können. Natürlich könnte man in diesem Falle erst nach einem eintägigen Verweilen der Zelle in reiner Luft die Messungen von Neuem beginnen.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, in welcher Weise man die Menge des etwa ausgetrockneten Leuchtgases in der Luft messen kann. Zeigt sich in einem Raume Gasgeruch, so hebt man einfach den Gascylinder von der Thonzelle ab, und beobachtet die Erhebung des Manometers, welche unmittelbar die Menge des vorhandenen Gases anzeigt, woraus man beurtheilen kann, ob die Austreibung sogleich eine Abhilfe erheische oder ob es nicht von Bedeutung ist. Ist die Temperatur der Thonzelle von der des Raumes eine wesentlich verschiedene, so muss man natürlich dies sich zuerst in bedecktem Zustande ausgleichen lassen. Am sichersten verschafft man sich aber im Falle einer Gasausströmung über die Grösse desselben einen Aufschluss, wenn man die Luft der am höchsten gelegenen Schichten also in der Nähe des Plafonds, wo sich das Gas bei grösseren Ausströmungen anhäuft, untersucht. Dies lässt sich in Theatern, hohen Fabriksräumen u. s. w. am bequemsten folgendermaassen erreichen.

Man saugt mittelst einer Wasserluftpumpe einige Minuten lang die Luft durch die grosse Glasglocke, deren oberes Ende mit einer bis an den höchsten Punkt des Raumes hinaufreichenden Bleiröhre verbunden ist. Zweckmässig schaltet man zwischen der Glocke und der langen Röhre zur Absorption der Kohlensäure einen Thurm mit Natronkalk ein.

Nachdem auf diese Art die Glocke mit der Luft aus der Nähe des Plafonds gefüllt ist, bestimmt man den Gasgehalt, wie oben, mit dem Diffusometer.

Wie man die Gegenwart des Leuchtgases in kleineren Räumen am Plafond einfacher nachweisen kann, folgt weiter unten.

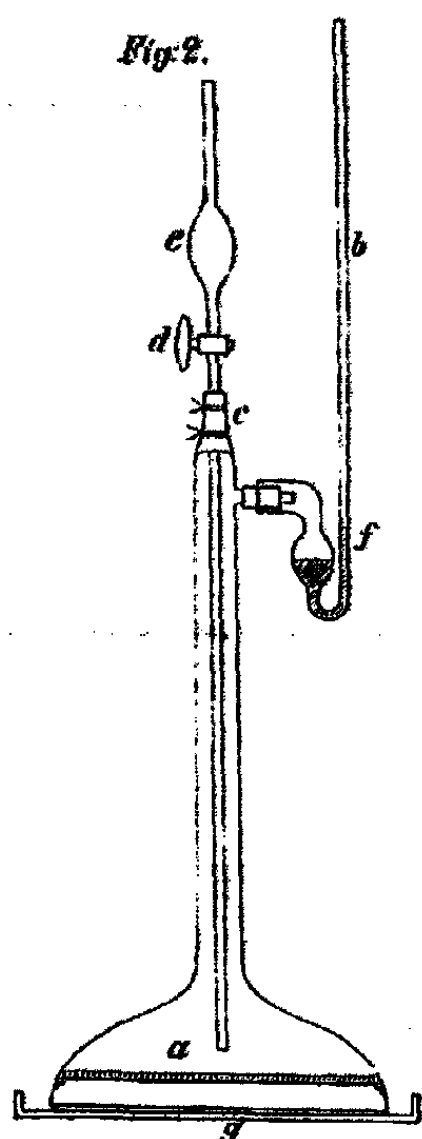
Ist die Gegenwart des Gases und daher eine Ausströmung nachgewiesen, so handelt es sich darum, jene Partie der Gasleitung rasch aufzufinden, wo diese stattfindet. Dies ist bei complicirten Leitungen

¹⁾ Pogg. Annalen Bd. XXVIII, S. 38.



oft eine schwierige Aufgabe. Diesen Zweck erreicht man sehr sicher durch ein einfaches Controlmanometer, welches ich schon vor zwölf Jahren im hiesigen Laboratorium eingeführt habe, das auch dazu verwendet werden kann, um Abends, nach Schluss der Arbeiten, zu controliren, ob in den betreffenden Räumen keine Gashähne offen gelassen worden sind. An einem jedem Hauptstrang der Gasleitung, welche etwa 50—60 Brenner speist, schaltet man einen Durchlaufhahn ein. Unmittelbar hinter diesem Hahn befestigt man auf einer seitlichen Zweigröhre ein kleines Wassermanometer. Um rasch und sicher zu erfahren, ob in der betreffenden Partie der Röhrenleitung irgend ein Leck vorhanden ist, macht man die Einzelhähne der Brenner zu und schliesst danach auch den Durchlaufhahn des Hauptstranges ab. Ist an dem System nirgends eine Oeffnung oder Beschädigung, so bleibt das Manometer unverändert, oder es fällt mit einer kaum merkbaren Langsamkeit, da complicirte Leitungen selten vollkommen schliessen. Ist dagegen in irgend einer Entfernung eine Beschädigung am System, oder hat man Einzelhähne offen gelassen, so sinkt das Manometer augenblicklich nach Schluss des Haupthahnes auf gleiches Niveau. Auf diese Art überzeugt man sich leicht, ob sich der Fehler in den untersuchten Theile befindet oder nicht. Durch Wiederholung derselben Probe an den übrigen Theilen der Röhrenleitung kann man in einigen Minuten jene Abtheilung des Systems finden, in welcher die Unordnung sein muss. Selbstverständlich dient eine solche Einrichtung auch dazu, dass der betreffende Aufseher täglich nach Schluss der Gasbeleuchtung controliren könne, ob ein jeder einzelne Gashahn gut verschlossen worden ist. Bei einer so durchgeführten Controlle vermindert man die Wahrscheinlichkeit einer Gasausströmung und damit die daraus möglicher Weise entstehende Gefahr ganz ausserordentlich. Durch eine ganz ähnliche Vorrichtung kann man auch sehr complicirte Wasserleitungen von einem Punkte aus leicht controliren.

Hat man ermittelt, in welcher Partie der Gasleitung der Fehler steckt, so muss man, um abhelfen zu können, den Punkt selbst auffindig machen, wo die Ausströmung stattfindet. Gewöhnlich sucht man diesen mit Hülfe des Geruchs, oder indem man ein brennendes Zündhölzchen über die verdächtigen Theile vorüber führt. Wo die Ausströmung stattfindet, da entzündet sich das Gas, wodurch man die beschädigte Stelle auffinden kann. Dieses einfache Verfahren ist aber im Falle einer starken Gasausströmung nicht selten geradezu gefährlich, denn durch die Probe zündet man oft auch das schon ausgeströmte Leuchtgas an und verursacht selbst jenes Unglück, welches man beseitigen wollte. Um diesem Uebelstand vorzubeugen, habe ich einen kleinen Apparat construirt, den ich Diffusioskop nennen will. Fig. 2.



Ein Glasrohr erweitert sich unten in einen sehr flachen Trichter, welcher bei *a* durch eine eingekittete, poröse Thonplatte luftdicht verschlossen ist. Auf die seitlich angebrachte kleine Röhre ist mittelst eines Korkstöpsels das kleine Capillarmanometer *b* befestigt. In das trichterförmige Gefäss reicht eine oben mit einem Hahn verschliessbare Röhre beinahe zur porösen Thonplatte hinab. Dieses Rohr ist mit dem äusseren Gefäss bei *c* durch eine Kautschukröhre verbunden, welche mit Bindfaden an zwei Stellen luftdicht übergeschoben ist. Vor dem Gebrauche öffnet man den Hahn *d* auf kurze Zeit, damit der Druck innen und aussen in's Gleichgewicht kommt. Man fasst nun das Instrument oberhalb des Hahnes *d*, entfernt den Deckel *g* und führt so den trichterförmigen Theil desselben möglichst dicht über die verdächtige Röhrenleitung etwas langsam vorüber. An der Stelle, wo die Ausströmung des Gases stattfindet, sammelt sich das Gas unter *a*. Zufolge der stattfindenden Diffusion wird der Druck

im innern Gefäss erhöht und das Manometer steigt. Nach jedem Gebrauch nimmt man bei *c* das Manometer herunter, öffnet den Hahn *d* und saugt einige Augenblicke Luft durch, zur Entfernung des hinein diffundirten Gases. Setzt man das Manometer auf und schliesst den Hahn *d*, so ist das Instrument zu einer neuen Probe bereit.

Wenn der Inhalt des Apparates möglichst wenig beträgt, die Thonplatte eine möglichst grosse Oberfläche hat und das Manometerrohr sehr eng ist, so ist derselbe so empfindlich, dass man damit Gasausströmungen nachweisen kann, welche durch die Zündprobe nicht bemerkbar sind. Entfernt man den Cylinder eines Argand'schen Gasbrenners und löscht die Flamme desselben durch langsames Abdrehen des Gashahnes so aus, dass das Gas nur so weit ausströmt, um durch die Zündprobe nicht erkennbar zu sein, so findet man, dass das Diffusioskop, unmittelbar über den Brenner gehalten, in 4—5 Sekunden ein Aufsteigen des Manometers bis auf 7 cm anzeigt. Hält man dasselbe über einen gewöhnlichen Brenner, aus welchem noch so viel Gas ausströmt, dass dasselbe, angezündet, eben mit leuchtender Flamme noch brennen würde, so wird das Wasser des Manometers in kürzester Zeit ganz aus der Röhre hinausgedrückt, beinahe hinausgeschleudert.

Versieht man das Manometer des Diffusioskops mit einer Millimetertheilung, so kann man noch sehr geringe Gasmengen (0.5 pCt.) in einem Zimmer dadurch erkennen. Zu diesem Zwecke saugt man im Freien reine Luft durch dasselbe, dann bedeckt man den am Rande geschliffenen Trichter desselben mit der geschliffenen Platte *g*, und lässt das Ganze etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in dem Zimmer stehen, damit sich die Temperatur vollständig ausgleicht. Während dieser Zeit kann keine Diffusion stattfinden, da ja die poröse Thonplatte durch die Glasplatte von der Zimmerluft getrennt ist. Man öffnet auf einen Augenblick den Hahn, damit das Manometer auf den Nullpunkt zurückgeht, schliesst wieder den Hahn, entfernt den geschliffenen Deckel und beobachtet genau das Manometer. Um die Wärmestrahlung des Körpers fern zu halten, ist es zweckmässig, das Diffusioskop hinter einer grossen Glas-scheibe zu beobachten. Bei zweckmässig gewählten Dimensionen und vorsichtiger Beobachtung gelang es mir auf diese Weise, in einem Zimmer (Budapest, Zuckergasse No. 16) die Gegenwart des Leucht-gases unzweideutig nachzuweisen, obwohl gar kein Gasgeruch im Zimmer zu bemerken war. Zu dieser Untersuchung forderte mich der kränk-liche Bewohner des Zimmers auf, bei dem der Arzt eine chronische Gasvergiftung vernuthete. Da die Gasbeleuchtung in das Haus gar nicht eingeführt war, vernuthete ich, dass das Gas durch Berstung der nahe gelegenen Gasröhre in's Zimmer gelangen konnte. In der That hat man bei Besichtigung der etwa 3 Meter vom Hause ent-fernten Röhre eine bedeutende Verletzung daran gefunden, durch welche eine ergiebige Gasausströmung stattfinden musste. Die ausgegrabene Erde zeigte in hohem Grade den Gasgeruch, da die riechenden Theer-dämpfe dadurch condensirt worden sind. Dies war auch der Grund, weshalb im Zimmer selbst kein Gasgeruch wahrzunehmen war, da durch den Boden nur die nicht condensirbaren Gase, Wasserstoff, Grubengas u. s. w., hindurchdiffundiren konnten. Der Kranke verliess sogleich das Zimmer, und wie ich nachträglich erfuhr, hat sich sein Gesundheitszustand sehr bald gebessert.

Handelt es sich darum, in einem Zimmer, wo eine Gasausströmung stattgefunden hat, zu erfahren, ob am Plafond schon eine grössere Gas-menge sich angesammelt hat, und ob die Annäherung einer Flamme oder des Löschrohrs eine Entzündungsgefahr verursachen könnte, so kann das Diffusioskop zu diesem Zwecke folgendermassen verwendet werden. Man bezeichnet an der Capillarröhre des Manometers mit einer Farbe ausser dem Nullpunkt jene Punkte, welchen 5, resp. 10 pCt. Leuchtgas entsprechen. Man spült dann das Instrument, wie oben an-gegeben, mit frischer Luft aus, setzt das Manometer auf, während die Thonplatte nach Oben gekehrt ist. Nach dem Bedecken der Thon-platte mit dem Glasdeckel lässt man die Temperatur des Manometer

sich wie oben damit ausgleichen. Dann steigt man mit dem Apparat auf einer Leiter in die Nähe des Plafonds hinauf, entfernt dort den Deckel des Diffusioskops und beobachtet das Manometer. Erreicht oder überschreitet derselbe das Zeichen für 5 pCt. Leuchtgas, so darf man nach Abschliessen des Hauptgashahnes erst nach vollständiger Durchlüftung und wiederholter Messung den etwa am Plafond befindlichen Riss an der Gasleitung verlöthen.

Einen dem Diffusioskop im Principe sehr ähnlichen, einfachen Apparat hat von der Weyde¹⁾ empfohlen. Da aber bei diesem die Ausglei chung der Temperatur und des Druckes vor der Messung nicht möglich ist, kann man sehr leicht damit einen Irrthum begehen. Ausserdem kann derselbe aus diesem Grunde nicht zur sicheren Schätzung der Menge des Leuchtgases dienen.

513. W. H. Perkin (Junior): Condensationsprodukte des Oenanthols.

(Eingegangen am 20. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die vielen Arbeiten über die Condensationsprodukte des Oenanthols wohl die Formel, nicht aber die Eigenschaften der erhaltenen Körper angeben, unternahm ich, auf Anregung von Hrn. Prof. Wislicenus, die vorliegende Arbeit, um wo möglich einigen Aufschluss über die Condensationsprodukte der Aldehyde und insbesondere des Oenanthols zu bekommen. Das Oenanthol, welches für die folgenden Versuche gebraucht wurde, war von Kahlbaum bezogen und siedete zwischen 150—160°. Reines Oenanthol, im Kohlensäurestrom destillirt, siedet bei 153—154° (Thermometer ganz im Dampf) und besitzt das specifische Gewicht

bei 15° = 0.8231
bei 30° = 0.8128
bei 35° = 0.8099

mit Wasser von denselben Temperaturen verglichen.

Einwirkung von Kaliumhydrat auf Oenanthol.

Die Einwirkung von Kaliumhydrat auf Oenanthol ist eine äusserst lebhaft e. Bringt man Oenanthol mit starkem alkoholischem Kali zusammen, so ist die Reaktion so heftig, dass die Temperatur weit über den Siedepunkt des Alkohols steigt, und es entstehen ausser heptylsaurem Kali hauptsächlich Schmier e von sehr hohem Siedepunkt, welche sich nicht leicht reinigen und isoliren lassen.

¹⁾ Dingler's Polyt. Journ. Bd. 196, S. 513.

Dagegen verläuft die Reaktion viel glatter, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von Kali in Alkohol anwendet.

Nach vielen Versuchen wurde folgendes Verfahren als das zweckmässigste gefunden.

Man löst 3 g Kali in ungefähr 200 g absolutem Alkohol, giebt langsam 200 g Oenanthol zu, sodass die Temperatur nicht über 30° steigt, und lässt das Ganze 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Die Condensation geht sehr rasch und vollkommen vor sich, und ist in der That in 30 Minuten vollendet. Nach Verlauf von 24 Stunden ist keine Spur von Oenanthol uncondensirt vorhanden.

Zur Isolirung der Reaktionsprodukte destillirt man zunächst den Alkohol ab, giebt Wasser zu und schüttelt das abgeschiedene Oel mit Aether aus. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes wurde mit Kohlensäure gesättigt, eingedampft, getrocknet und mit absolutem Alkohol extrahirt.

Nachdem der Alkohol auf dem Wasserbad abdestillirt worden war, wurde das Salz in Wasser gelöst, die Säure mittelst Schwefelsäure abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt.

Hierauf wurde der Aether abdestillirt und die zurückbleibende Säure fraktionirt.

Unterhalb 230° ging eine ziemlich beträchtliche Menge über, welche nach oft wiederholter fraktionirter Destillation die Hauptfraktion 220 bis 225° gab.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0.2389 g Substanz gaben 0.2372 g Wasser und 0.5659 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{14}O_2$
C	64.60	64.61 pCt.
H	11.03	10.77 "
O	24.37	24.61 "

Es war also Heptylsäure gebildet.

Der Rückstand, welcher über 230° siedete, wurde zunächst *in vacuo* fraktionirt. Sobald als Spuren von Heptylsäure abdestillirt worden waren, stieg das Thermometer rasch bis auf 260° (bei 200 mm Druck), zwischen welcher Temperatur und 300° ungefähr 1½—2 g übergingen.

Dieses wurde noch einmal *in vacuo* in einer ganz kleinen Retorte fraktionirt und die Fraktion 270—290° (bei 200 mm Druck) analysirt.

Die Analyse ergab für

0.1405 g Substanz 0.1445 g Wasser und 0.3811 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{26}O_2$
C	73.97	74.33 pCt.
H	11.42	11.50 "
O	14.61	14.16 "

Die Säure besitzt also die Zusammensetzung $C_{14}H_{26}O_2$. Sie wird mit ihren Eigenschaften später erwähnt unter den Produkten der Einwirkung von Kaliumhydrat auf den Aldehyd $C_{14}H_{26}O$.

Zunächst wurde die ätherische Lösung des condensirten Oels mit verdünnter Salzsäure gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, das zurückbleibende Oel hierauf der fraktionirten Destillation unterworfen, und zwar immer im Kohlensäurestrom, weil es sehr rasch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Nach Verjagung des Aethers steigt das Thermometer rasch bis auf 260° , zwischen welcher Temperatur und 300° weitaus die Hauptmenge übergeht.

Der Rückstand über 300° wird später erwähnt.

Die Fraktion $260-300^\circ$ siedet nach oft wiederholtem Fraktioniren ganz constant bei $277-279^\circ$.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I.	0.1796 g Substanz	gab 0.1979 g Wasser	und 0.5301 g Kohlensäure.
II.	0.1599 "	0.1812 "	0.4676 "
III.	0.1890 "	0.2146 "	0.5539 "

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{26}O$
C	80.49	79.74	79.92	80.00 pCt.
H	12.24	12.59	12.61	12.38 "
O	7.27	7.67	7.47	7.62 "

Diese Analysen wurden von drei verschiedenen Präparaten gemacht.

Dieser Körper hat also die Formel $C_{14}H_{26}O$ und bildet ein farbloses Oel von schwachem Geruch, welches bei -20° noch nicht erstarrt.

Es oxydirt sich sehr leicht an der Luft unter Bildung von Körpern, welche meistens oberhalb 300° siedend, und noch nicht isolirt worden sind. Sein specifisches Gewicht beträgt:

bei $15^\circ = 0.8494$

bei $30^\circ = 0.8416$

bei $35^\circ = 0.8392$

mit Wasser von denselben Temperaturen verglichen. Es reducirt ammoniakalisches Silbernitrat sehr leicht und mischt sich in jedem Verhältniss mit Aether, Alkohol, Chloroform u. s. w.

Nach monatelangem Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron verbindet es sich mit demselben zu einer krystallinischen Masse. Diese Verbindung wurde von dem überschüssigen $NaHSO_3$ abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen und zwischen Fliesspapier gepresst.

Um es ganz frei von $NaHSO_3$ zu bekommen, wurde es einige Male mit Wasser angefeuchtet und wieder gepresst.

Nachher wurde es getrocknet, mit Aether gewaschen, um Spuren von Oel wegzubringen, und wieder getrocknet. Es bildet eine sehr schöne, seidenglänzende, krystallinische Masse, welche ziemlich leicht löslich in Wasser ist.

Eine Natriumbestimmung gab folgende Zahlen:

0.4622 g Substanz gaben 0.1105 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.74 \text{ pCt. Na.}$

Die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O NaHSO}_3$ verlangt 7.32 pCt.

Der Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$ entsteht aus zwei Molekülen Oenanthol durch Wasserausscheidung, gerade in derselben Weise wie Crotonaldehyd aus Acetaldehyd, nach der Gleichung:



Der ölige Rückstand der Condensationsprodukte, welcher über 300° siedete, wurde, da er sehr dick war, zuerst *in vacuo* ohne Thermometer destillirt und dann weiter fraktionirt unter 350 mm Druck.

Die Hauptportion ging zwischen $320-350^\circ$ über; es blieb aber ziemlich viel in der Retorte zurück, welches erst oberhalb 350° siedet.

Nach oft wiederholter fraktionirter Destillation wurde eine Hauptportion bei $330-340^\circ$ erhalten. Dieselbe bildet ein hellgelbes, sehr dickes Oel von unangenehmem Geruch, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt. Es mischt sich in jedem Verhältniss mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln und reducirt ammoniakalisches Silber.

Sein specifisches Gewicht beträgt:

bei $15^\circ = 0.8831$

bei $30^\circ = 0.8751$

bei $35^\circ = 0.8723$

mit Wasser von denselben Temperaturen verglichen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I.	0.2298 g Substanz	gab	0.2645 g Wasser	und	0.7064 g Kohlensäure.
II.	0.1864 „	„	0.2130 „	„	0.5723 „
III.	0.2096 „	„	0.2377 „	„	0.6433 „
IV.	0.2347 „	„	0.2663 „	„	0.7229 „

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}$
C	83.83	83.73	83.72	84.00	83.58 pCt.
H	12.78	12.69	12.60	12.60	12.43 „
O	3.39	3.58	3.68	3.40	3.98 „

No. I u. II waren von dem ersten Versuch, No. III u. IV wurden später gemacht.

Dieser Körper hat also die Zusammensetzung $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}$ und entsteht aus vier Molekülen Oenanthol jedenfalls nach der Gleichung



Die bis jetzt isolierten Produkte der Einwirkung von verdünntem Kali auf Oenanthol sind: Heptylsäure, die Säure $C_{14}H_{28}O_2$, und die Aldehyde $C_{14}H_{28}O$ und $C_{28}H_{50}O$ nebst höheren Condensationsprodukten, welche oberhalb 360° siedend.

Einwirkung von Zinkchlorid auf Oenanthol.

Dieser Versuch wurde angestellt, um zu sehen, ob zwischen Oenanthol und Chlorzink eine ähnliche Reaktion stattfinden würde, wie zwischen Acetaldehyd und Chlorzink, und in der Hoffnung, einen Aldehyd zu bekommen, welcher dem Crotonaldehyd entsprechen sollte.

Chlorzink wie Kaliumhydrat wirkt sehr heftig auf trockenes Oenanthol. Wenn beide zusammen erwärmt werden, bilden sich bald zwei Schichten, von welchen die untere eine wässrige Lösung von Chlorzink ist.

Nach vielen Versuchen fand man folgendes Verfahren als das zweckmässigste:

Man schüttelt Oenanthol mit Wasser, bis es vollkommen nass ist, trennt es von dem Wasser mittelst eines Scheidetrichters, und erwärmt dann mit sehr wenig trockenem Zinkchlorid auf einem Wasserbad.

In zwei Tagen ist die Einwirkung fertig. Zunächst wurde das Öl mit Wasser gut gewaschen, bis es vollkommen frei von Zinkchlorid war, getrocknet und im Kohlensäurestrom fraktioniert. (Es ist besser, zuerst *in vacuo* zu destillieren, weil sehr viele Schmierer dabei sind, welche den Siedepunkt der anderen Öle erhöhen.)

Nachdem unverändertes Oenanthol abdestilliert ist, steigt das Thermometer rasch bis 260° , zwischen welcher Temperatur und 300° die Hauptpartie übergeht.

In der Retorte bleibt sehr viel Rückstand, über 300° , welcher nicht untersucht wurde, jedenfalls enthält er den Körper $C_{28}H_{50}O$, und weitere Condensationsprodukte, wie bei der Einwirkung von Kaliumhydrat auf Oenanthol.

Die Fraktion ($260-300^\circ$) wurde zunächst weiter fraktioniert im Kohlensäurestrom.

Nach oft wiederholtem Fraktionieren bekam man als Hauptfraktion $276-280^\circ$, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

I. 0.1598 g Substanz gab 0.1790 g Wasser und 0.4659 g Kohlensäure.
II. 0.1527 „ „ 0.1710 g „ 0.4479 „ „

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{28}O$
	I.	II.	
C	79.54	79.97	80.00 pCt.
H	12.44	12.44	12.38 „
O	8.02	7.59	7.61 „

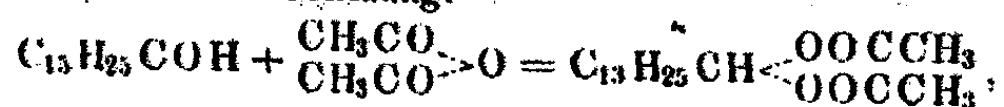
Der Körper besitzt also die Formel $C_{14}H_{26}O$ und ist ohne Zweifel dieselbe Substanz, wie die früher durch die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Oenanthol erhaltene.

Er zeigt denselben Siedepunkt, dasselbe spezifische Gewicht, und seine Eigenschaften stimmen überhaupt mit denen des anderen vollkommen überein. Das Zinkchlorid wirkt, wie das Kaliumhydrat, Wasser entziehend.

Die Ausbeute bei dieser Einwirkung ist ungefähr 30 pCt., die bei der Einwirkung von Kaliumhydrat ca. 70—83 pCt. des angewendeten Oenanthols.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf $C_{14}H_{26}O$.

In der Hoffnung, von dem Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ ein Diacetat zu bekommen, nach der Gleichung:



wurde das Oel mit zweimal der berechneten Menge Essigsäureanhydrid gekocht.

Da jedoch nach 3 Tagen wenig oder gar keine Einwirkung eingetreten war, wurde das Gemisch in zugeschmolzenen Röhren 3 Tage auf 180° erhitzt und dann fraktioniert.

Nach Abdestilliren des unveränderten Anhydrids stieg das Thermometer sehr rasch bis auf 270° , wo etwas unverändertes Oel überging; es blieb aber eine ziemlich grosse Menge in der Retorte, welche *in vacuo* weiter destillirt wurde.

Nach oft wiederholtem Fraktioniren bekam man ein Oel, welches zwischen 330 — 340° , bei 350 mm Druck, siedete. Dasselbe ist ein hellgelbes, sehr dickes Oel, welches aber, da es beim Erhitzen mit Kaliumhydrat keine Essigsäure giebt, keine Acetylgruppe enthält.

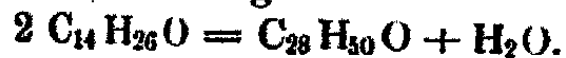
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0.2353 g Substanz gab 0.2600 g Wasser und 0.7242 g Kohlensäure.
II. 0.1975 g Substanz gab 0.2219 g Wasser und 0.6069 g Kohlensäure.

	Gefunden		Ber. für $C_{28}H_{50}O$
	I.	II.	
C	83.94	83.81	83.58 pCt.
H	12.28	12.48	12.43 »
O	3.78	3.71	3.98 »

Es entsteht also der Körper $C_{28}H_{50}O$, derselbe, welcher bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Oenanthol sich bildete.

Essigsäureanhydrid wirkt also wasserentziehend auf zwei Moleküle $C_{14}H_{26}O$ nach der Gleichung:



Um einigen Aufschluss über die Constitution dieses Körpers zu erhalten, wurde er mit festem Kali geschmolzen. Die Masse wurde

sehr dick und schwarz. Nach Abkühlung wurde sie in Wasser gelöst und das Öl mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem zurückbleibenden Kaliumsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther die entstandene Säure extrahiert. Die Menge der Säure war sehr klein. Sie siedete fast vollständig zwischen 190—230°. Diese wurde in's Kaliumsalz umgewandelt und, nach dem Reinigen durch Alkohol, mit Silbernitrat gefällt.

Eine Silberbestimmung des gewaschenen und getrockneten Silber-salzes gab folgende Zahlen:

0.3307 g Substanz gab 0.1572 g Silber = 47.53 pCt.

Berechnet für $\begin{cases} C_7H_{15} \\ COOAg \end{cases} = 48.43 \text{ pCt.} : \begin{cases} C_6H_{13} \\ COOAg \end{cases} = 45.57 \text{ pCt.}$

Es war also jedenfalls ein Gemisch von heptyl- und hexylsaurem Silber.

Um zu sehen, ob vielleicht Essigsäure oder irgend eine niedrig siedende Säure sich gebildet hatte, wurde die wässrige Lösung, welche von der ätherischen Lösung der beiden Säuren getrennt worden war, mit Wasserdampf destilliert.

Das Destillat reagiert nur sehr schwach sauer, so dass die Darstellung eines Kaliumsalzes nicht gelang. Die saure Reaktion war jedenfalls durch Spuren Heptylsäure hervorgerufen.

Es scheint also, dass nur Hexyl- und Heptylsäure in kleinen Quantitäten bei der Einwirkung von Kaliumhydrat auf $C_{28}H_{56}O$ entstehen.

Versuche wurden gemacht, das übrig bleibende Öl *in vacuo* zu destillieren, allein es zersetzte sich und siedete über 350° *in vacuo*.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf $C_{14}H_{26}O$.

Da der Körper $C_{14}H_{26}O$ die Eigenschaften eines Aldehyds besitzt, gleichzeitig aber auch ungesättigt ist, schien es von grossem Interesse, die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf denselben zu untersuchen. Die Reaktion wurde I. in saurer Lösung, II. in alkalischer Lösung ausgeführt.

I. Zuerst wurden 40 g $C_{14}H_{26}O$ in Eisessig gelöst und ein Ueberschuss von Natriumamalgam unter Abkühlung langsam zugegeben.

Da durch die Bildung von Natriumacetat die Flüssigkeit sich sehr verdickte, wurde das Öl ein paar Mal abgeschieden, gewaschen, getrocknet, wieder in Eisessig gelöst und mit Natriumamalgam wie zuvor behandelt.

Die Abscheidung der entstandenen Produkte erfolgte durch Zusatz von viel Wasser und Ausschütteln mit Äther. Die getrocknete ätherische Lösung wurde fraktioniert.

Die Hauptmenge ging zuerst zwischen 270—300° über, nach oft wiederholtem Fraktionieren zwischen 282—290°. Die Analyse lieferte

folgendes Resultat: 0.1906 g Substanz gab 0.2199 g Wasser und 0.5527 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{28}O$
C	79.08	79.25 pCt.
H	12.83	13.21 »
O	8.09	7.54 »

II. Die Reduktion in alkalischer Lösung wurde in folgender Weise ausgeführt:

100 g $C_{14}H_{28}O$ wurden in 400 g Aether gelöst und in einer grossen Flasche in Verbindung mit einem Rückflusskühler auf reines Wasser gegossen. Hierauf gab man sehr langsam die doppelte (für 2 H) berechnete Menge Natrium hinzu. Die Einwirkung dauert ungefähr 7 Tage.

Die ätherische Schicht wurde hierauf mit verdünnter Salzsäure gewaschen, mit Chlorkalcium getrocknet und das in ihr gelöste Oel der fraktionirten Destillation unterworfen. Bei weitem der grösste Theil siedete zwischen $260-310^{\circ}$, doch blieb eine ziemliche Menge zurück, welche über 310° siedete und später erwähnt wird. Um unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen, wurde diese Fraktion $260-310^{\circ}$ mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Rohr 3 Tage auf 180° erhitzt. Dabei wurde das $C_{14}H_{28}O$ weiter condensirt und der Siedepunkt dabei erhöht, während der, durch die Einwirkung von nascentem Wasserstoff gebildete Alkohol ein Acetat bildete, welches bei ungefähr derselben Temperatur siedet und sehr leicht durch fraktionirte Destillation von dem Körper $C_{25}H_{50}O$ zu trennen ist.

Nach wiederholter fraktionirter Destillation erhielt man ein schönes, wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, welches bei $285-290^{\circ}$ siedete. Sein specifisches Gewicht beträgt

bei $15^{\circ} = 0.8680$

bei $30^{\circ} = 0.8597$

bei $35^{\circ} = 0.8568$

mit Wasser von derselben Temperatur verglichen. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

I. 0.2367 g Substanz gab 0.2600 g Wasser und 0.6583 g Kohlensäure.

II. 0.2130 » » » 0.2298 » » » 0.5919 » » »

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{27}OC_2H_5O$
	I.	II.	
C	75.85	75.78	75.59 pCt.
H	12.20	11.98	11.81 »
O	11.95	12.24	12.59 »

Folgende Essigsäurebestimmung wurde ausgeführt:

2.3442 g Substanz, mit alkoholischem Kali verseift, gaben 0.9256 g Kaliumacetat = 24.16 pCt. $C_2H_3O_2$; berechnet für $C_{14}H_{27}(OC_2H_3O)$

= 23.62 pCt. Dieses Acetat wurde zunächst gänzlich verseift mit alkoholischem Kali und der Alkohol fraktioniert. Zuerst ging fast Alles zwischen 270—290° über. Der Rückstand war ganz unbedeutend.

Nach oft wiederholtem Fraktioniren bekam man ein wasserhelles Oel, welches zwischen 280—283° siedete.

Die Analyse gab folgende Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_{26}O$ übereinstimmen:

I. 0.1723 g Substanz gab 0.2021 g Wasser und 0.4999 g Kohlensäure.
II. 0.1950 " " 0.2354 " " 0.5643 " "

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{26}O$
	I.	II.	
C	79.12	78.93	79.25 pCt.
H	13.03	13.41	13.21 "
O	7.85	7.66	7.54 "

Der Alkohol ist ein farbloses, schwach riechendes, in Wasser fast unlösliches Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt und sich an der Luft nicht oxydirt. Weder verbindet er sich erklärlicherweise mit saurem, schwefligsaurem Natron, noch reducirt er ammoniakalische Silberlösung. Sein Specifisches Gewicht ist:

bei 15° = 0.8520

bei 30° = 0.8444

bei 35° = 0.8418

mit Wasser von denselben Temperaturen verglichen. Er entsteht aus $C_{14}H_{26}O$ nach der Gleichung:



Die Portion, welche oberhalb 300° siedete (durch die Einwirkung von nascirenden Wasserstoff auf $C_{14}H_{26}O$), wurde zunächst *in vacuo* fraktioniert. Zuerst ging fast Alles zwischen 310—350° über (bei 300 mm Druck) und lieferte dieses nach oft wiederholtem Fraktioniren die Hauptportion 330—340°.

Die Analyse ergab:

0.1424 g Substanz gab 0.1634 g Wasser und 0.4370 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{50}O$
C	83.69	83.58 pCt.
H	12.74	12.43 "
O	3.57	3.98 "

Es war also der Aldehyd $C_{28}H_{50}O$, welcher sich jedenfalls durch das, bei der Einwirkung von Natrium entstehende Natriumhydrat aus $C_{14}H_{26}O$ durch Condensation gebildet hatte.

Der nascirende Wasserstoff scheint keinen weiteren Einfluss darauf gehabt zu haben.

Um zu beweisen, dass er ungesättigt war, wurde er in Schwefelkohlenstoff gelöst, abgekühlt und Brom zugegeben. Die Farbe des Broms verschwand ohne Bromwasserstoffentwicklung.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf $C_{13}H_{25}CH_2OH$.

Um zu sehen, ob man durch Addition von noch zwei Wasserstoffatomen nicht den gesättigten Alkohol $C_{14}H_{30}O$ bekommen konnte, wurden folgende Versuche angestellt:

Der Alkohol $C_{14}H_{28}O$ wurde in Aether gelöst, auf Wasser gegossen und mit einem grossen Ueberschuss von Natrium behandelt. Nach ungefähr 7 Tagen wurde Eisessig zugegeben, bis die Flüssigkeit sauer reagirte und die Einwirkung weiter fortgesetzt.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde die ätherische Lösung von der wässrigen Schicht getrennt, gewaschen, getrocknet, und nachdem der Aether abdestillirt worden war, das Oel fraktionirt. Zuerst ging der grösste Theil zwischen $260-290^\circ$ über, welcher nach oft wiederholtem Fraktioniren die Hauptfraktion $270-275^\circ$ lieferte.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.1612 g Substanz gab 0.2028 g Wasser und 0.4669 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{30}O$
C	78.99	78.50 pCt.
H	13.98	14.02 „
O	7.03	7.48 „

Es scheint, dass der Alkohol $C_{14}H_{30}O$ bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff entsteht, nur ist die ungesättigte Verbindung sehr schwer zu sättigen. Weitere Angaben über diesen Alkohol finden sich später bei Besprechung der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf den Aldehyd $C_{14}H_{28}O$.

Um das Acetat zu bekommen, wurde der Alkohol im zugeschmolzenen Rohr mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 2 Tage auf $180-200^\circ$ erhitzt. Das Reaktionsprodukt ging fast vollständig zwischen $260-290^\circ$ über; nach mehrmaligem Fraktioniren hauptsächlich bei $275-280^\circ$. Die Analyse ergab:

0.1320 g Substanz gab 0.1501 g Wasser und 0.3643 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{28}OC_2H_5O$
C	75.27	75.00 pCt.
H	12.62	12.50 „
O	12.10	12.50 „

Die Zahlen stimmen also mit der Formel des Acetats überein.

514. O. Wallach: Zur Nomenklatur komplioirter Azoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. November: verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Den nachstehenden Abhandlungen sehe ich mich genöthigt einige Worte über die Benennung der darin besprochenen Azoverbindungen voranzuschicken.

Bei der Wahl der Namen für die neulich¹⁾ von mir beschriebenen Azokörper lag es durchaus nicht in meiner Absicht, mich in Gegensatz zu den Vorschlägen zu stellen, welche früher²⁾ bezüglich einer Regelung der betreffenden Nomenklatur von C. Heumann ausgingen. Das Wesentlichste und das, was auf ganz allgemeine Anerkennung rechnen könne, schien mir in jenen Vorschlägen das zu sein, dass man z. B. die durch Kombination von Diazoverbindungen mit Phenolen entstehenden Körper nicht mehr »Oxyazoverbindungen« nennen, sondern den Namen des Phenols, aus dem die Substanzen sich ableiten, in den Namen der neuen Verbindung aufnehmen, also für $C_6H_5N_2C_6H_4OH$ »Azobenzol-Phenol« oder »Phenol-Azobenzol« statt »Oxyazobenzol« sagen solle.

Ich habe mich nun auch derartiger, beiläufig von P. Griess eingeführter und sonst schon gebrachter³⁾ Namen bedient, also das Bioxyazobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_2$, mit Azobenzol-Resorcin bezeichnet u. s. f. Für Verbindungen, welche durch Einführung von 2 Azorresten in ein Phenol entstanden waren, stellte ich den zuerst eingeführten Rest vor den Namen des Phenols, den in zweiter Linie eingeführten hinter denselben. So entstanden Namen wie Azobenzol-Resorcin-Azotoluol und Azotoluol-Resorcin-Azobenzol. Dieser etwas schleppenden Namen hatte ich mich vorübergehend im vorliegenden Fall bedient, um die zu erörternden Isomerie-Verhältnisse möglichst auch in der Benennung der Verbindungen unzweideutig hervortreten zu lassen.

Indem Hr. Heumann nun neuerdings auf die angeregte Nomenklaturfrage zurückkommt⁴⁾, betont er, dass die betreffenden Namen für die Azoverbindungen deutlicher würden, wenn man das Wort »Azor« im Namen an die Stelle setze, an welche man die Gruppe N_2 in den dermalen gebräuchlichen Formeln stellt. Dies Verfahren hat für mich einige Bedenken. Da aber im grossen Ganzen nicht verkannt

¹⁾ Diese Berichte XV, 22.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2024.

³⁾ Vgl. Bolley, Farbstoffe, bearb. v. R. Meyer, S. 891 ff.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 813.

werden kann, dass mit allgemeiner Annahme jenes Vorschlags sich ein durchsichtiges Nomenklaturprincip schaffen lässt und namentlich eine Einigung der Chemiker bezüglich der Namengebung complicirter Verbindungen sehr wünschenswerth ist, so werde ich mich von jetzt an thunlichst dem anschliessen.

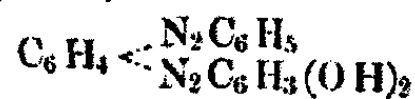
Ich meinerseits hatte weiter (l. c.) den Vorschlag gemacht, um Isomerieverhältnisse generell im Namen andeuten zu können, die complicirten Azoverbindungen als Dis- und Tris-Azoverbindungen einerseits, als primäre, secundäre, tertiäre u. s. w. andererseits zu unterscheiden, je nachdem ihre Darstellung aus gewöhnlichen Amidoverbindungen oder aus Amidazoverbindungen erfolgt.

Hr. Heumann acceptirt den ersten Theil des Vorschlags, hält aber die Gruppenbezeichnung »secundäre Disazoverbindungen« für überflüssig.

Es ist mir natürlich nicht entgangen, dass es nicht unbedingt nöthig ist, jene Unterscheidung in der Benennung einzuführen und dass man z. B. die Formel für die Verbindung



(aus Amidobenzol dargestellt) auch



schreiben und demselben Verbindungstypus zurechnen kann, wie die durch Wechselwirkung von 2 Molekülen Diazobenzol auf Resorcin dargestellte Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$. Mit jener unterscheidenden Benennung für diese isomeren Verbindungen wollte ich aber auch gar nicht ausdrücken, dass ein systematischer Unterschied zwischen ihnen gemacht werden müsse, sondern wünschte nur mit der Bezeichnung »gewöhnliche« und »secundäre« Disazo-Verbindung die sehr verschiedene Bildungsweise verschiedenartiger isomerer Azokörper in der Nomenklatur kurz und bequem andeuten zu können. Dieses Vortheils möchte ich mich einstweilen auch nicht begeben.

Mag man das Resorcin-disazo-benzol (= Azobenzol-Resorcin-Azobenzol, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$) und das Benzol-disazo-benzolresorcin (= Azo-Azobenzol-Resorcin, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2)$) beide zu derselben Klasse von Disazoverbindungen rechnen, so wird man innerhalb dieser Klasse bezüglich der Bildungsweise doch verschiedene Gruppen unterscheiden dürfen, in dem Sinne, wie ich es gethan habe. Keinenfalls wird man fürchten müssen, dass eine Verwirrung in der Nomenklatur angerichtet wird, wenn man einstweilen derartige Unterschiede zwischen Verbindungen macht, die sich zum Theil sehr verschieden verhalten und die man bisher durchaus nicht nach gleichen Methoden darstellen kann, obgleich sie bei einer systematischen Klassifikation zusammenzustellen sind.

Bei aller Anerkennung, dass eine möglichst geregelte Nomenklatur nach systematischen Principien anzustreben ist, wird man überhaupt doch ein solches Princip nie allzu pedantisch und einseitig durchführen dürfen. Niemand wird es für nachtheilig halten, wohl aber werden es viele, namentlich beim Unterricht, als einen sehr grossen Vortheil empfunden haben, dass wir z. B. das Phenol auch Phenylalkohol, Carbonsäure, Oxybenzol benennen können, je nachdem wir seine Stellung zu den Fettalkoholen, seine Beziehungen zum Benzol oder seinen chemischen Charakter u. s. w. hervorzuheben wünschen. Ebenso werden wir aber die Verbindung $C_6H_5N_2C_6H_4OH$, so sehr wir im Allgemeinen die Benennung »Phenol-azo-Benzol« für dieselbe bevorzugen mögen, gelegentlich einmal lieber »Oxy-Azobenzol« nennen, wenn wir gerade ihre Beziehungen zum Azobenzol erörtern; mir wenigstens würde es sehr unzweckmässig erscheinen, wollte man solche synonyme Bezeichnungen zu Gunsten eines Principes ganz aufgeben.

Ich habe daher auch in der folgenden Abhandlung die früher für die von mir dargestellten Azoverbindungen gebrauchten Namen nicht vollständig entfernt, sondern sie meist in Klammer neben die gesetzt, deren ich mich, um Uebereinstimmung zu erzielen, in der Folge vorzugsweise bedienen will.

515. O. Wallach und B. Fischer: Zur Geschichte der Azofarbstoffe.

(Zweite Abhandlung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ sind von dem Einen von uns eine Reihe von Disazoverbindungen beschrieben worden, welche durch Paarung von Diazoverbindungen mit einfachen Azoverbindungen des Resorcin entstehen. Wir haben, um die damals gewonnenen Untersuchungsergebnisse zu controlliren, die Versuche in etwas grösserem Maassstabe ausgeführt und können heute das bereits Mitgetheilte in mehrfacher Hinsicht ergänzen und einige der früher aufgeworfenen Fragen beantworten.

Als allgemeine Bemerkungen wollen wir Folgendes vorausschicken:

Um bei der Darstellung der betreffenden Verbindungen immer ähnliche Versuchsbedingungen zu erzielen, ist zur Gewinnung einer Diazoverbindung die als Ausgangsmaterial dienende Azoverbindung

¹⁾ Diese Berichte XV, 22.

$\text{RN}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ stets in 4 Molekülen Kali gelöst und in diese Lösung unter guter Abkühlung genau 1 Molekül einer entsprechenden Diazo-Verbindung eingetragen worden. Das Reaktionsprodukt wurde nach einigen Stunden filtrirt.

Es zeigte sich nun, dass unter diesen Bedingungen nie ein einheitliches Produkt entsteht, sondern immer mindestens zwei neue Disazoverbindungen, welche sich sehr verschieden bezüglich ihrer Löslichkeit in wässrigen Alkalien verhalten. Die eine ist in wässriger Natron- und Kalilauge leicht löslich und geht also beim Filtriren des Reaktionsprodukts in das Filtrat, die andere ist darin so gut wie unlöslich, bleibt also auf dem Filter.

Da dieses Verhalten immer wiederkehrt, so wollen wir die von uns beobachteten, in wässriger Natronlauge löslichen Verbindungen stets als α -Verbindungen, die unlöslichen als β -Verbindungen einführen.

Die α -Verbindungen werden aus der alkalischen Lösung durch Säuren quantitativ ausgefällt, sie geben meist gut charakterisirte Acetyl-derivate und lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe.

Die in wässrigen Alkalien unlöslichen β -Verbindungen lösen sich leicht in alkoholischen Alkalien auf und werden aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Säuren entziehen diesen unlöslichen Produkten das darin enthaltene Alkali. Zur Gewinnung der β -Verbindungen wurden die bei der Filtration des rohen Reaktionsprodukts auf dem Filter bleibenden Theile zur Zerlegung der in Wasser so schwer löslichen Alkalisalze mit Salzsäure digerirt, der ausgewaschene Rückstand durch Krystallisation gereinigt.

Die β -Verbindungen sind meist schlecht zu charakterisiren.

Gut krystallisirende Acetylverbindungen wurden aus ihnen nicht erhalten, die Schmelzpunkte sind (wie überhaupt bei allen tief gefärbten Verbindungen) sehr schwer bestimmbar. Es fehlen also wichtige Kriterien für die absolute Reinheit der Substanzen.

Allen β -Verbindungen gemeinsam ist, dass eben ihre Alkaliverbindungen sich schwer in Wasser¹⁾ und leicht in Alkohol lösen und

¹⁾ Bereits früher (l. c. S. 28) ist darauf aufmerksam gemacht worden, dass schon bei der Darstellung der gewöhnlichen Oxyazoverbindungen, $\text{RN}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, neben löslichen sich in Alkalien unlösliche Produkte bilden können. Auch diese sind als Alkaliverbindungen erkannt worden. Aus der seiner Zeit beschriebenen unlöslichen Verbindung, welche bei der Umsetzung von Diazoxytol mit einer alkalischen Resoreinlösung entsteht, konnte nach der Behandlung derselben mit Säuren und nachfolgender Krystallisation ein sehr gut charakterisirter Körper erhalten werden, dessen Analyse auf die Formel für eine Disazoverbindung leitet.

dass sie entweder direkt oder nachdem sie (unter später zu erörternden Bedingungen) eine Umwandlung erlitten haben, von concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe aufgenommen werden.

Wir haben uns endlich davon überzeugt, dass die Disazoverbindungen sich sehr leicht in Trisazoverbindungen überführen lassen, indem man die α -Disazoverbindungen in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen umsetzt. Diese Trisazoverbindungen sind aber bisher noch nicht näher untersucht.

Resorcin-disazo-benzol (Azobenzol-Resorcin-Azobenzol),
 $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung diente, wie früher schon angegeben, das Resorcin-azo-benzol, $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_2$. Typke¹⁾ nimmt an, dass letzteres in zwei Modifikationen, einer bei 161° und einer bei 215° schmelzenden existirt. Wir kommen auf diesen Punkt weiter unten zurück. Unseren Beobachtungen nach entsteht in fast reinem Zustande nur ein Resorcin-azo-benzol, wenn man Diazobenzolchlorid auf wässrige oder auf wässrige mit Natriumacetat versetzte Lösungen von Resorcin einwirken lässt. Dasselbe schmilzt in reinem Zustande bei 167—168° (Bayer und Jäger geben 166° an²⁾). Mit diesem Schmelzpunkt erhält man es leicht, wenn man das Rohprodukt in die Acetylverbindung (schmilzt ganz rein bei 102°) überführt, diese mit Alkalien zerlegt und die mit Säuren wieder abgeschiedene Verbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Bezüglich der Disazoverbindungen, welche bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Resorcin-azobenzol-Lösung entstehen, ist dem früher Mitgetheilten Einiges hinzuzufügen.

α -Resorcin-disazo-benzol bildet verfilzte, braunrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 213—215°, es löst sich schwer in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform, sehr leicht mit bordeauxrother Farbe in wässriger Natronlauge und mit rein rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Die Analyse der reinen α -Verbindung ergab:

	Berechnet für $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$	Gefunden			
C	67.93	68.4	67.8	67.77	67.56 pCt.
H	4.40	4.5	5.03	4.68	4.54 »
N	17.61	17.64	17.63	—	— »

Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid konnte diese α -Disazoverbindung in ein wohl charakterisirtes Diacetylderivat übergeführt werden. Dieser Körper krystallisirt aus siedendem Alkohol in hellbraunen, glänzenden, bei 183—184° schmelzenden Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte X, 1576.

²⁾ Diese Berichte VIII, 151.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_5N_2)_2C_6H_5(OCOCH_3)_2$		
C	65.67	65.81 pCt.
H	4.47	5.00 „

β -Resorcin-disazo-benzol wird am besten durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge von der α -Verbindung getrennt, unterscheidet sich von derselben aber auch durch geringere Löslichkeit in Chloroform und in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird die β -Verbindung in Form eines aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Krystallmehls erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 220° (früher wurde etwa 225° angegeben).

Concentrirte Schwefelsäure nimmt die umkrystallisirte Verbindung mit rein indigblauer Farbe auf, mit Kali versetzter Alkohol mit braunrother. Aus letzterer Lösung wird durch Wasser ein hochrothes Pulver gefällt, welches anscheinend aus der unveränderten Alkaliverbindung besteht.

Eine charakteristische Acetylverbindung konnte durch Kochen des β -Resorcin-disazo-benzol mit Essigsäureanhydrid nicht erhalten werden. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_5N_2)_2C_6H_5(OH)_2$		
C	67.93	67.54 67.77 pCt.
H	4.40	4.8 4.64 „
N	17.61	18.03 — „

Ein Unterschied in der Zusammensetzung zwischen der α - und β -Verbindung ist demnach nicht zu constatiren gewesen. In der ersten Abhandlung wurde aber schon auf die Möglichkeit hingewiesen, dass bei der Einführung eines zweiten Azorestes in das Resorcin-Azobenzol, das neu eingeführte Radical zum Theil in den Resorcin-, zum Theil in den Benzolrest gehen, also die beiden isomeren Verbindungen $(C_6H_5N_2)_2C_6H_5(OH)_2$ und $C_6H_5N_2C_6H_4N_2C_6H_5(OH)_2$ gleichzeitig entstehen könnten. Dass dem β -Resorcin-disazo-benzol indess die letztere Formel nicht zukommt, die beobachtete Verschiedenheit demnach auf anderen Verhältnissen beruht, wird durch die folgenden Versuche erwiesen.

Benzol-disazo-benzol-resorcin (Azo-Azobenzol-Resorcin),
 $C_6H_5N=N-C_6H_5N=N-C_6H_5(OH)_2$.

Die Umsetzung von diazotirtem Amidoazobenzol mit Resorcin wird am bequemsten in folgender Weise bewerkstelligt.

1 Molekül Amidoazobenzol und 1 Molekül Resorcin werden zusammen in Alkohol gelöst, der Lösung Essigsäure in genügendem Ueberschuss hinzugefügt und in die klare, abgekühlte Flüssigkeit unter Umschütteln eine Auflösung von 1 Molekül Natriumnitrit in Wasser

eingetragen. Der gebildete körnige Niederschlag wird nach einigen Stunden abfiltrirt. Um darin noch enthaltenes Ausgangsmaterial zu entfernen, wird vor der weiteren Verarbeitung zweckmässig mit Essigsäure gewaschen.

α -Benzol-disazo-benzol-resorcin wird isolirt, indem man das ursprüngliche Reaktionsprodukt mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung mit Wasser fällt, den gewonnenen Niederschlag mit Alkali behandelt und die alkalische, filtrirte Lösung durch Zusatz von Säure zerlegt. Es fällt die Verbindung α aus und wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Man erhält ein braunrothes, bei 183—184° schmelzendes Pulver, welches unter dem Mikroskop die Form sechsseitiger Tafeln zeigt, sich in Alkohol, Aether, Chloroform löst und von Alkalien sowohl, wie von concentrirter Schwefelsäure leicht mit carminrother Farbe aufgenommen wird.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N_2C_6H_5 \\ N_2C_6H_3(OH)_2 \end{smallmatrix}$		Gefunden	
C	67.93	67.4	67.5 pCt.
H	4.40	5.1	4.67 »
N	17.61	17.3	— »

Durch Kochen der Verbindung mit Essigsäureanhydrid wurde keine beständige Acetylverbindung erhalten.

β -Benzol-disazo-benzol-resorcin.

Die β -Verbindung bleibt beim öfteren Ausziehen des ursprünglichen Reaktionsprodukts zuerst mit siedendem Alkohol und dann mit Alkalien im Rückstande. Die fast vollständige Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Chloroform) ist für diesen Körper überhaupt charakteristisch. Er stellt ein braunes Pulver vor, das beim Reiben Metallglanz annimmt und bei 215° schmilzt. Während wässrige Natronlauge ihn gar nicht aufnimmt, lösen ihn alkoholische Alkalien mit blauvioletter Farbe. Wasser fällt aus dieser Lösung ein braunes Pulver. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit der Verbindung intensiv und rein blau, die Färbung bleibt beim Verweilen der Flüssigkeit an der Luft ziemlich lange bestehen.

Das Ergebniss der Analyse war folgendes:

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N_2C_6H_5 \\ N_2C_6H_3(OH)_2 \end{smallmatrix}$		Gefunden	
C	67.93	68.2	67.64 — pCt.
H	4.40	4.4	4.5 — »
N	17.61	17.78	17.60 18.03 »

Durch die vorstehenden Versuche ist nun nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Resorcin-azo-benzol einerseits

und von diazotirtem Amidoazobenzol auf Resorcin andererseits durchaus verschiedene Verbindungen entstehen.

Im Schmelzpunkt und Aussehen ähneln sich allerdings das β -Resorcin-disazo-benzol und das β -Benzol-disazo-Benzol-Resorcin. Das ganz verschiedene Verhalten beider gegen Lösungsmittel lässt aber auch hier den Gedanken an die Identität der Verbindungen nicht aufkommen und ist es somit als erwiesen zu betrachten, dass unter gewöhnlichen Bedingungen bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxyazoverbindungen wohl Disazoverbindungen, nicht aber sekundäre Disazoverbindungen entstehen.

Unaufgeklärt bleibt es vorläufig, worauf der Unterschied der als α - und β -Verbindungen unterschiedenen Körper beruht, deren verschiedenes Verhalten es unzulässig erscheinen lässt, eine ähnliche Constitution für sie anzunehmen.

Die Annahme, dass die β -Verbindungen Tris-azo-Verbindungen seien, wird durch den hierfür viel zu niedrig gefundenen Stickstoffgehalt widerlegt. Anhydride der α -Verbindungen können sie nach den vorliegenden Analysen auch nicht sein und man würde von derartigen Körpern auch erwarten müssen, dass sie bei der Behandlung mit Alkalien in die gewöhnlichen Hydrate zurückgehen.

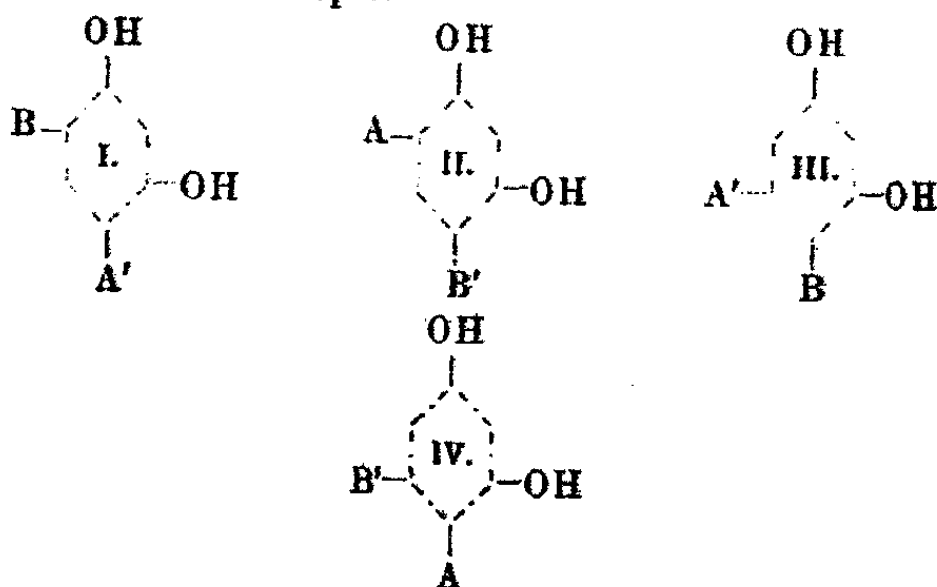
Von Typke ist nun, wie oben erwähnt wurde, angegeben worden, dass schon bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Resorcin, neben dem bei 167—168° schmelzenden, von uns als Ausgangsmaterial benutzten Körper, ein zweiter isomerer entstände, von dem er den Schmelzpunkt zu 215° bestimmte. Wir haben auf diese Verbindung gefahndet, von der ausgehend man zu noch weiteren isomeren Resorcin-disazo-benzol-Verbindungen ja würde gelangen können, sind ihm aber nicht begegnet, obgleich wir recht erhebliche Mengen von Resorcin verarbeitet. Allerdings haben wir bei der Darstellung von Resorcin-azo-benzol in geringen Mengen eine hellgelbe Verbindung von ganz anderen Eigenschaften als Nebenprodukt auftreten sehen, schreiben deren Entstehung aber einer unwesentlichen Verunreinigung des angewandten Resorcins zu. Der von Typke beschriebene Körper »dunkelrothe Krystallnadeln, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Natronlauge, Schmelzpunkt 215°« ähnelt aber bezüglich der gegebenen Signatur so ungemein unserem α -Resorcin-disazo-benzol, dass wir glauben möchten, Typke hat diese Verbindung in der Hand gehabt, die ja neben Resorcin-azo-benzol sehr leicht entstehen kann, wenn man einen kleinen Ueberschuss von Diazobenzol namentlich auf eine alkalische Resorcinlösung einwirken lässt. Durch die von ihm ausgeführten Analysen konnte Typke auf diesen Gegenstand nicht aufmerksam werden, da jene Monoazo- und Disazoverbindung im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sich nur wenig unterscheiden, eine Stickstoffbestimmung aber nicht vorliegt.

Wir haben nun weiter Thatsachen zu sammeln gesucht, welche dazu beitragen können, eine zweite in der früheren Abhandlung aufgeworfene Frage zu entscheiden, nämlich die, ob es gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge man zwei verschiedenartige Azoreste in das Resorcin einführt.

Es ist von einer Seite versucht worden, diese Fragestellung als mindestens unüberlegt hinzustellen¹⁾. Obgleich der Verfasser des betreffenden Artikels die Vorsicht gebraucht hat, sich nicht zu nennen und eine sehr geringe theoretische Einsicht verräth, so ist es vielleicht doch nicht überflüssig an der Hand übersichtlicher Formeln darauf hinzuweisen, dass sehr wohl isomere Verbindungen entstehen können, je nachdem man in das Resorcin z. B. zuerst einen Azobenzolrest und dann einen Azotoluolrest oder umgekehrt erst den Azotoluolrest und dann den Azobenzolrest einführt.

Wir wollen zwei verschiedenartige Radikale mit *A* und *B* bezeichnen und das zuerst eingeführte mit einem Strich.

Wenn nun z. B. jedes der eintretenden Radikale zu je einer (OH)-Gruppe des Resorcins in die Parastellung tritt, so entstehen, wie die Formeln I. und II. zeigen, welches Radikal auch zuerst eintreten mag, allerdings identische Körper.



¹⁾ Moniteur scientifique d. d. Quesneville 1882, 480 heisst es:

..... »M. Wallach distingue les isomères, suivant que c'est le radical diazoïque R ou celui R' qui s'est combiné le premier à la résorcine.

Il oublie dans tout ceci que la formule de la benzine est représentée par différents schémas, tous asymétriques et superposables, dont le plus élégant est, sans contredit, le moulin à vent. Dans ces conditions, construisez suivant ce modèle la formule du premier isomère et soufflez un peu dessus, le moulin tournera, et vous aurez l'image retournée de la seconde formule: les deux produits sont donc identiques; et voilà, ce n'est pas plus difficile que cela.

Ce qui est bien plus sérieux (!), c'est le fait publié par M. Typke, que la résorcine et la diazobenzol se combinent en donnant deux isomères, quo l'on peut séparer par l'alcool froid. En faisant tourner notre moulin à vent de quelque manière que ce soit, on ne trouve qu'un isomère possible. C'est peut être à une anomalie de ce genre (!), que l'on doit les isomères de M. Wallach (?).

Tritt aber der zuerst eingeführte Bestandtheil symmetrisch (in die Metastellung) zu den beiden OH-Gruppen, so müssen nothwendig verschiedene Verbindungen entstehen, je nachdem man A oder B zuerst einführt, welche Stellung auch später der in zweiter Linie eingeführte Rest einnimmt. Ein Blick auf die Formeln III. und IV. genügt, um das klar zu machen, wenigstens für Jeden, welcher nicht überhaupt die Thatsache der Ortsisomerie innerhalb der Benzolderivate abläugnen will. Aehnliche Betrachtungen zeigen, dass auch bei anderen Stellungen entsprechende Isomerieverhältnisse möglich sind und sonach schien uns die obige Fragestellung keineswegs missig.

Resorcin-disazo-toluol-benzol (Azotoluol-Resorcin-Azobenzol),
 $C_6H_4(CH_3)N \equiv N \cdots C_6H_2(OH)_2 \cdots N \equiv N \cdots C_6H_5$.

Als Ausgangsmaterial diente das bereits beschriebene Resorcin-azotoluol, aus Paratoluidin. Zur Charakterisirung wurde dasselbe noch in die schön krystallisirende Acetylverbindung verwandelt.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{20}H_{14}(CH_3)_2N_4O_2$		
C	65.38	65.70 pCt.
H	5.12	5.27 »

Die Acetylverbindung schmilzt bei 98°, sie zersetzt sich mit Natronlauge leicht unter Rückbildung von Resorcin-Azotoluol, das, so gereinigt, bei 183—184° schmolz.

Bei der Umsetzung der alkalischen Lösung des letzteren Körpers mit Diazobenzolchlorid entstehen auch in Alkalien lösliche sowie unlösliche Produkte¹⁾.

Das in Alkalien lösliche Produkt wurde als eine Gemenge zweier isomerer Substanzen erkannt, die sich nur durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol und Chloroform von einander trennen liessen. Die löslichere dieser Verbindungen soll mit α , die etwas schwerer lösliche mit α' bezeichnet werden.

α -Resorcin-disazo-toluol-benzol schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 195—196°²⁾ und besitzt eine bräunliche

¹⁾ Im Interesse einer einheitlichen Benennung sollen jene löslichen und unlöslichen Körper, wie oben festgesetzt, als α - und β -Verbindungen unterschieden werden. Es wird dadurch betreffs der in der ersten Abhandlung bei diesen Körpern gebrauchten Bezeichnung eine kleine Aenderung nöthig; in jener hatten nämlich die β -Verbindungen noch keine Berücksichtigung gefunden; dagegen waren zwei lösliche Verbindungen als α und β beschrieben. Der Einfachheit halber wollen wir im Text auf die frühere Abhandlung gar nicht zurückkommen und die bezüglich der früheren Angaben nöthigen Bemerkungen unter dem Text einfügen.

²⁾ Früher wurde 189° angegeben. Die Verbindung war damals noch nicht ganz rein.

Goldfarbe. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert dieser Körper eine gut krystallisierende gelbe Acetylverbindung, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 175—176° schmilzt. Die aus der Acetylverbindung durch Zerlegung mittelst Alkalien und nachheriges Ausfällen mit Säure wiedergewonnene Ausgangsverbindung α schmolz gleich wieder bei 195—196° und ändert den Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr.

Die Verbindung α entsteht nur in geringer Menge.

α' -Resorcin-disazo-toluol-benzol bildet die Hauptmenge des in Alkali löslichen Reaktionsprodukts¹⁾. Es ist von massivgold-ähnlichem Aussehen und stellt nach sehr wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol-Chloroform seinen Schmelzpunkt bei 241° ein, die noch mit α -verunreinigte Verbindung schmilzt niedriger. Die Acetylverbindung, aus den bei 241° schmelzenden Antheilen dargestellt, bildet, aus Alkohol krystallisirt, gelbe, bei 195—196° schmelzende Nadeln.

Berechnet		Gefunden
für	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{---C}_6\text{H}_2(\text{OCOCH}_3)_2$	
C	66.34	66.30 pCt.
H	4.8	5.10 »

Die aus der reinen Acetylverbindung wieder abgeschiedene Ausgangsverbindung schmilzt wieder bei 240—241° und ändert bei mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt nicht mehr. War die Acetylverbindung noch nicht ganz rein, so schmilzt das daraus abgeschiedene Resorcin-disazo-toluolbenzol niedriger, erhöht aber bei öfterem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt bis auf 241°.

Die Analyse von α' ergab:

Berechnet		Gefunden
für	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{---C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$	
C	68.67	68.63 pCt.
H	4.82	5.32 »
N	16.87	17.08 »

Sowohl die α - wie die α' -Verbindung lösen sich carmoisinroth in wässrigen Alkalien und auch roth in concentrirter Schwefelsäure.

Die in Alkalien unlösliche ursprüngliche Reaktionsmasse enthält das

β -Resorcin-disazo-toluol-benzol.

Diese früher noch nicht beschriebene Verbindung lässt sich schwer rein erhalten. Sie ist schwer löslich in Alkohol-Chloroform. Beim Umkrystallisiren aus dem heissen Lösungsmittel ergab sich die

¹⁾ Entspricht der früher (β) genannten Verbindung.

merkwürdige Thatsache, dass das ursprünglich in concentrirter Schwefelsäure roth lösliche Produkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren mit rein indigblauer Farbe von Schwefelsäure aufgenommen wurde. Es findet also während des Umkrystallisirens eine Veränderung statt¹⁾.

Die in Schwefelsäure blau lösliche Verbindung bildet braunschwarze, mikroskopische, bei 204—206° schmelzende Kryställchen, die in Alkohol schwer löslich sind, leichter in Chloroform.

Berechnet		Gefunden
für	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{---C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$	
C	68.67	68.08 pCt.
H	4.82	4.49 »
N	16.87	16.52 »

Resorcin-disazo-benzol-toluol (Azobenzol-Resorcin-Azotoluol),
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{---N=N---C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{---N}_2\text{---C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$.

Bei der Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid auf Resorcin-azobenzol wurden ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet wie die, welche eben beim Resorcin-disazo-toluol-benzol beschrieben worden sind. Es entstehen zwei in Alkalien lösliche Verbindungen α und α' , welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Chloroform getrennt wurden, und eine in wässrigen Alkalien unlösliche β .

α -Resorcin-disazo-benzol-toluol bildet Nadeln von dunkler Goldfarbe und wurde schon nach wenigen Krystallisationen vom Schmelzpunkt 195—196° erhalten. Ebenso stellte die in gelben Nadeln krystallisirende Acetylverbindung dieses Körpers ihren Schmelzpunkt gleich bei 175—176° ein und veränderte ihn auch bei häufigem Umkrystallisiren nicht. Mit Alkalien erwärmt ging sie in das bei 195—196° schmelzende Ausgangsprodukt zurück. — Die Analyse ergab:

Für die Bioxy-disazo-Verbindung:

Berechnet		Gefunden
für	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{---C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$	
C	68.67	68.58 pCt.
H	4.82	5.21 »
N	16.87	16.94 »

¹⁾ Aus dieser Thatsache erklärt es sich natürlich, dass früher angegeben werden konnte, es bilde sich bei der Wechselwirkung von Diazobenzolchlorid und Resorcinazotoluol keine mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösliche Verbindung.

Für die Acetylverbindung:

Berechnet		Gefunden
für	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5(\text{OCOCCH}_3)_2$	
C	66.34	66.24 pCt.
H	4.80	5.21 „

In den schwer löslichsten Antheilen von der Krystallisation des in überwiegender Menge entstandenen Produkts α fand sich das α' -Resorcin-disazo-benzol-toluol. Nach sehr wiederholten Krystallisationen erst gelang es, diese Verbindung von constantem Schmelzpunkt zu erhalten, der dann bei 241° lag. Die daraus dargestellte Acetylverbindung schmolz bei $196-197^\circ$ und krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln. Das aus der Acetylverbindung rückgebildete Ausgangsmaterial schmolz wieder constant bei $240-241^\circ$.

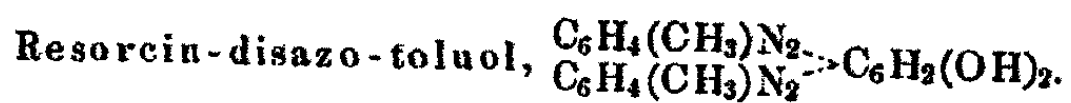
β -Resorcin-disazo-benzol-toluol fand sich in den in Alkali unlöslichen Parteen des Reaktionsprodukts. Dasselbe zeigte in seinem Verhalten die allergrösste Aehnlichkeit mit der letztbeschriebenen β -Verbindung gleicher Zusammensetzung, nur der Schmelzpunkt lag ein wenig niedriger (bei $197-198^\circ$).

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2$		
C	68.67	5.3 pCt.
H	4.82	68.57 "

Eine Vergleichung der Eigenschaften der je drei als α , α' und β vorstehend beschriebenen Verbindungen, muss es als zweifellos erscheinen lassen, dass die durch Einwirkung von Diazotoluol auf Resorcin-azo-benzol einerseits und von Diazobenzol auf Resorcin-azo-toluol andererseits entstehenden Verbindungen unter einander identisch sind.

Die Frage, ob es in Hinsicht auf die Bildung der betreffenden Disazoverbindungen gleichgültig ist, welchen Azorest man zuerst in das Resorcin einführt, ist damit aber noch keineswegs bejahend entschieden. Auf Grund unserer Beobachtungen möchten wir vielmehr die Ansicht aussprechen, dass doch eine Verschiedenheit obwaltet. Es entsteht nämlich, wie oben schon angedeutet wurde, in dem einen Fall von den beiden gleichzeitig auftretenden isomeren, als α und α' unterschiedenen Verbindungen die α -Verbindung, in dem anderen die α' -Verbindung in überwiegender Menge.

Wir haben nun noch einige andere Diazoverbindungen dargestellt, die nur ganz kurz Erwähnung finden sollen.



Eine alkalische Lösung von Resorcin-azo-*p*-toluol setzt sich mit diazotirtem Paratoluidin um. Dass eine solche Umsetzung

früher nicht erzielt wurde (vergl. vorige Abh. S. 27), lag nur an dem Einhalten ungünstiger Versuchsbedingungen. Es entsteht eine α - und β -Disazoverbindung, letztere in sehr reichlicher Menge.

α -Resorcin-disazo-*p*-toluol bildet gelbe, verfilzte Krystallnadeln, schwer löslich in Alkohol und kaltem Chloroform, gut löslich in siedendem Chloroform. Schmelzpunkt 255—256°.

	Berechnet für $(C_7H_7N_2)_2C_6H_2(OH)_2$	Gefunden
C	69.36	69.19 pCt.
H	5.20	5.37 »

β -Resorcin-disazo-*p*-toluol. Mikroskopische Krystalle von schwarzbrauner Farbe. Löst sich vor dem Umkrystallisiren aus heissem Chloroform mit rother, später mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Schmp. 202—203°.

	Berechnet für $(C_7H_7N_2)_2C_6H_2(OH)_2$	Gefunden
C	69.36	69.26 pCt.
H	5.20	5.28 »
N	16.20	16.60 »

Das Orthotoluidin verhält sich dem Paratoluidin ganz ähnlich.

Resorcin-azo-*o*-toluol bildet ziegelrothe Krystallnadeln und schmilzt bei 175—176°. Die schwer erstarrende Acetylverbindung dieses Körpers erhält man in orangegelben Krystallplatten vom Schmelzpunkt 74—75°.

α -Resorcin-disazo-*o*-toluol besteht aus braunrothen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 194—195°. Die β -*o*-Verbindung ähnelt der Para-Verbindung. Bei dem Versuche aus Orcin-azobenzol und Orcin-azo-toluol unter den eingangs angegebenen Bedingungen Disazoverbindungen darzustellen, entstanden ausschliesslich die in Alkalien unlöslichen Produkte.

516. O. Wallach: Ueber einen Weg zur Gewinnung neuer Azo- und Diazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu Disazoverbindungen ist man bisher auf zwei verschiedenen Wegen gelangt, entweder indem man zwei Diazoreste nach einander in ein Phenol einführte, oder indem man eine Monoamidoazoverbindung diazotirte und dann mit einem Phenol in Umsetzung brachte. Bezeichnen wir nun mit R ein Kohlenwasserstoffradikal, mit Ph

einen Phenolrest, so sind nach den bisherigen Methoden Körper von etwa folgendem Typus erhalten worden:



und zwar I. durch successive Einführung zweier Azoreste in Phenole, II. durch Wechselwirkung diazotirter Amidoazoverbindungen mit Phenolen.

Ein neuer Weg zur Darstellung von Disazoverbindungen würde sich bieten, wenn es gelänge in einem Diamin getrennt nacheinander jede der beiden Amidogruppen zu diazotiren und die entstandenen Diazoverbindungen successive mit Phenolen (oder auch Aminen) zu paaren. Man käme so u. a. zu Verbindungen vom Typus:



d. h. zu Körpern, die, wie man sieht, unter den bekannten Azoverbindungen noch keine Vertreter haben.

Bekanntlich ist aber eine schrittweise Diazotirung von Diaminen bisher nicht geglückt, vielmehr gehen die Orthodiamine unter dem Einflusse von Salpetersäure in Körper vom Typus des Amidoazophenylens, die Metadiamine in solche vom Typus des Phenylenbrauns (Triamidoazobenzol) alsbald über.

Ich habe nun den Versuch gemacht die Metadiamine doch in der angedeuteten Weise zu verwerthen und habe meinen Zweck in folgender Art erreicht.

In eine Amidogruppe eines Diamins wurde ein die Gruppe gegen den Angriff der Salpetersäure schützender Bestandtheil, (z. B. eine Acetylgruppe) eingeführt. Die entstandene Verbindung $\text{R} \begin{array}{c} \text{NHX} \\ \text{NH}_2 \end{array}$, die sich nun verhielt wie ein Monamin, wurde diazotirt und mit einem Phenol gepaart. Aus dem entstandenen Körper, $\text{R} \begin{array}{c} \text{NHX} \\ \text{N} \equiv \text{N} \end{array} \text{--- Ph}$, wurde die zuerst eingeführte Gruppe X wieder eliminirt, die nun vorhandene Amidogruppe in eine Diazogruppe verwandelt und letztere abermals mit einem Phenol in Umsetzung gebracht. Es entstand nun eine Disazoverbindung von obiger allgemeiner Formel.

Für meine Versuche wählte ich zunächst das bei 99° schmelzende Toluyldiamin. Dieses Amin wurde in die bereits von Hrn. Tiemann¹⁾ beschriebene Monoacetverbindung übergeführt, welche in langen weissen Nadeln krystallisirt und bei 159—160° schmilzt. In die durch Eis sorgfältig kühl gehaltene Auflösung des Monoacet-toluyldiamins in 2 Molekülen Salzsäure wurde eine Auflösung von

¹⁾ Diese Berichte III, 221.

1 Molekül Natriumnitrit eingetragen und diese Flüssigkeit mit einer alkalischen Lösung von 1 Molekül Phenol zusammengebracht. Es entsteht alsbald beim Zusammengiessen der beiden farblosen Flüssigkeiten eine rothe Färbung und aus der klaren Lösung scheiden Säuren einen gelben Körper in dicken Flocken aus. Diese Verbindung kann durch wiederholtes Lösen in Alkalien und Wiederausfällen mit Säuren leicht gereinigt werden. Sie ist in Alkohol schwer löslich, einmal gelöst kommt sie aus der alkoholischen Lösung aber schwer wieder heraus und zwar setzen sich manchmal schön ausgebildete Krystalle aus derselben ab, manchmal amorphe Flocken, die nach und nach gross krystallinisch werden. Es scheint also, als wenn die Verbindung in zwei Modifikationen existirte. Leichter als in Alkohol löst sich dieselbe in Eisessig, aus beiden Lösungen scheidet sie sich auf Wasserzusatz sofort aus.

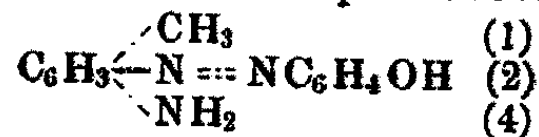
In krystallisirtem Zustande stellt sie goldgelbe bis rothgelbe Blättchen vor, die bei $252 - 253^{\circ}$ schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Verbindung, $C_6H_3(CH_3) \cdot \begin{smallmatrix} NHCOCH_3 \\ N \equiv N \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4OH$, ausreichend stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	66.91	66.55 pCt.
H	5.57	6.12 „

Um die Acetylgruppe aus diesem Körper zu entfernen, wird er mit einem grossen Ueberschuss¹⁾ 20 procentiger Salzsäure einige Zeit an aufsteigendem Kühler gekocht. Sobald eine tiefroth gefärbte, klare Lösung entstanden ist, lässt man die Flüssigkeit erkalten. Es scheiden sich aus derselben dann Krystalle einer salzsauren Amidoverbindung aus, die auf ein Filter gebracht werden. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und aus der Lösung wird durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat ein hellgelber Niederschlag — die freie Amidoverbindung — gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Substanz in feinen gelbbraunen Nadeln, die bei 172° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_6H_3(CH_3) \cdot \begin{smallmatrix} NH_2 \\ N_2C_6H_4OH \end{smallmatrix}$	Gefunden
C	68.72	68.60 pCt.
H	5.72	6.13 „

Das vorliegende Phenol-azo-*p*-Amidotoluol²⁾



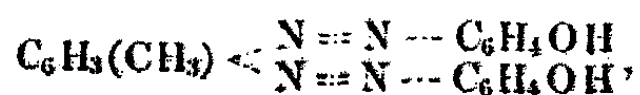
löst sich leicht in Säuren und in Alkalien, sehr schwer in kaltem

¹⁾ Auf 1 g etwa 20 ccm Salzsäure.

²⁾ Der Beweis dafür, dass die gegenseitige Stellung der Methyl-, Azo- und Amidogruppe der hier angenommenen entspricht, soll in der folgenden Abhandlung geführt werden.

Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether. Es ist wohl die erste Amidazoverbindung, die bekannt wird, in welcher nachgewiesener Maassen die Amidogruppe der Azogruppe gegenüber die Metastellung einnimmt. Beim Erhitzen für sich schmilzt die Substanz zunächst und zersetzt sich dann bei erhöhter Temperatur.

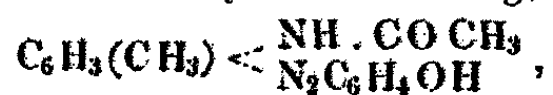
Wird eine Auflösung der Amidazoverbindung in Säuren mit einer Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit in der Kälte versetzt und die entstandene Diazoverbindung in eine alkalische Auflösung von Phenol gegossen, so färbt sich die Flüssigkeit rothgelb und Säuren scheiden daraus eine neue, in Wasser und Säuren unlösliche, in Alkalien leicht lösliche Substanz ab, welche zwar noch nicht näher untersucht worden ist, welche man aber unzweifelhaft als das Toluol-diazo-Phenol,



wird ansprechen dürfen. Statt mit dem gewöhnlichen Phenol lässt sich natürlich in entsprechender Weise das Phenol-azo-Amidotoluol auch mit anderen Phenolen und phenolartigen Körpern paaren.

Sehr bemerkenswerthe Erscheinungen treten ein, wenn man das Phenol-azo-Amidotoluol mit starker Salzsäure längere Zeit digerirt. Es bildet sich dabei eine Substanz, welche bei Gegenwart von Alkali (namentlich von Ammoniak) sehr schnell Sauerstoff aus der Luft absorbiert unter Bildung eines tiefblauen Farbstoffes.

Schon wenn man die acetylrte Verbindung,



zur Entfernung der Acetylgruppe in oben angegebener Weise mit Salzsäure kocht, zeigt es sich, dass die von dem ausgeschiedenen salzsauren Phenol-azo-Amidotoluol abfiltrirten sauren Laugen beim Neutralisiren mit kohlensauren Alkalien wenig von der Amidoverbindung mehr ausscheiden, bei geringem Vorwalten von Alkali aber sehr schnell sich intensiv blau färben und etwas von einem blauen Farbstoff absetzen. Zu den Umwandlungsprodukten der neuen Amidazoverbindung gelangt man nun auch am bequemsten, wenn man jene oben beschriebene Acetylverbindung mit concentrirter Salzsäure einige Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Ihr Inhalt ist von etwas ausgeschiedener kohligter Substanz meist etwas dunkel gefärbt. Die ausgeschiedenen festen Bestandtheile enthalten eine geringe Menge einer farblosen, in Aether löslichen, gut krystallisirenden Substanz von saurem Charakter, dieser Körper ist noch nicht untersucht worden. Das Hauptprodukt der Reaktion befindet sich in Lösung und besteht aus einem in Wasser ungemein löslichen salzsauren Salz. Dasselbe bleibt sehr dunkel gefärbt zurück, wenn man den filtrirten Röhreninhalt zur Trockene

dampft. Durch Kochen mit Thierkohle wird die Lösung entfärbt. Versetzt man die Flüssigkeit mit etwas Ammoniak und schüttelt sie mit Luft durch, so entsteht zunächst eine tiefblaue Färbung und allmählich setzen sich kupferglänzende Flocken eines blauen Farbstoffes ab, der durch Zusatz von Säuren roth wird.

Eine nähere Untersuchung überzeugte mich bald davon, dass das vorliegende Salz kein einheitlicher Körper sei. Versetzt man nämlich seine Auflösung mit überschüssigem Alkali und schüttelt mit Aether aus, so färbt sich die alkalische Flüssigkeit schnell intensiv roth¹⁾, in den Aether aber geht eine fast farblose, sehr schön krystallisirende Base in sehr reichlicher Menge, welche die erwähnte Farbenreaktion durchaus nicht zeigt und an ihrem Schmelzpunkt, sowie an ihren sonstigen Eigenschaften als Toluylendiamin erkannt wurde.

Damit ist angezeigt, wie der Gang der Zersetzung²⁾ der Amidoazoverbindung mit Salzsäure erfolgt: sie wird im wesentlichen aufgespalten in Toluylendiamin und in Paraamidophenol. Letzteres zeigt bekanntlich die oben erwähnte Farbreaktion, doch wäre es immerhin möglich, dass bei der Aufspaltung nicht das Amidophenol selbst, sondern einfache Umwandlungsprodukte desselben entstehen, denen ähnliche farbbildende Eigenschaften zukommen.

Es versteht sich von selbst, dass das Acetotoluylendiamin auch mit anderen Phenolen gepaart werden und mit diesen ähnliche Verbindungen, wie die eben beschriebenen liefern kann. Untersucht wurde das Paarungsprodukt mit β -Phenol.

¹⁾ Die Farbe schlägt beim Verdünnen der Flüssigkeit in blau um, überlässt man dieselbe längere Zeit sich selbst und säuert dann an, so fällt eine tief gefärbte Verbindung aus, welche sich ähnlich wie eine Oxyazoverbindung verhält.

²⁾ Gelegentlich der hier mitgetheilten Reaktion, welche auf die verhältnissmässige Unbeständigkeit der Metaamidoazoverbindung hinweist, möchte ich eine Beobachtung kurz erwähnen, die ich bereits vor etwa zwei Jahren bezüglich der Umwandlungsfähigkeit des gewöhnlichen Paraamidoazobenzols gemacht habe.

Kocht man freies oder besser salzsaures Amidoazobenzol an aufsteigendem Kühler mit dem mehrfachen Gewicht Eisessig, so schlägt die Farbe der anfangs rothbraunen Lösung nach einigen Stunden in ein tiefes blauviolett um. Durch den Einfluss der Essigsäure wird dem Amidoazobenzol Ammoniak entzogen (das sich in der essigsauren Flüssigkeit leicht nachweisen lässt) und es bildet sich eine neue Farbstoffbase, welche sich in Form körniger Massen abscheidet, wenn man die essigsaure Reaktionsmasse in Ammoniak giesst. In ihren Eigenschaften ähnelt diese Base sehr den Basen aus der Klasse der s. g. Induline (Azodiphenylblau). Es ist mir aber noch nicht gelungen bei der Analyse derselben Zahlen zu erhalten, aus welchen sich mit Sicherheit eine Formel berechnen lässt. Es scheint die Base kein ganz einheitlicher Körper

Das β -Naphthol-azo-Acetamidotoluol,

ist eine schön roth gefärbte Verbindung, welche ganz unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol ist, leichter in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform. Die umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 275—276°. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	71.47	71.32 pCt.
H	5.32	5.33 »

Auch aus dieser Verbindung lässt sich durch Kochen mit Salzsäure die Acetylgruppe abspalten.

Paart man das Acetotoluyldiamin statt mit β -Naphthol mit β -Naphtholsulfosäure, so bildet sich ein in Wasser sehr leicht löslicher schöner Farbstoff, der dem Ponceau des Handels nahe kommt. Ganz entsprechende Verbindungen entstehen, wenn man in eine Amidogruppe des Toluyldiamin statt Acetyl ein Phtalsäure- oder Benzoësäureradikal einführt und diese Produkte dann mit Phenolen paart.

Die Untersuchung, bei welcher Hr. Dr. H. Dettmer, namentlich durch Ausführung der mitgetheilten Analysen, mich in dankenswerther Weise unterstützt hat, wird fortgesetzt.

zu sein und eine in Säuren blau, eine andere in Säuren roth lösliche Verbindung zu enthalten.

Gleichzeitig beobachtete ich, dass die Umwandlung des Amidoazobenzols sich schneller und in augenscheinlich ähnlicher Weise vollzieht, wenn man der essigsauren Lösung des salzsauren Salzes 1 Molekül eines Phenols hinzufügt. Kocht man z. B. 3 Gewichtstheile salzsaures Amidoazobenzol mit 1 Gewichtstheile β -Naphthol und 3—4 Gewichtstheilen Eisessig, so schlägt die Farbe der Lösung bald in ein sehr schönes Blau um, nimmt man Phenol statt Naphthol in Violett. Die entstandenen Basen können ebenso abgeschieden werden, wie erst angegeben worden ist. Chrysoidin verhält sich ganz wie Amidoazobenzol.

Eine ähnliche, wenn auch im Einzelnen abweichende Beobachtung in Hinsicht auf Farbstoffbildung aus Amidoazobenzol ist nun neuerdings von J. R. Geigy durch Patent (D. P. 18360) geschützt worden. Nach diesem sollen durch Erhitzen von 1 Molekül Amidoazobenzol mit 4 Molekülen eines Phenols auf 130—200° Farbstoffe entstehen und zwar von Naphthol ein roth fluorescirender grauer.

517. O. Wallach: Ueber die Ueberführung von Toluylendiamin in ein neues Amidokresol und in γ -Orcin.

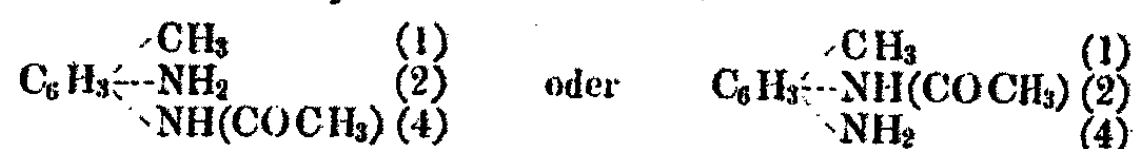
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ob in dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen, aus acety-

lirtem Toluylendiamin, $C_6H_3(CH_3) \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \text{ (1)} \\ \text{NH}_2 \text{ (2)} \\ \text{NH}_2 \text{ (4)} \end{smallmatrix}$, gewonnenen Phenol-azo-

Amidotoluol, $C_6H_3(CH_3)(N_2C_6H_4OH)(NH_2)$, der Azorest zum Methyl in der Ortho- oder in der Parastellung steht, muss davon abhängen, welche Amidogruppe sich das Acetylradikal beim Acetyliren des Toluylendiamins wählt. Diese nicht uninteressante Frage zu entscheiden, ob dem Monoacettoluylendiamin die Formel:



zukommt, war der ursprüngliche Zweck der folgenden Untersuchung.

1 Molekül Monoacettoluylendiamin wurde in 2 Molekülen Salzsäure gelöst und in die Lösung 1 Molekül einer Auflösung von Natriumnitrit eingetragen. Sobald die Flüssigkeit erwärmt wurde, entwickelte sich in lebhafter Weise Stickstoff. Als die Entwicklung schwächer geworden war, wurde die Flüssigkeit erkalten gelassen, aus der sich nunmehr in reichlicher Menge lange, spiessige Krystalle von gelber Farbe absetzten. Die Krystalle wurden abfiltrirt und, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in Form schön ausgebildeter, glänzender Prismen erhalten. Die Analyse ergab:

Ber. f. $C_6H_3(CH_3) \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NHCOCH}_3 \end{smallmatrix}$		Gefunden
C	65.45	65.03 pCt.
H	6.6	6.97 "
N	8.48	8.76 "

Die Verbindung ist demnach ein Acetamidokresol,



Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol. Beim trockenen Erhitzen sublimirt es unzersetzt in schönen, farblosen, bei 224—225° schmelzenden Krystallblättchen. Natronlauge nimmt die Verbindung mit Leichtigkeit auf, Säuren fällen sie aus der Lösung unverändert wieder aus.

Das Acetamidokresol entsteht bei richtig geleiteten Operationen (falls man nämlich die Umwandlung des diazotirten Acettoluylen-

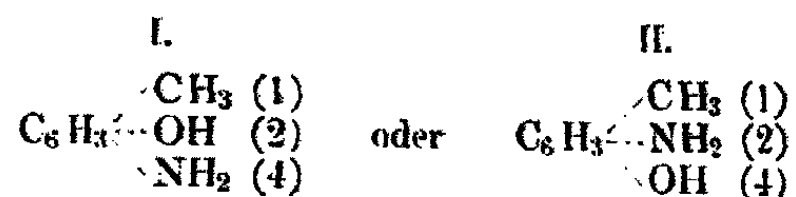
diamins in nicht zu saurer Lösung bewerkstelligte und nicht zu lange kochte) so gut wie quantitativ. Um die Acetylgruppe zu eliminieren, kocht man 1 Theil des Acetproduktes mit 10 Theilen 25procentiger Salzsäure etwa eine Viertelstunde an aufsteigendem Kühler. Nach dem Erkalten scheidet sich salzsaures Amidokresol in schönen Krystallen aus. Die Leichtigkeit, mit der auch diese Umwandlung sich vollzieht, macht es verständlich, dass schon bei der Darstellung des Acetamidokresols bei Gegenwart von viel Säure ein Theil des letzteren verseift werden kann. Nach dem Auskrystallisiren der Acetverbindung findet sich dann das sehr viel löslichere Chlorhydrat des Amidokresols in den Mutterlaugen, aus denen man es leicht nach dem Eindampfen durch Ausziehen mit Alkohol gewinnt.

Das salzsaure Amidokresol krystallisirt in schönen, farblosen, beständigen, glänzenden Blättchen, ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol, schwerer in concentrirter Salzsäure und kann aus einem Gemisch von Alkohol und Aether unkrystallisirt werden. Beim Erhitzen für sich sublimirt es in weissen Nadelchen.

Das freie Amidokresol erhält man aus der eben beschriebenen Verbindung sehr leicht, wenn man eine concentrirte, wässrige Lösung von 1 Molekül derselben mit einer Auflösung von genau 1 Molekül Kaliumbicarbonat versetzt. Das Amidokresol fällt dann in Form von Krystallblättchen aus. Dieselben sind ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem und krystallisiren daraus gut aus. Alkohol und Aether lösen den Körper auch schnell, letzterer entzieht ihn leicht wässrigen Lösungen. Säuren und Alkalien nehmen das Amidokresol gleich gut auf. Die aus Wasser krystallisirte Verbindung stellt farblose, fettig anzufühlende Blättchen oder Nadeln vor, die bei 159—161° schmelzen, beim vorsichtigen Erhitzen in schneeweissen Blättchen unzersetzt sublimiren und sich in reinem Zustande an der Luft lange unverändert halten. Die Analyse ergab:

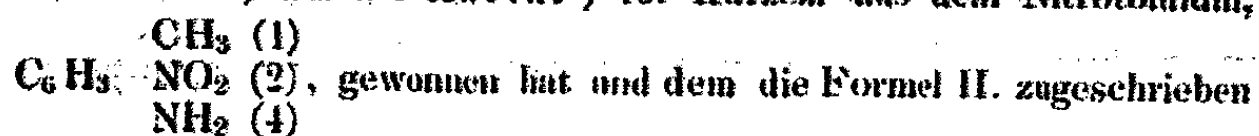
Ber. f. $C_6H_3(CH_3) \begin{smallmatrix} OH \\ NH_2 \end{smallmatrix}$		Gefunden
C	68.29	67.96 pCt.
H	7.32	7.62 »

Die Frage ist nun, ob dieses Amidokresol ein Derivat des *o*- oder *p*-Toluidins, beziehungsweise des *o*- oder *p*-Kresols ist, d. h., ob ihm die Formel:



zukommt.

Diese Frage war zu entscheiden durch einen Vergleich mit dem Amidokresol, welches Knecht¹⁾ vor Kurzem aus dem Nitrotoluidin,



ist. Das von ihm dargestellte salzsaure Amidokresol beschreibt Knecht als »undeutliche Krystalle, die sich an der Luft äusserst rasch zersetzen« und giebt die sehr charakteristische Reaktion an, dass eine Lösung dieses salzsauren Salzes mit Ammoniak versetzt und mit Luft in Berührung dunkelblaue Flocken ausscheidet, die sich in Alkohol mit schöner Fluorescenz lösen.

Da das oben beschriebene salzsaure Amidokresol diese Eigenschaften in keiner Weise zeigt, war ich von vorn herein geneigt anzunehmen, dass beide Verbindungen verschieden von einander seien, weil indessen Knecht das freie Amidokresol nicht dargestellt hat, schien es mir doch nöthig, diese Lücke auszufüllen und die betreffenden Verbindungen unmittelbar zu vergleichen.

Das salzsaure Amidokresol, welches ich auf dem von Knecht eingeschlagenen Wege aus Nitrotoluidin erhielt, war fast farblos. Die reinsten Antheile krystallisirten sofort in silberglänzenden Blättchen, die sich an der Luft lange unverändert hielten, die weniger reinen liessen erst nach dem Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure krystallinische Beschaffenheit erkennen. Eine wässrige Lösung selbst der reinsten Substanz zeigte, mit Ammoniak versetzt, in intensiver Weise die von Knecht erwähnte Farbreaktion. Die Flüssigkeit wird bald tiefblau und setzt Flocken von einem Farbstoff ab, der beiläufig in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem hat, den ich (wie in der vorhergehenden Abhandlung angegeben wurde) aus dem Zersetzungsprodukt des Phenol-azo-Amidotoluol erhielt.

Ich fand nun aber, dass es auf einem Irrthum beruht, wenn Knecht diese Reaktion dem Amidokresol zuschreibt. Setzt man nämlich zu einer wässrigen Lösung einer abgewogenen Menge des salzsauren Amidokresols eine Auflösung von genau 1 Molekül Kaliumbicarbonat und schüttelt die Flüssigkeit dann mit Aether aus, so geht in den Aether freies Amidokresol und scheidet sich aus dem Lösungsmittel in fast farblosen, schönen Krystallen ab, während die alkali-haltige Flüssigkeit an der Luft sehr schnell je nach der Concentration eine rothe oder eine tiefblaue Färbung annimmt. Das aus dem Aether herauskrystallisirte Amidokresol zeigt indess mit Ammoniak eine Farbreaktion gar nicht mehr, oder wenigstens nur (falls es nämlich noch etwas unrein ist) in verschwindendem Maasse.

¹⁾ Diese Berichte XV, 298 und Ann. Chem. Pharm. 215, 91.

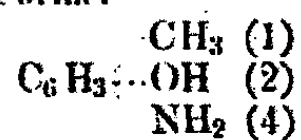
Es ist demnach jene Reaktion zurückzuführen auf das Vorhandensein einer geringen Menge einer Fremdschubstanz, die dem salzsauren Amidokresol ganz hartnäckig anhaftet.

Das reine Amidokresol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{NH}_2$ (2), ist farblos und zeigt

auch keine Neigung, sich an der Luft besonders schnell zu verändern. In kaltem Wasser ist es schwer löslich. Wenn man daher eine concentrirte wässrige Lösung des möglichst reinen salzsauren Salzes mit einer concentrirten Lösung von 1 Molekül Kaliumbicarbonat versetzt, so fällt das Amidokresol fast vollständig in Form eines dicken, weissen Niederschlages aus. War das salzsaure Salz noch sehr unrein, so ist der entstehende Niederschlag stark dunkel gefärbt, oder besteht sogar aus einer harzigen, schwer zu reinigenden Masse. Reinigen kann man das Amidokresol durch Krystallisation aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle, durch Krystallisation aus Aether und namentlich durch Sublimation, denn die Verbindung sublimirt leicht in ganz farblosen, gut ausgebildeten Krystallblättchen. Um aus der ganz unreinen Substanz den farbstoffbildenden Antheil fortzuschaffen, kann man übrigens auch die Eigenschaft des Amidokresols benutzen, mit Ammoniak keine feste Verbindung mehr einzugehen. Das rohe, salzsaure Salz wird in Ammoniak gelöst und in flachen Schalen bis zum vollkommenen Eintrocknen sich selbst überlassen. Durch den oxydirenden Einfluss der Luft wird die Fremdschubstanz in Farbstoff verwandelt. Ist die Masse trocken geworden, so wird durch wenig kalten Aether wesentlich das freie Amidokresol gelöst, während Salmiak und die Hauptmenge des Farbstoffs zurückbleibt. Aus dem Aether krystallisirt das Amidokresol gleich sehr schön aus; die anhaftende Färbung kann ihm durch Krystallisation aus Wasser mit Thierkohle oder durch Sublimation genommen werden.

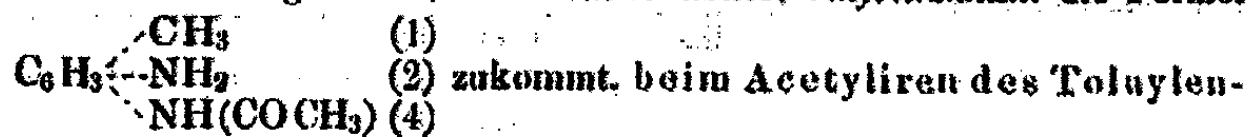
Den Schmelzpunkt der mehrfach umkrystallisirten und umsublimirten Substanz fand ich je nach deren Reinheit bei 138—139° oder bei 143—144°. Da nun das von mir aus Acetotoluyldiamin gewonnene Amidokresol nach mehrfachem Umkrystallisiren und Sublimiren immer den oben angegebenen Schmelzpunkt von 159—161° beibehielt, so ist man genöthigt, diese auf verschiedenen Wegen gewonnenen Amidokresole für isomer zu erklären. Ich werde es indess nicht unterlassen, beide Verbindungen noch einmal in grösserer Menge zu bereiten und durch Darstellung von Derivaten und deren Vergleich die Richtigkeit der gewonnenen Ansicht zu prüfen.

Einstweilen muss man für das Amidokresol aus Acetotoluyldiamin die oben als 1. bezeichnete Formel



annehmen, welche es als Derivat des Orthokresols kennzeichnet¹⁾.

Daraus folgt weiter, dass dem Monoacetyltoluyldiamin die Formel



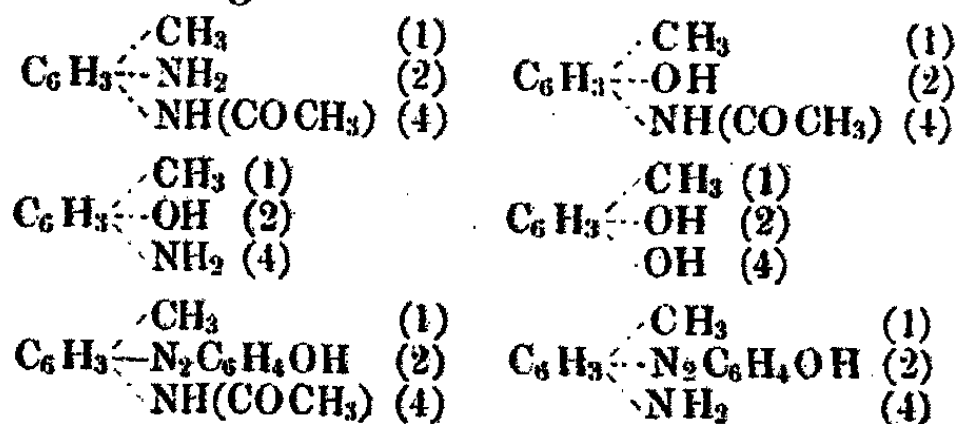
zukommt, beim Acetylieren des Toluyldiamins also das Acetyl zunächst in die Parastellung zum Methyl tritt.

Ich habe nun schliesslich in dem bei 159—161° schmelzenden Amidokresol die Amidgruppe durch Hydroxyl ersetzt. Die Reaktion (durch Diazotirung u. s. w. in bekannter Weise vollzogen) verläuft un-
gemein glatt.

Das entstandene 7-Orcin, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad (1) \\ \diagup \\ \text{---} \text{OH} \quad (2) \\ \diagdown \\ \text{---} \text{OH} \quad (4) \end{array}$, war in Wasser sehr

löslich, ebenso in Alkohol, Aether, Benzol. Das sublimirte Produkt schmolz bei 103°, das aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisirte bei 104—105°. Es gab die Flaoresceinreaktion sehr deutlich und ist also — wie ja nicht anders zu erwarten war — in Nichts verschieden von dem »Cresorcin« Knecht's.

Die Reihe der vom Acetyltoluyldiamin von mir abgeleiteten Derivate ist demnach folgende:



518. Eug. Leilmann: Ueber einen Fall von physikalischer Isomerie.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 27. November; verlesen i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl, welches aus dem von Fittig²⁾ dargestellten Diamidodibromdiphenyl durch Benzoylirung entsteht, zeigt in Bezug auf seinen Schmelzpunkt so eigenthümliche Erscheinungen,

¹⁾ Von den freien Amidokresolen, welche Hofmann und Miller neuerdings (diese Berichte XIV, 570) aus Orthokresol darstellten, sind Eigenschaften und Schmelzpunkte leider noch nicht angegeben worden.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 207.

dass ich dadurch veranlasst werde, darüber in einer besonderen Notiz kurz zu berichten.

Der oben erwähnte Körper krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen farblosen Nadeln; dieselben schmelzen im Capillarröhrchen bei 195° . Nimmt man, nachdem die Masse flüssig geworden ist, das Röhrchen plötzlich aus dem Bade heraus, so dass eine schnelle Abkühlung eintreten muss, so erstarrt der Röhreninhalt zu einer durchsichtigen glasigen Masse, welche, von Neuem in ein kaltes Bad getaucht, bei allmählich zunehmender Temperatur schon bei 99° schmilzt. Führt man nun mit dem Erhitzen fort, so hat man Gelegenheit zu beobachten, dass die Flüssigkeit zwischen 125 und 130° zu einer undurchsichtigen krystallinischen Masse erstarrt, welche wiederum bei 195° schmilzt. Besser kann man den ganzen Vorgang verfolgen, wenn man die aus Alkohol krystallisirte Substanz auf einem Uhrglase über der Flamme schmilzt, die glasig erstarrte Masse fein verreibt und in ein Capillarröhrchen bringt: man hat unter diesen Umständen ein undurchsichtiges Pulver im Röhrchen, kann also leicht das Schmelzen bei 99° beobachten, während bei einem durchsichtig erstarrten Inhalte die genaue Angabe des Schmelzpunktes mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Beim Forschen nach den Umständen, durch welche der Uebergang vom hoch- zum niedrig schmelzenden Zustande bedingt wird, stellte es sich heraus, dass die plötzliche Abkühlung von 195° auf die gewöhnliche Temperatur den Uebergang in einen anderen physikalischen Zustand hervorruft: lässt man nämlich die bei $+195^{\circ}$ im Röhrchen geschmolzene Substanz langsam im Bade erkalten, so erstarrt sie undurchsichtig krystallinisch und schmilzt nicht bei 99° , sondern erst bei 195° . Hieraus ergibt sich, dass nur die plötzliche Abkühlung des bei 195° geschmolzenen Körpers den Uebergang in die niedrig schmelzende Modification hervorruft: diese kann wiederum durch Erhitzung auf 130° in die hoch schmelzende übergeführt werden. Taucht man ein Röhrchen, welches die niedrig schmelzende Modification enthält, in ein auf 130° erwärmtes Bad, so kann man den Process des Schmelzens und des darauf folgenden Erstarrens innerhalb weniger Sekunden beobachten. Das Ueberführen von einer Modification in die andere und wieder zurück scheint sich beliebig oft wiederholen zu lassen. Die niedrig schmelzende Modification verliert ihre Eigenschaften auch nach wochenlanger Aufbewahrung nicht; löst man sie in Alkohol, so krystallisirt die hoch schmelzende Modification aus. Die beiden Zustände unterscheiden sich ausserdem dadurch, dass die hoch schmelzende Modification krystallinisch und die niedrig schmelzende glasig erstarrt. O. Lehmann¹⁾ hat eine Zusammenstellung ähnlicher Fälle von physikalischer Isomerie gegeben; in keinem derselben ist

¹⁾ Zeitschrift für Krystallographie I, [2], 1, 2, 4.

jedoch der Unterschied zwischen den Schmelzpunkten auch nur annähernd ein so grosser wie beim Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl, und ferner ist ein zweimaliges Schmelzen in demselben Capillarröhrchen meines Wissens bis jetzt noch nicht beobachtet. Ueber das chemische Verhalten des Dibenzoyldiamidodibromdiphenyls werde ich in der nachstehenden Abhandlung berichten.

519. Eug. Leilmann: Ueber einige Derivate des Diphenyls.

[Mittheilung aus dem chem. Hauptlaborat. der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das von Fittig¹⁾ beschriebene Dibromdiphenyl (Schmelzp. 164°) giebt je nach der Stärke der angewandten Salpetersäure drei Nitroprodukte, von denen die Dinitroverbindung von Fittig selbst dargestellt wurde.

Mononitrodibromdiphenyl, $C_6H_4Br \cdot C_6H_3BrNO_2$.

Es ist mit Schwierigkeiten verknüpft, in das Dibromdiphenyl eine Nitrogruppe einzuführen. Trägt man diese Substanz in Salpetersäure von wechselnden Concentrationsgraden ein, so wird man stets entweder ein nicht nitriertes Produkt oder das Dinitrodibromdiphenyl erhalten; es liegt das wahrscheinlich daran, dass das Dibromdiphenyl aus zwei ganz gleichen Gruppen zusammengesetzt ist, und wenn die Säure so concentrirt ist, dass sie eine Gruppe anzugreifen vermag, so wirkt sie auch zugleich auf die andere ein. Um zu einem Mononitroprodukt zu gelangen, empfiehlt sich folgende Vorschrift: man löst Dibromdiphenyl in heissem Eisessig, filtrirt nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Krystalle ab und versetzt die Lösung mit einem gleichen Volumen einer Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.52; die hierbei auftretende Erwärmung scheint günstig zu wirken. Man fällt sodann mit Wasser und zieht das erhaltene Nitroprodukt mit Alkohol von 40 bis 50° Wärme aus; hierbei geht das Mononitrodibromdiphenyl in Lösung, während etwas nicht angegriffenes Dibromdiphenyl zurückbleibt. Die Lösung dampft man zur Krystallisation ein und erhält die gewünschte Verbindung als einen gelblichen Krystallbrei, welcher die ganze Flüssigkeit ausfüllt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 127°; sie löst sich leicht in Alkohol, noch leichter in Benzol und Eisessig. Da das Dibromdiphenyl in Eisessig schwer löslich ist, so ist die Ausbeute an Mononitrodibromdiphenyl eine geringe.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 204.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_7Br_2NO_2$
C	40.20	40.34 pCt.
H	2.31	1.96 »
Br	44.41	44.82 »
N	4.08	3.92 »
O	—	8.96 »
		100.00 pCt.

Trinitrodibromdiphenyl, $C_6H_3BrNO_2 \cdot C_6H_3Br(NO_2)_2$.

Löst man Dibromdiphenyl in einem sehr grossen Ueberschusse der stärksten rauchenden Salpetersäure (spec. Gew. 1.55) und lässt die Lösung 24 Stunden in der Kälte stehen, so bildet sich Trinitrodibromdiphenyl; hat man zu wenig Salpetersäure in Anwendung gebracht, so krystallisirt das schwer lösliche Dinitroprodukt aus und entzieht sich der weiteren Einwirkung. Man reinigt das Trinitrodibromdiphenyl, indem man das mit Wasser ausgefällte Produkt aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet, so erhalten, kleine, farblose Nadeln, die sich in Alkohol schwer, leichter in Benzol lösen und bei 177° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_5Br_2N_3O_6$
C	32.09	32.30 pCt.
H	1.29	1.12 »
N	9.72	9.39 »

Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl, $(C_6H_3BrNHCOC_6H_5)_2$.

Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid auf das durch Reduktion von Dinitrodibromdiphenyl entstehende Diamidodibromdiphenyl. Die Reaktion geht bei 100° leicht vor sich; als Nebenprodukt bildet sich salzsaures Diamidodibromdiphenyl. Das Gemisch wurde mit Sodalösung behandelt, um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen, sodann mit kaltem Alkohol gewaschen, um die nicht umgesetzte Base aufzunehmen, und schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel.

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{18}Br_2N_2O_2$
N	5.51	5.09 pCt.
Br	29.50	29.09 »

Ueber die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung habe ich in der vorhergehenden Abhandlung berichtet.

520. Eug. Lellmann: Ein Unterschied im chemischen Verhalten der drei isomeren Phenylendiamine.

[Mittheilung aus dem chem. Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 27. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Untersuchungen von Hübner und von Ladenburg haben sich charakteristische Unterschiede im chemischen Verhalten der drei Phenylendiamine gegen Säuren resp. deren Chloride und Anhydride, gegen Aldehyde und gegen salpetrige Säure ergeben. Ein weiterer Unterschied der drei Isomeren zeigt sich im Verhalten ihrer Rhodanate; ich habe gefunden, dass sich dieselben bei ganz gleichen Bedingungen wie folgt zersetzen resp. umlagern:

Orthophenylendiamindirhodanat giebt Orthophenylenthioharnstoff,

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CS} + \text{CSNNH}_2;$$

Metaphenylendiamindirhodanat giebt Metaphenylendithioharnstoff,

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NHCSNH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHCSNH}_2 \end{array};$$

Paraphenylendiamindirhodanat giebt Paraphenylendithioharnstoff,

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NHCSNH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHCSNH}_2 \end{array}.$$

Die Meta- und Paraverbindungen verhalten sich also gleich, während das Orthoderivat abweicht, indem eine Abspaltung erfolgt und eine Condensation eintritt. Dass das Orthodiamin gegenüber den Meta- und Paraverbindungen ein charakteristisches Verhalten zeigt, steht mit den von Hübner und von Ladenburg gefundenen That-sachen im Einklange, da nur die Orthodiamine Anhydrobasen und beständige Aldehydine liefern; ebenso giebt das Orthodiamin allein eine Verbindung von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$.

Die Versuche finden sich im Nachstehenden beschrieben.

Orthophenylenthioharnstoff.

Ich habe der Gesellschaft bereits kurz über diese Verbindung berichtet¹⁾. Dem Gesagten ist noch hinzuzufügen, dass der Schmelzpunkt etwas höher, ungefähr bei 290° , liegt; derselbe lässt sich wegen des vorher eintretenden Schwarzwerdens nicht genau bestimmen. Schmilzt man den Harnstoff schnell, so schwärzt er sich wenig und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig krystallinischen Masse. Der Dampf verdichtet sich an kälteren Stellen zu schillernden Blättchen und ruft, eingeathmet, einen intensiv bitteren Geschmack hervor. Aus wässerigem Ammoniak krystallisirt der Körper in grossen, farblosen Blättern. Die Ausbeute ist eine befriedigende; aus 12 g Phenyl-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2146.

diaminchlorhydrat wurden 8 g Phenylthioharnstoff erhalten. Lässt man eine Lösung von Rhodanamon und Orthophenylendiaminchlorhydrat in Wasser wochenlang in der Kälte stehen, so bildet sich etwas Harnstoff.

Metaphenylendithioharnstoff.

Diese Verbindung wurde analog der vorigen gewonnen; sie bleibt nach der Extraktion der sie begleitenden Salze als schwach rötlich gefärbte, feinkristallinische Masse zurück, die in sämtlichen Lösungsmitteln sich schwer löst. In kleinen Mengen kann man den Harnstoff aus concentrirtem, wässrigem Ammoniak oder Eisessig umkrystallisiren; man verwendet jedoch am besten zu diesem Zwecke eine dünne Sodalösung. In grösserer Menge löst sich der Metaphenylendithioharnstoff in Alkalihydroxydlösungen, aus denen er sich durch Säuren als ein aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver ausfällen lässt. Die aus Sodalösung erhaltenen winzigen Blättchen schmelzen bei 215°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}N_4S_2$
N	24.99	24.78 pCt.
S	28.65	28.32 "

Ueberlässt man eine Lösung von Rhodanamon und Metaphenylendiaminchlorhydrat lange Zeit sich selbst, so bildet sich etwas Harnstoff.

Paraphenylendithioharnstoff.

Diese Verbindung bildet sich leichter als die vorhergehenden; trocknet man eine Lösung von Paraphenylendiaminchlorhydrat auf dem Wasserbade ein, so bildet sich viel Paraphenylendithioharnstoff; die Reaktion wird jedoch auch hier am besten durch einstündiges Erhitzen der eingetrockneten Masse auf 120° beendet. Nach dem Auslaugen mit Wasser bleibt der Harnstoff als undeutlich krystallinisches, schwach gelblich gefärbtes Pulver zurück; dasselbe ist jedoch in diesem Zustande schon völlig rein. Aus wässrigem Ammoniak erhält man die Verbindung in kleinen, farblosen Nadeln; in Alkohol löst sie sich schwer. Der Schmelzpunkt liegt bei 218°. Die Analyse bestätigt die angegebene Formel:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}N_4S_2$
N	24.96	24.78 pCt.
S	28.43	28.32 "

Die Untersuchung der Cyanate von Ortho- und Paraphenylendiamin behalte ich mir vor; der Metaphenylendithioharnstoff ist bereits von Warder¹⁾ dargestellt.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1180.

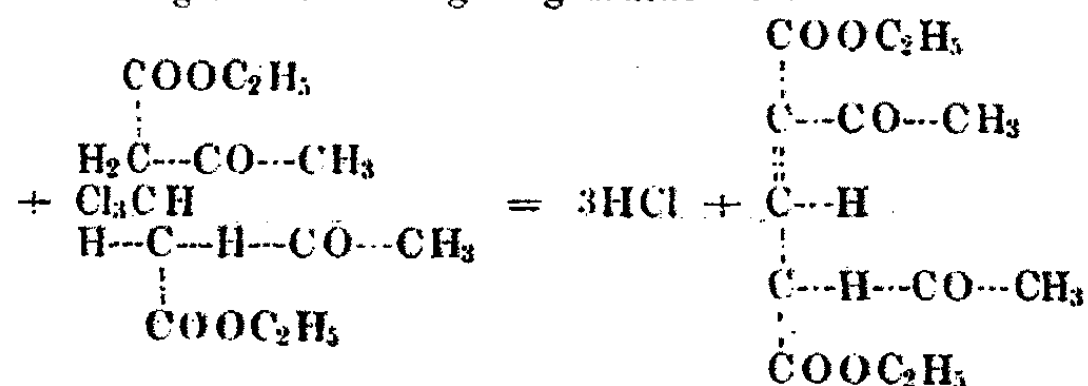
521. M. Conrad und M. Guthzeit: Einwirkung des Chloroforms auf Natriummalonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der k. Forstlehranstalt zu Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 26. November; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinnor.)

Alle bisher von uns beschriebenen Synthesen mittelst Malonsäureester beruhen darauf, dass wir irgend einen einwerthigen Rest ein- oder zweimal in die Malonsäure einführten. Wir haben uns weiter vorgenommen, die beiden leicht beweglichen Wasserstoffatome der Malonsäure auch durch mehrwerthige Radikale zu ersetzen. Hauptsächlich auf Grund der Perkin'schen Synthesen schien uns dies leicht erreichbar durch Condensationen zwischen Aldehyden (resp. Ketonen) und Malonsäure. Als wir aber gerade hierüber orientirende Versuche anstellten, veröffentlichte Hr. Claisen in diesen Berichten¹⁾ eine dasselbe Thema behandelnde vorläufige Mittheilung, die uns veranlasste, einen anderen Weg zu dem vorgesteckten Ziele einzuschlagen. Es soll uns jetzt die Einwirkung mehrfach halogensubstituierter, organischer Reste auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters zu verschiedenen interessanten Derivaten desselben führen. Ueber eine dieser Richtung angehörige, bis zu einem gewissen Abschluss bereits gediehene Untersuchung wollen wir hier berichten.

Bekanntlich haben bereits vor längerer Zeit A. Oppenheim und S. Pfaff²⁾ die Beobachtung gemacht, dass beim Zusammenbringen von Chloroform Chloral, Tetrachlorkohlenstoff oder Trichloressigester mit Natriumacetessigester der Aethylester der Oxyvitinsäure entsteht. Um diese höchst bemerkenswerthe Ueberführung des Acetessigesters in eine aromatische Verbindung zu erklären, nehmen die genannten Forscher an, dass die Reaktion in zwei Phasen verläuft und zunächst aus zwei Molekülen Acetessigester drei Wasserstoff- resp. Natriumatome austreten und sich mit den Chloratomen des Chloroforms verbinden, was durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Sonach wäre der Oxyvitinsäureester erst ein secundäres Produkt, das durch Condensation aus der primär gebildeten Diacetylverbindung

¹⁾ Diese Berichte XIV, 345.

²⁾ Diese Berichte VII, 929; VIII, 882; IX, 321.

einer zweibasischen ungesättigten Säure von der Formel $C_5H_6O_4$ hervorgeht.

Ist diese Ansicht richtig, so muss auch Malonsäureester und Natriumäthylat mit Chloroform eine ähnliche Verbindung liefern und diese, da die Bedingungen zu einer weiteren Condensation fehlen, leicht zu fassen sein. Dass dem wirklich so ist, wird aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen zu ersehen sein.

Werden 32 g Malonsäureester mit einer Lösung von 9.2 g Natrium in 200 cem absoluten Alkohols vermennt und sofort weiter 12 g Chloroform hinzugefügt, so tritt nur langsam in der Kälte, rasch dagegen beim Erwärmen eine Umsetzung ein. Es scheidet sich Kochsalz aus, und die Flüssigkeit erscheint intensiv gelb. Ist nach etwa halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler die Reaktion vollendet, so krystallisirt aus der alkoholischen Lösung, die noch heiss vom Chlornatrium und einer kleinen Menge malonsauren Salzes abgesaugt wurde, nach dem Erkalten eine hellgelb gefärbte Natriumverbindung heraus. Dieselbe bildet glänzende Prismen, die in kaltem Wasser und Weingeist wenig, in Aether gar nicht löslich sind. Die Ausbeute hiervon beträgt 20—21 g. Die neutrale wässrige Lösung der Natriumverbindung giebt mit Chlorkalcium, Chlorbaryum, Kupferacetat, Zinkacetat und Bleiacetat meist hellgelb gefärbte krystallinische Niederschläge; Silbernitrat erzeugt keine Fällung, wohl aber wird beim Erhitzen Silber reducirt. Eisenchlorid bewirkt eine schöne violette Färbung.

Die Analyse der krystallinischen Calciumverbindung ergab 5.76 pCt. Ca, 6.14 pCt. H, 51.57 pCt. Ca.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{30}H_{42}O_{16}Ca$ ($Ca = 5.73$, $H = 6.01$, $C = 51.59$).

Eine von der ursprünglichen Natriumverbindung ausgeführte Metallbestimmung ergab 6.45 pCt. Na.

Für $C_{15}H_{20}O_8Na$ erfordert die Theorie 6.53 pCt. Na. Zur weiteren Orientirung über die Natur der vorliegenden Natriumverbindung wurde dieselbe mit Salzsäure zersetzt und so ein farbloses Oel gewonnen, welches unter theilweiser Zersetzung zwischen 270—280° siedete, bei 15° das specifische Gewicht 1.131 zeigte und sich auch mit Eisenchlorid violet färbte. Die Analyse führte zur Formel $C_{15}H_{22}O_8$.

	Theorie	Versuch	
C	6.66	6.60	6.71 pCt.
H	54.54	54.96	54.11 »

Nach dem eingangs Erwähnten war zu vermuthen, dass diese Flüssigkeit der Ester einer zweibasischen, ungesättigten Säure ist. Deshalb versuchten wir zuerst, dieselbe mit Alkalien zu verseifen. Als dieses aber nicht gelingen wollte, erhitzen wir in einem Kölbchen am Rückflusskühler mit einem Gemisch von Salzsäure und Weingeist

und bewirkten so eine Abspaltung von Kohlensäure. Nach vollendeter Zersetzung verdunsteten wir den Alkohol, trennten das noch vorhandene, bisher nicht analysirte Oel von der wässerigen Schicht und entzogen dieser mit Aether eine weisse, krytallinische Säure.

Dieselbe schmilzt bei 133° zu einer farblosen Flüssigkeit und ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich.

Der Analyse entspricht die Formel $C_3H_6O_4$.

	Theorie	Versuch
H	4.61	4.96 pCt.
C	46.15	45.74 »

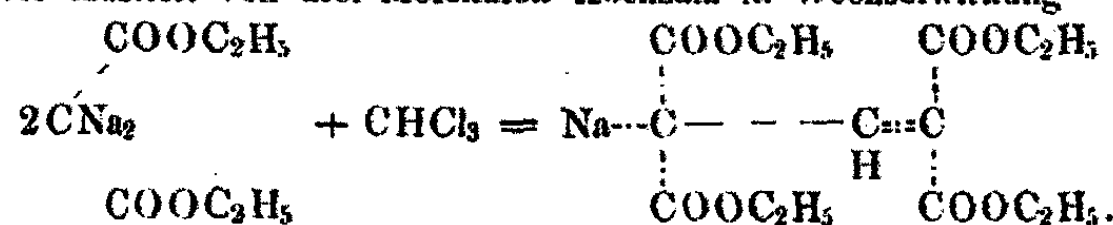
Das durch Fällung des neutralen Ammonsalzes mit Silbernitrat dargestellte Silbersalz dieser Säure wurde ebenfalls analysirt.

	Theorie $C_3H_4O_4Ag_2$	Versuch
H	1.15	1.28 pCt.
C	17.44	17.36 »
Ag	62.79	62.21 »

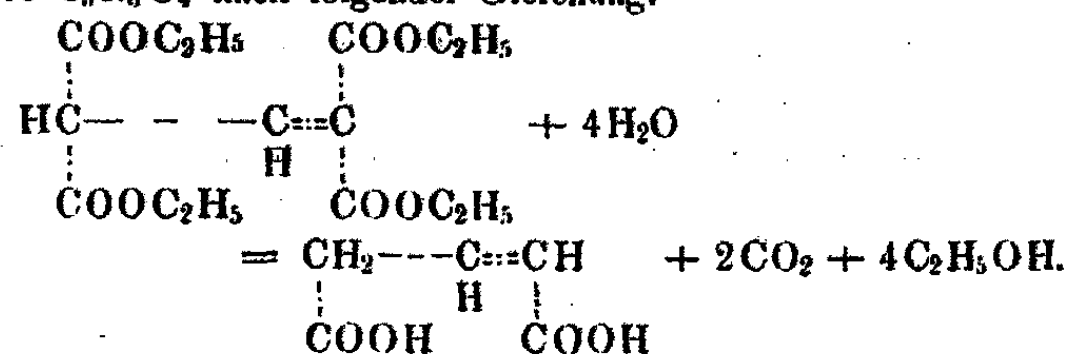
Aufklärung über die Constitution der so erhaltenen Säure verschaffte uns ein damit angestellter Reduktionsversuch, der zu einer Säure von der Formel $C_5H_8O_4$ führte.

	Theorie	Versuch
H	6.06	6.25 pCt.
C	45.45	45.43 »

Dieselbe bildet flache, durchsichtige Prismen, die bei 96° schmelzen und in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind. Demnach scheint sie identisch mit der Glutarsäure zu sein. Ist dies aber der Fall, so ist ein vollständiger Einblick in die Reaktion zwischen Chloroform und Malonsäureester gewonnen. Es treten hierbei zwei Moleküle Dinatriummalonsäureester mit einem Molekül Chloroform unter Austritt von drei Molekülen Kochsalz in Wechselwirkung



Aus dem Ester dieser Natriumverbindung entsteht durch Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure eine Säure $C_5H_8O_4$ nach folgender Gleichung:



Diese Säure wollen wir wegen ihrer Isomerie mit den Brenzcitronensäuren und wegen ihres Zusammenhanges mit der Glutarsäure Glutaconsäure nennen; die ursprüngliche Verbindung ist dann als der Ester einer Dicarboxyglutaconsäure und das von Oppenheim und Pfaff angenommene Analogon beim Acetessigester als Diacetglutaconsäureester zu bezeichnen.

Ausführlicheres hierüber sowie über analoge Reaktionen wird nach weiter fortgeschrittenen Untersuchungen berichtet.

522. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber Barbitursäure-derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der k. Forstlehranstalt zu Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 26. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Neben den grossartigen Untersuchungen von Wöhler und Liebig über die Natur der Harnsäure sind es vorzugsweise die sich daran anschliessenden umfassenden Arbeiten Baeyer's gewesen, die uns einen tiefen Einblick in die Zersetzungsprodukte der Harnsäure gewährten. Aus der Fülle der dort verzeichneten Thatsachen hat sich ergeben, dass die zuerst von Baeyer¹⁾ dargestellte und als Malonylharnstoff erkannte Barbitursäure der natürliche Mittelpunkt einer ganzen Reihe von Körpern — der sogenannten Alloxangruppe — ist und vielleicht auch das Ausgangsmaterial zur Synthese der Harnsäure liefern dürfte. Wegen dieser nahen Beziehung zur Harnsäure beansprucht auch die Malonsäure und verschiedene ihrer Derivate ein besonderes Interesse, das noch reger geworden ist, nachdem es C. Grimaux²⁾ gelungen ist, die Barbitursäure durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemenge von Harnstoff und Malonsäure zu erhalten.

Unsere früheren noch nicht vollständig zum Abschluss gelangten Untersuchungen über Malonsäure führten uns naturgemäss auch zur experimentellen Entscheidung verschiedener Fragen über das Verhalten der Barbitursäure. Im Hinblick auf die zu erwartenden interessanten Verbindungen und der daran sich knüpfenden theoretischen Folgerungen haben wir uns zu einer ausführlicheren Bearbeitung der Barbitursäure entschlossen. Um in dem von uns gewählten Gebiete einige Zeit ungestört zu sein, veröffentlichen wir vorläufig einzelne Thatsachen und Bruchstücke, bis wir das Ganze im Zusammenhange bringen können.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 130, 136.

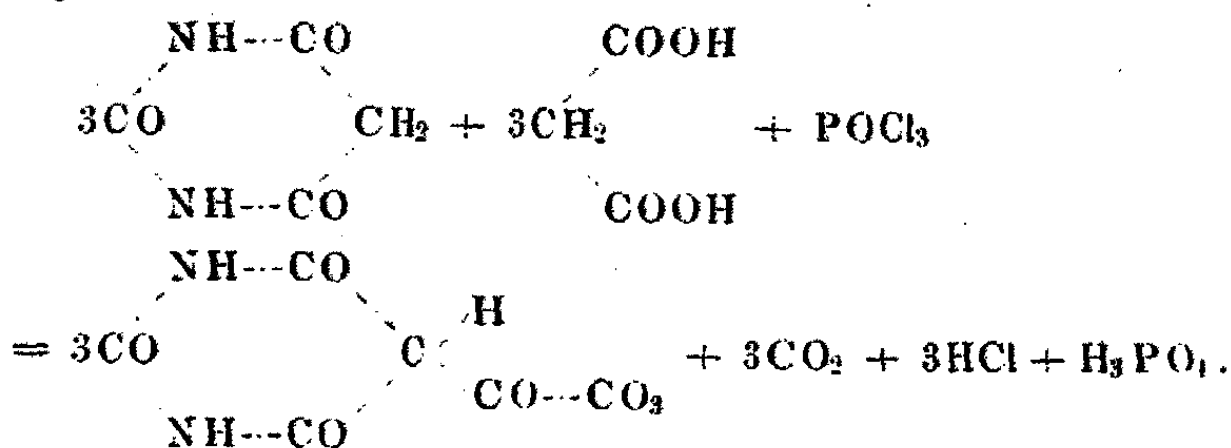
²⁾ Diese Berichte XII, 378.

I. Die Darstellung der Barbitursäure aus Malonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid wurde genau nach den Vorschriften von Grimaux ausgeführt und können die betreffenden Angaben vollständig bestätigt werden. Versuche, zu einer noch etwas ergiebigeren Ausbeute zu gelangen, sind im Gange. Bei dieser Reaktion erhält man als Nebenprodukt einen hellgelb gefärbten Körper, der aus einer Lösung in kochend heissem Wasser rasch pulverförmig wieder ausfällt und so leicht von der erst später in Warzen oder Krusten sich abscheidenden Barbitursäure getrennt werden kann. Diese auch von Grimaux erwähnte Substanz ergab bei der Analyse Zahlenwerthe, die zur Formel $C_3H_3NO_2$ passen.

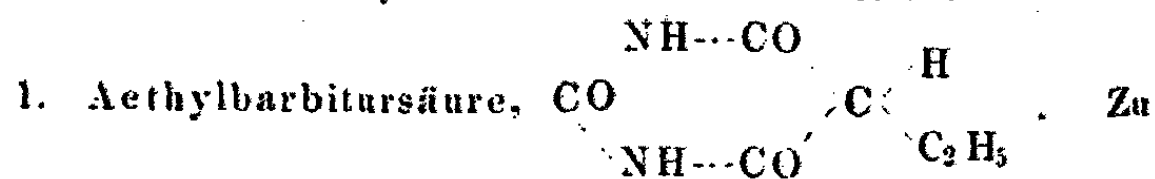
	Versuch	Theorie
C	42.24	42.35 pCt.
H	4.04	3.93 „
N	16.94	16.40 „

Da aber dieser Körper in Wasser suspendirt sehr leicht schon in der Kälte mit Brom Dibrombarbitursäure liefert, so muss die obige Formel mindestens verdoppelt werden und dürfte man die fragliche Substanz am ehesten als Acetbarbitursäure ansprechen.

Wie wir stets zu beobachten Gelegenheit hatten, findet nämlich bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Malonsäure und Harnstoff Entwicklung von Kohlensäure statt und kann daher eine weitere Umwandlung der schon gebildeten Barbitursäure nach folgendem Schema angenommen werden:

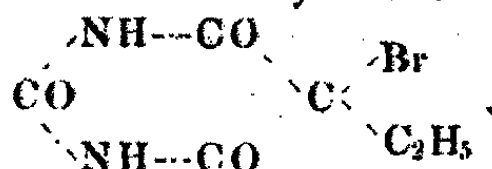


II. Monoalkylsubstituirte Barbitursäure.



deren Darstellung wurden gleiche Gewichtsmengen Harnstoff, Aethylmalonsäure und Phosphoroxychlorid in einer geräumigen Platinschale innig gemengt und dadurch nach wenigen Minuten eine energische Reaktion herbeigeführt. Nach dem Erkalten der heiss gewordenen Mischung wurde wenig Wasser zugesetzt und so ein dicker Brei er-

halten. Der nach dem Absaugen von der sauren Flüssigkeit befreite Rückstand lieferte nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Weingeist schöne, glasglänzende Prismen, welche durch die Analyse als reine Aethylbarbitursäure erkannt wurden. Dieselbe schmilzt bei 190° zu einer farblosen Flüssigkeit. Wird Aethylbarbitursäure mit wenig Wasser und Brom zusammengerieben, so erhält man eine weisse krystallinische, in Aether leicht lösliche Verbindung, die bei der Analyse für Monobromäthylbarbitursäure,



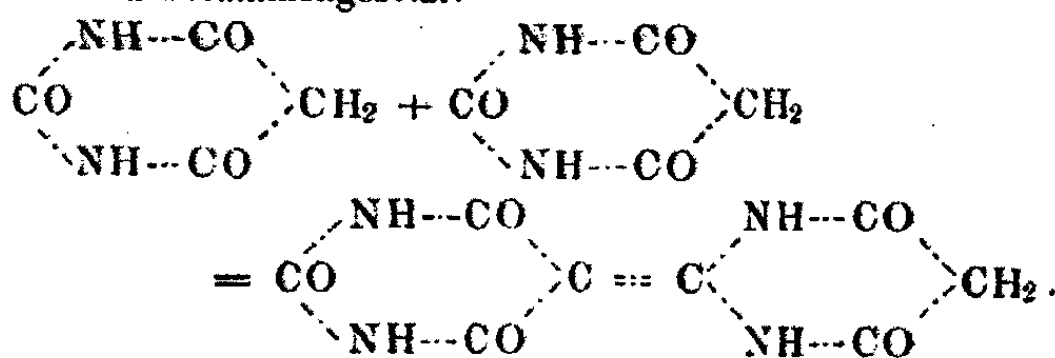
stimmende Zahlen ergab.



bei 121° schmelzenden Benzylmalonsäure und Phosphoroxychlorid und Harustoff in analoger Weise wie Aethylbarbitursäure dargestellt, bildet prismatische Krystalle, die bei 206° schmelzen und in kochendem Wasser, mehr noch in heissem Weingeist löslich sind.

III. Barbitursäure Salze.

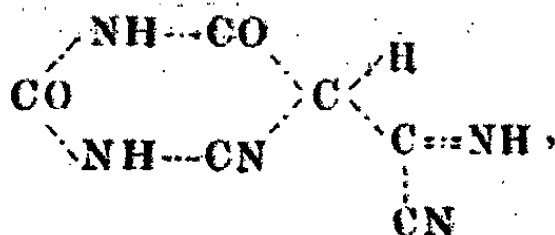
In unseren früheren Mittheilungen konnten wir zeigen, dass die im Malonsäureester an Kohlenstoff direkt gebundenen Wasserstoffatome der Methengruppe durch Metalle, halogene Elemente und die Nitrosylgruppe substituierbar sind. Aus einer Abhandlung von J. Claisen¹⁾ ist ferner ersichtlich, dass diese Wasserstoffatome auch bei der Condensation zwischen Aldehyden und Malonsäureester herausgenommen werden. Ganz entsprechende Thatsachen wurden auch schon von Baeyer bei der Barbitursäure constatirt, indem er an die Stelle eben derselben Wasserstoffatome des Malonsäureesters Brom, die Nitrosyl- und Nitrogruppe sowie andere Radicale in die Barbitursäure einfuhrte. Verschiedene bis jetzt nicht vollständig aufgeklärte Reaktionen der Barbitursäure verdanken sicher ihren Verlauf der grossen Beweglichkeit der Wasserstoffatome an der in ihr vorhandenen Methengruppe. So denken wir uns die Bibarbitursäure²⁾ nach folgendem Schema entstanden und zusammengesetzt:



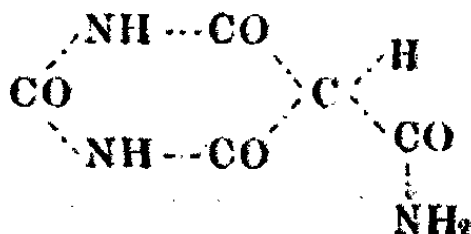
¹⁾ Diese Berichte XIV, 348.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 145.

Die Constitution des beim Einleiten von Cyangas in wässrige Barbitursäurelösung von Nencki¹⁾ erhaltenen Cyanürs findet wohl ihren Ausdruck in der Formel:



woraus dann weiter folgt, dass die davon sich ableitende Malobiar-säure als



aufgefasst werden muss.

Wir gedenken später diese und noch andere Barbitursäurederivate genauer zu studiren und hoffen, durch experimentelle Erfolge unsere Anschauungsweise stützen zu können. Aber schon jetzt spricht hierfür die Thatsache, dass auch in den barbitursanren Salzen die Metallatome direkt an Kohlenstoff gebunden sind. Wir haben dies schon in einer früheren Mittheilung²⁾ dargethan durch die Ueberführung des sogenannten neutralen barbitursanren Silbers in Dimethylbarbitursäure resp. in Dimethylmalonylharnstoff. Derselbe ist mit dem von Mulder³⁾ aus Dimethylharnstoff und Malonsäure dargestellten Malonyldimethylharnstoff nicht identisch, da er durch Verseifung in Dimethylmalonsäure und Harnstoff zerlegt und nach Thorne⁴⁾ aus diesen beiden Ingredienzen wieder hergestellt werden kann. Wenn man nicht die willkürliche durch Nichts gerechtfertigte Annahme einer Atomumlagerung machen will, so ist dadurch entschieden, dass der Kohlenstoff der in der Barbitursäure vorhandenen Methengruppe mit Silber oder verallgemeinert ausgedrückt mit Metallen direkt in Verbindung zu treten vermag.

Nach den Angaben Bueyers existirt von der Barbitursäure auch eine Kupferverbindung, die eine in Wasser unlösliche, grün gefärbte, krystallinische Masse bildet. Der von Duisberg⁵⁾ kürzlich erhobene Einwand, dass dem Kupferacetessigester, wenn man ihm die der Frankland-Duppa'schen Auffassung entsprechende Formel zuertheilt, kein Analogon an die Seite zu setzen sei, kommt somit nicht weiter in Betracht.

¹⁾ Diese Berichte V, 387.

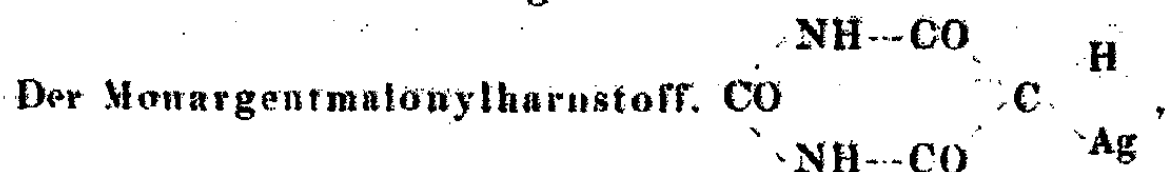
²⁾ Diese Berichte XIV, 1643.

³⁾ Diese Berichte XII, 466.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 358.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 135.

Wir haben noch verschiedene andere Metallverbindungen der Barbitursäure und ihrer Derivate dargestellt.

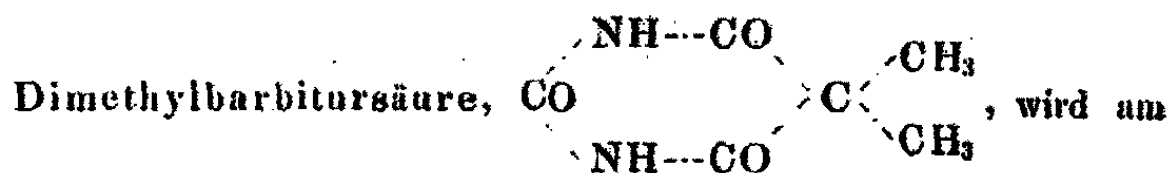


wird erhalten, wenn man die wässerige Lösung einer bestimmten Quantität Barbitursäure mit der zur Bildung ihres sogenannten sauren Ammonsalzes nöthigen Menge einer dem Gehalt nach bekannten Ammonlösung versetzt und dann Silbernitrat hinzufügt. Hierdurch wird nicht sogleich ein Niederschlag bewirkt, sondern es entsteht nach mehrmaligem Umrühren eine röthlich gefärbte gallertartige Masse und erst nach längerem Stehen scheidet sich das Silbersalz flockenförmig ab. Die ausgeführten Analysen stimmen beiläufig zur erwarteten Monargentverbindung.

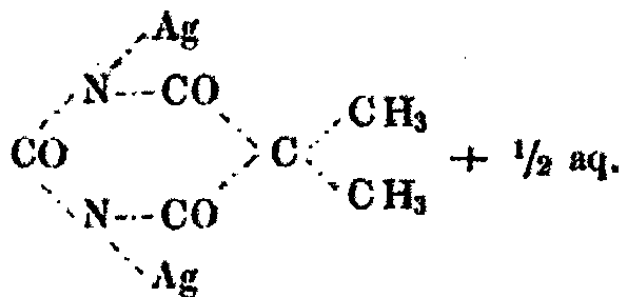
	Berechnet	Gefunden
Ag	45.96	46.71 pCt.

Auch die eingangs erwähnte Acetbarbitursäure giebt bei analoger Behandlung in Form eines weissen Niederschlags eine Monargentacetbarbitursäure, ebenso erhält man auch von der Aethylbarbitursäure eine Silberverbindung, die aber sehr unbeständig ist und deshalb nicht analysirt werden konnte.

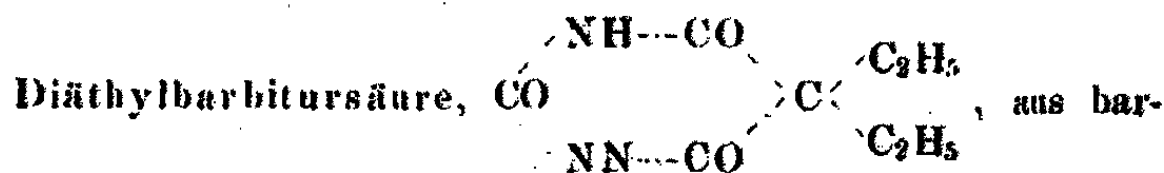
IV. Dialkylsubstituirte Barbitursäuren.



besten durch Erhitzen von barbitursauerm Silber mit einem Gemenge von Jodmethyl und Methylalkohol in einem Kölbchen am aufsteigenden Kühler erhalten. Wird die wässerige, schwach sauer reagirende Lösung der Dimethylbarbitursäure mit soviel Ammoniakflüssigkeit und Silbernitrat versetzt, als zur Herstellung einer Diargentverbindung nöthig ist, so erhält man eine rosenrothe, geleeartige Masse, die bald wieder dünnflüssig wird und schliesslich einen rothen Niederschlag abscheidet. Der Analyse zufolge kommt demselben die Formel



zu. Durch Erhitzen mit Jodmethyl wollen wir gelegentlich versuchen, daraus zur Tetramethylbarbitursäure in ähnlicher Weise zu gelangen, wie Strecker ¹⁾ aus parabansaurem Silber Cholestrophan bekommen hat. —



bitursaurem Silber und Jodäthyl gewonnen, ist eine krystallinische, in Aether und heissem Weingeist leicht lösliche Verbindung, welche bei 182° schmilzt.

V. Violursäurederivate.

Dass in der Violursäure oder Nitrosobarbitursäure die Nitrosylgruppe an Kohlenstoff gebunden ist, kann als bewiesen erachtet werden, da Baeyer ²⁾ durch Kochen mit Kalilauge daraus das Kaliumsalz der Nitrosomalonsäure erhalten hat. Ueber die Stellung der Metallatome in den violursäuren Salzen haben uns nachstehende Versuche Klarheit verschafft.

Vermischt man eine heisse, wässrige Lösung von Barbitursäure mit der erforderlichen Menge von Kaliumnitrit und setzt weiter Silbernitratlösung hinzu, so erhält man eine der Theorie fast entsprechende Ausbeute von violursaurem Silber.

	Berechnet	Gefunden.
Ag	40.91	40.26 pCt.

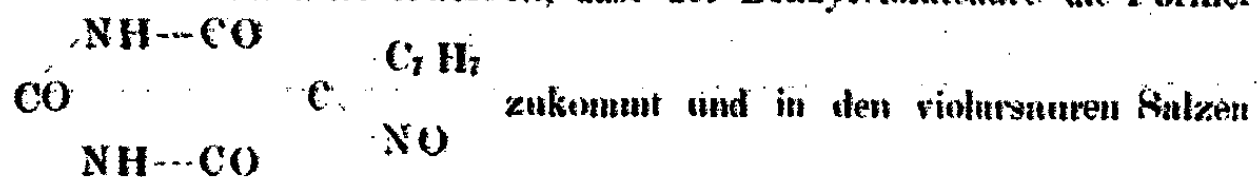
Wird dieses mit in Alkohol gelöstem Benzylchlorür in einem Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt, so bildet sich neben Chlor-silber die Benzylviolursäure, die in kochendem Wasser und Weingeist leicht löslich ist und sich daraus beim Erkalten in weissen, silberglänzenden Krystallschuppen ausscheidet. Sie schmilzt bei 226° zu einer roth gefärbten Flüssigkeit.

Um zu ermitteln, ob in der Benzylviolursäure die Benzylgruppe an Kohlenstoff oder am Stickstoff gebunden ist, wurde die Säure längere Zeit mit Kalilauge erhitzt, dann die Masse mit Essigsäure neutralisirt und durch Zusatz von Alkohol ein krystallinisches Kaliumsalz gefällt, aus dem nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether eine Säure gewonnen wurde, die durch ihre Krystallform und Schmelzpunkt sowie durch die Analyse als identisch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 174.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 131, 292.

mit der früher von uns dargestellten Benzylnitrosomalonsäure erkannt wurde. Dadurch ist erwiesen, dass der Benzylviolursäure die Formel



zukommt und in den violursäuren Salzen das Metall an Kohlenstoff gebunden ist.

523. P. Schwebel: Ueber das optische Drehungsvermögen einiger Salze des Nicotins.

(Vorgetragen von Hrn. Landolt.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Landolt habe ich das Drehungsvermögen einiger Nicotinsalze ermittelt, zum Zwecke der Prüfung, ob die molekulare Rotation derselben zu derjenigen der freien Base in einfachen Beziehungen steht oder nicht.

Das angewandte Nicotin war das nämliche Präparat, dessen spezifische Drehung Landolt¹⁾ im Jahre 1877 bestimmt und für welches in Bezug auf den Strahl D und die Temperatur 20° sich ergeben hatte:

$$[\alpha]_D = 161.55^\circ.$$

Um zunächst die Gewissheit zu erhalten, dass das Präparat, welches in zugeschmolzenen Glasröhren und vor Licht geschützt aufbewahrt worden war, keine Veränderung erlitten hatte, wiederholte ich die Bestimmung des Drehungswinkels. Dieselbe ergab bei der Temperatur 20°: $\alpha_D = 163.67^\circ$ für eine Schicht von 100.15 mm., somit für 1 dm: $\alpha_D = 163.42^\circ$. Landolt hatte bei der nämlichen Temperatur gefunden: $\alpha_D = 163.204^\circ$ für eine Schicht von 99.923 mm., somit für 1 dm: $\alpha_D = 163.33^\circ$.

Die der Prüfung unterworfenen Salze waren das chlorwasserstoffsäure, essigsäure und neutrale, schwefelsäure Nicotin, welche alle in Wasser leicht löslich sind. Dieselben wurden nicht in krystallisirtem Zustande hergestellt, sondern ihre Lösungen in der Weise bereitet, dass man eine abgewogene Menge Nicotin mit der zur Neutralisation erforderlichen Quantität Säure von bekanntem Gehalt versetzte und hierauf mit Wasser bis zu der beabsichtigten Concentration verdünnte.

Das Abwiegen geschah in verschliessbaren Glaskölbchen. Der Procentgehalt der angewandten Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure war durch Fällung als Chlorsilber resp. Baryumsulfat, derjenige der Essigsäure durch Titrirung mit Natronlauge bestimmt worden.

¹⁾ Landolt, Ann. Chem. Pharm. 189, 319.

Zur Bestimmung des Drehungswinkels diente ein vorzüglich gearbeiteter Laurent'scher Halbschattenapparat aus der Werkstätte von Schmidt und Hänsch in Berlin. Derselbe gestattet, Röhren von Meterlänge einzuschalten, doch wurden nur solche von 1 und 2 dm benutzt, da die stets vorhandene, gelbliche Färbung der Lösungen der Nicotinsalze eine grössere Dicke der Schicht nicht erlaubte. Die Röhren waren von Wasserbadmänteln umgeben, mit Hilfe deren man ihre Temperatur constant auf 20° erhielt. Das Natriumlicht wurde mit Hilfe einer Lampe erzeugt, deren Construction nahe mit der von Laspeyres¹⁾ beschriebenen übereinstimmt. Zu den Bestimmungen des specifischen Gewichtes der Lösungen diente ein Sprengel'sches Pyknometer, sie wurden bei 20° ausgeführt und auf Wasser von 4° bezogen; sämtliche Wägungen sind auf den luftleeren Raum reducirt.

1. Chlorwasserstoffsäures Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl$.

Von demselben konnten nur Lösungen mässiger Concentration verwendet werden, da beim Mischen von Nicotin und Salzsäure eine dunkelrothe Färbung eintritt, welche den Durchgang des Natriumlichtes verhindert. Die Färbung ist auf Zusatz von concentrirter Salzsäure besonders stark und wird als eine Reaction des Nicotins angegeben. Der Drehungswinkel beträgt bei Anwendung des Decimeterrohres und einer 10procentigen Lösung von Nicotinchlorhydrat 1° 28' und zwar muss man den Analysator von links nach rechts drehen. Das salzsaure Salz ist also rechtsdrehend, während das freie Nicotin nach links dreht. Zur grösseren Sicherheit wurde die Lösung in ein Rohr von 2 dm gefüllt und die Drehung beobachtet; dieselbe beträgt 2° 49' in demselben Sinne. Es wurden von dem Salze folgende Mischungen untersucht:

Mischung No.	Nicotin- chlor- hydrat	Wasser	d	α für $L=100.15^{mm}$	Spec. Drehung $[\alpha]_D$		Diffe- renz
					Gefunden	Berechnet	
I.	9.988	90.012	1.0158	+ 1.467°	+ 14.44°	+ 14.44°	0
II.	19.798	80.202	1.0337	+ 3.233°	+ 15.77°	+ 15.15°	- 0.62
III.	30.023	69.977	1.0520	+ 5.30°	+ 16.75°	+ 16.75°	0
IV.	42.870	57.130	1.0845	+ 9.317°	+ 20.02°	+ 20.02°	0

Drückt man die Veränderung der specifischen Drehung bei steigendem Wassergehalt der Lösungen durch die Formel aus

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2,$$

¹⁾ Laspeyres, Zeitschr. für Instrumentenkunde II, 96, 1882.

so ergibt sich bei Zugrundelegung der für die Mischungen I, III und IV erhaltenen Zahlen

$$[\alpha]_D = 51.50 - 0.7931 q + 0.004238 q^2.$$

2. Essigsaures Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_2H_4O_2$.

Auch dieses Salz ist rechtsdrehend, doch tritt bei concentrirten Lösungen eine Dunkelfärbung ein, welche genaue Ablesungen unmöglich macht. Es wurden folgende Mischungen untersucht:

Mischung No.	Nicotinactant	Wasser	d	α für $L = 200.13 \text{ mm}$	$[\alpha]_D$
I.	4.856	95.144	1.0060	+ 1.350°	+ 13.81°
II.	11.087	88.913	1.0154	α für $L = 100.15 \text{ mm}$ + 1.667°	+ 14.75°
III.	23.002	76.998	1.0364	+ 4.083°	+ 17.10°

Hieraus resultirt:

$$[\alpha]_D = 49.680 - 0.6189 q + 0.002542 q^2.$$

3. Neutrales schwefelsaures Nicotin, $(C_{10}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$.

Die Lösungen des schwefelsauren Salzes färben sich nicht dunkel, sie konnten daher auch in concentrirter Form untersucht werden. Dieselben zeigten sämtlich Rechtsdrehung.

Mischung No.	Nicotinsulfat	Wasser	α	α für $L = 100.15 \text{ mm}$	$[\alpha]_D$
I.	9.946	90.054	1.0253	+ 1.483°	+ 14.52°
II.	20.004	79.996	1.0537	+ 3.005°	+ 14.23°
III.	33.091	66.909	1.0924	+ 5.717°	+ 15.79°
IV.	42.930	57.070	1.1225	+ 7.933°	+ 16.44°
V.	49.193	50.807	1.1429	+ 9.500°	+ 16.87°
VI.	69.445	30.555	1.2078	+ 14.717°	+ 17.93°

Wird die etwas unsichere Zahl für die specifische Drehung der 20 procentigen Lösung ausgeschlossen, so ergeben sich für die Constanten A und B folgende Werthe:

Aus Mischung I und III.	A = 19.46	B = - 0.05488
» » III » V.	= 20.29	= - 0.06707
» » IV » VI.	= 19.65	= - 0.05619
» » I » VI.	= 19.68	= - 0.05731

und im Mittel die Formel:

$$[\alpha]_D = 19.77 - 0.05911 q.$$

Der Grad der Uebereinstimmung der gefundenen Werthe für die spezifische Drehung und der nach der Formel berechneten, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Mischung No.	q	$[\alpha]$ berechnet	$[\alpha]$ berechnet	Differenz
I.	90.054	14.52	14.45	- 0.07
II.	79.996	14.23	15.04	+ 0.81 (?)
III.	66.909	15.79	15.82	+ 0.03
IV.	57.070	16.44	16.40	- 0.04
V.	50.807	16.87	16.77	- 0.10
VI.	30.555	17.93	17.96	+ 0.03

Das molekulare Drehungsvermögen des freien Nicotins und der untersuchten Salze zeigt die folgende Tabelle:

Substanz	$\frac{A \cdot P}{100} = M$
Nicotin	- 261.71
Nicotinchlorhydrat	+ 102.23
Nicotinacetat	+ 110.29
Nicotinsulfat	+ 33.43

Da sämtliche untersuchten Salze des Nicotins rechtsdrehend sind, das Nicotin selbst aber stark nach links ablenkt, so erleidet das Rotationsvermögen des letztern, durch die Verbindung mit Säuren, eine tiefgreifende Aenderung. Die für die molekularen Rotationen erhaltenen Zahlen lassen nicht die mindeste Beziehung zu einander erkennen.

Berlin, chem. Laboratorium der landwirthschaftl. Hochschule.

524. Moritz Traube: Ueber das Verhalten von Platin oder Palladium gegen Kohlenoxyd oder Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser.

(Eingegangen am 28. November.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Nicht bloss wasserstoffhaltiges, sondern auch wasserstofffreies Palladium oxydirt Kohlenoxyd bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff zu Kohlensäure. Hierbei entsteht auch Wasserstoffhyperoxyd. Platin verhält sich ebenso.

Schüttelt man ferner Platin in Form von Blech oder Draht mit Wasserstoff, Luft und Wasser, so entsteht sofort reichlich Wasserstoffhyperoxyd.

Ich hoffe, durch fortgesetzte Versuche die Ursache dieser merkwürdigen Bildung des Wasserstoffhyperoxyds und damit wohl auch die Theorie der bisher räthselhaften katalytischen Wirkungen des Platins und Palladiums zu ermitteln.

Breslau, den 23. November 1882.

525. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber einige ätherische Oele.

(Eingegangen am 30. November.)

Die zu den nachfolgenden Versuchen verwendeten Oele waren von der rühmlichst bekannten Firma E. Sachsse und Co. in Leipzig bezogen.

1. Erethidis-Oel.

Besteht fast nur aus Terpenen ($C_{10}H_{16}$)_x. Aus dem unter 200° siedenden Antheile konnte durch mehrfaches Fraktioniren, zuletzt über Natrium ein bei 175° siedendes Terpen, $C_{10}H_{16}$, isolirt werden. Specifisches Gewicht = 0.8380 bei 18.5. Absorbirt 1 Molekül Salzsäure, ohne eine krystallisirte Verbindung abzuscheiden.

Oberhalb 200° versiedete ein bedeutender Theil des Oeles. Was bei wiederholter Destillation zwischen 240—310° überging, entsprach (nach der Destillation über Natrium) genau der Formel $C_{10}H_{16}$.

2. Oel von Erigeron canadense.

Die Hauptmasse des Oeles besteht aus einem Terpene $C_{10}H_{16}$, das nach wiederholter Destillation über Natrium constant bei 176° (Thermometer ganz im Dampfe) siedete. Specifisches Gewicht = 0.8464 bei 18°. Absorbirt 2 Moleküle Salzsäure. Beim Stehen

des mit Salzsäuregas gesättigten Terpens, in der Kälte, scheiden sich Krystalle von Terpen-Dihydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2 HCl$ (Schmp. 47–48°) aus.

3. Majoran-Oel.

1. Aus den zunächst übergehenden Antheilen des Oeles wurde ein Terpen $C_{10}H_{16}$ isolirt, das bei 178° (Thermometer im Dampfe) siedete. Specifisches Gewicht = 0.8463 bei 18.5°. Das Terpen absorbirte 1 Molekül Salzsäure ohne eine feste Verbindung abzuscheiden.

2. Der bei 200–220° siedende Antheil des Oeles entsprach der Formel $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{24} \cdot H_2O$. Die zu den Analysen verwandte Substanz war mehrere Stunden lang mit Natrium gekocht worden und dann über Natrium abdestillirt. Wie die Analysen (2 und 3) beweisen, änderte ein wiederholtes, anhaltendes Kochen mit Natrium und Destillation über Natrium die Zusammensetzung des Oeles nicht.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{15}	180	81.1	80.9	80.7	81.2 pCt.
H_{26}	26	11.7	11.8	11.9	11.7 ?
O	16	7.2	—	—	— ?
	222	100.0			

Die Formel $C_{15}H_{26}O$ entspricht einem Sesquiterpenhydrat $C_{15}H_{24} + H_2O$. Der Körper enthält aber offenbar, wie sein Verhalten gegen Natrium beweist, keine Hydroxylgruppe.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

526. E. Schulze: Abscheidung des Asparagins aus Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 1. December.)

Das Asparagin ist bekanntlich wegen seiner Schwerlöslichkeit aus Pflanzensäften und Pflanzenextrakten in der Regel verhältnissmässig leicht durch Krystallisation zu gewinnen; falls es jedoch nur in geringer Menge vorhanden ist und falls daneben grössere Quantitäten von löslichen Kohlenhydraten u. dgl. sich finden, kann seine Abscheidung in Krystallform auf Schwierigkeiten stossen. Ein Fällungsmittel für Asparagin war bisher nicht bekannt. Man kann als solches aber das salpetersaure Quecksilberoxyd verwenden, welches in einer wässrigen Asparaginlösung einen weissen Niederschlag hervorbringt. Bei der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff liefert dieser Niederschlag wieder Asparagin. Dieses Verhalten lässt sich nach einigen

von E. Bosshard und mir angestellten Versuchen für die Abscheidung des genannten Amids aus Pflanzenextrakten verwerthen.

Ob auf dem gleichen Wege auch das bisher noch nicht isolirte Glutamin aus Pflanzensäften zu gewinnen ist, sollen weitere, von uns in Angriff genommene Versuche lehren.

Zürich. Agrikultur-chemisches Laborat. des Polytechnikums.

527. Adolf Baeyer und Viggo Drewsen: Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. K. Akad. d. Wissensch. zu München.)

(Eingegangen am 2. December.)

Versetzt man eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und darauf mit verdünnter Natronlauge, Barytwasser, oder Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann grün, und scheidet nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von Indigblau ab. An Stelle des Acetons kann man sich mit demselben Erfolge der Brenztraubensäure bedienen: Aldehyd und Acetophenon liefern zwar auch Indigo aber in geringerer Quantität.

Eine genauere Untersuchung der Vorgänge, welche bei dieser merkwürdigen Reaktion stattfinden, hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

§ I. Orthonitrobenzaldehyd und Aceton.

Nach den Untersuchungen von Claisen¹⁾ über die Condensation von Bittermandelöl und Aceton bei Gegenwart verdünnter wässriger Alkalien lag die Vermuthung nahe, dass der Bildung von Indigo die Entstehung eines einfachen Condensationsproduktes, des Orthonitrocinnamylmethylketons (Orthonitrobenzylidenacetons), vorangehen müsse.

Wir suchten daher zunächst dieses Keton nach Claisen's Vorgang unter Ausschluss von Alkalien durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Orthonitrobenzaldehyd und Aceton darzustellen, aber mit negativem Erfolge. Die bei dieser Reaktion erhaltene, in Nadeln krystallisirende Substanz lieferte, mit Alkalien behandelt, keine Spur von Indigo. Ebenso wenig gelang es uns, Indigo darzustellen, als wir inzwischen durch die Güte der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst in den Stand gesetzt wurden, die gesuchte Substanz, das Orthonitrocinnamylketon, der Einwirkung verdünnter

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2470.

wässriger Alkalien auszusetzen. Dagegen glückte die Gewinnung eines indigobildenden Condensationsproduktes durch eine kleine Modification der oben angegebenen Versuchsbedingungen.

Orthonitro- β -phenylmilchsäuremethyleketon.

Bei der Einwirkung von Alkalien auf eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton findet zunächst die Bildung eines Condensationsproduktes statt, welches gegen einen Ueberschuss von Alkali sehr empfindlich ist und dadurch in concentrirter Lösung in nicht näher untersuchte Substanzen, in verdünnter in Indigo verwandelt wird. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes kann man dasselbe mittelst Natronlauge, Barytwasser oder auch Ammoniak erhalten. Die erste Bedingung für das Gelingen dieser Operation besteht in der Anwendung eines vollkommen reinen, aus der Natriumbisulfitverbindung dargestellten Acetons. 1 Theil Orthonitrobenzaldehyd wird in 7 Theilen reinen und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Acetons gelöst. Zu dieser Lösung lässt man unter fortwährendem Umrühren eine einprocentige Natronlauge tropfenweise langsam zufließen, bis die Reaktion schwach alkalisch bleibt, wozu etwa 2.5 ccm für 1 g Aldehyd erforderlich sind. Ist dieser Punkt eingetreten, was man auch an der beginnenden Indigobildung erkennen kann, destillirt man das Aceton bei möglichst niedriger Temperatur ab und erhält so das Condensationsprodukt als ein braunes, an der Luft krystallinisch werdendes Oel. Zur Reinigung wird dasselbe in Aether aufgelöst und mehrere Male daraus umkrystallisirt. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man die Verunreinigungen aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von wenig Ligroin ausfällt und den Aether verdunsten lässt. Der Körper wird so in farblosen, grossen, undeutlich ausgebildeten Krystallen erhalten; aus Chloroform scheidet er sich beim langsamen Verdunsten desselben in sehr grossen, anscheinend klinorhombischen Prismen ab. Er ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Ligroin, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, aus dem er beim Abkühlen in kurzen, dicken Prismen auskrystallisirt. Beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzt er sich unter Bildung von etwas Indigoblau. Der Körper schmilzt bei 68—69° und ist unter theilweiser Zersetzung flüchtig. Zur Darstellung desselben mittelst Barytwasser versetzt man in derselben Weise wie oben angegeben die Acetonlösung des Aldehydes tropfenweise mit diesem Reagens bis zur bleibenden, schwach alkalischen Reaktion und verfährt sonst wie beschrieben. Endlich liefert auch Ammoniak dieselbe Substanz. Die Ausbeute an Rohprodukt ist bei Anwendung von Natronlauge oder Barytwasser quantitativ.

Die Analyse der reinen Substanz führte zu der Formel $C_{10}H_{11}NO_4$.

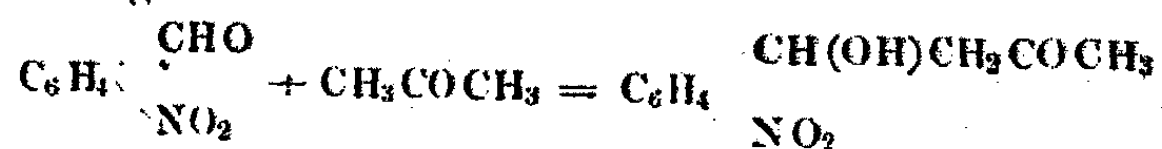
I. 0.2041 g gaben 0.4270 g CO_2 und 0.1006 g H_2O .

II. 0.1953 g gaben 0.4102 g CO_2 und 0.0942 g H_2O .

III. 0.2020 g gaben 12.40 ccm Stickstoff bei 19° und 716.9 mm Barometerstand.

	Berechnet	I.	Gefunden II.	III.
C	57.41	57.05	57.28	— pCt.
H	5.26	5.47	5.35	—
N	6.69	—	—	6.63

Bei der Bildung der Substanz ist also nicht wie bei der Condensation von nicht nitrirtem Bittermandelöl und Aceton Wasser ausgetreten, sondern es hat eine einfache Addition beider Componenten stattgefunden, wie es z. B. auch bei der Entstehung von Aldol aus Aldehyd der Fall ist. Der vorliegende Körper steht daher auch aller Wahrscheinlichkeit nach in derselben Beziehung zum Orthonitrocinnamylketon wie das Aldol zum Crotonaldehyd und bildet sich nach folgender Gleichung:



Da es aus theoretischen Gründen wahrscheinlich ist, dass bei der Condensation zwischen einer Methyl- und einer Aldehydgruppe die Bildung einer aldolartigen Substanz stets der Wasserabspaltung vorangeht, so ist hiernach auch anzunehmen, dass der Unterschied in dem Verhalten des nicht nitrirten und des nitrirten Benzaldehydes gegen Aceton nur in der grösseren Beständigkeit des nitrirten aldolartigen Körpers zu suchen ist, welche die beim nicht nitrirten Condensationsprodukt sofort eintretende Wasserabspaltung verhindert. Dass dem wirklich so ist, zeigt das Verhalten unseres Condensationsproduktes gegen Essigsäureanhydrid, indem dadurch die Wasserabspaltung genau in demselben Sinne wie bei der Condensation von Bittermandelöl und Aceton mittelst Natronlauge herbeigeführt wird.

Orthonitrocinnamylmethylketon.

1 Theil des Condensationsproduktes wurde mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe mit Natronlauge nicht mehr die Indigoreaktion gab, was nach $1\frac{3}{4}$ Stunden der Fall war. Das nach dem Abdampfen des Essigsäureanhydrides zurückbleibende braune und bald krystallinisch erstarrende Oel wurde zur Reinigung in Aether aufgelöst und mit Thierkohle im Wasserbade behandelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Substanz in Form farbloser, feiner, zu grossen Warzen vereinigter Nadeln.

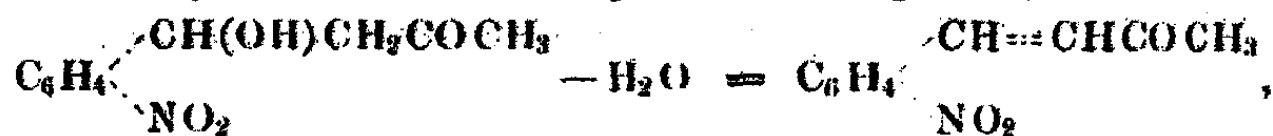
Beim wiederholten Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel wurde sie bald in Warzen, bald in langen flachen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 58—59°. Die Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_9NO_3$.

I. 0.1929 g Substanz gaben 0.4429 g CO_2 und 0.0892 g H_2O .

II. 0.2068 g Substanz gaben 0.474 g CO_2 und 0.0896 g H_2O .

	Gefunden	Berechnet	
		I.	II.
C	62.82	62.62	62.59 pCt.
H	4.71	5.13	4.81 „

Der Körper ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform sehr leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Seine Entstehung aus dem Condensationsprodukt wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:



wonach derselbe als Orthonitrocinnamylmethylketon aufzufassen ist. Der direkte Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung wurde uns sehr durch die Vergleichung mit dem oben erwähnten Höchst'er Präparat erleichtert, welches sich in jeder Beziehung als identisch mit dem unsrigen erwies. Nach der darauf bezüglichen Patentschrift D. R. P. No. 20255 wird 1 Theil Monobenzylidenacetone (Cinnamylmethylketone) mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben und durch Zusatz eines Gemisches von der berechneten Menge Salpetersäure von 1.46 specifischem Gewicht mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure bei 0—15° nitrirt.

Das nach dem Ausfällen und Waschen mit Wasser erhaltene Gemisch der Para- und Orthonitroverbindungen wird durch Krystallisiren lassen aus wenig Alkohol grösstentheils von der Paraverbindung befreit, und die Orthoverbindung aus der Mutterlauge durch Wasser als krystallinisch erstarrendes Oel gefällt. Die vollständige Reinigung der Orthoverbindung scheint nur schwierig zu gelingen, da die Substanz auch nach vielfachem Umkrystallisiren aus Aether einen nicht ganz scharfen Schmelzpunkt zeigte. Indessen lässt die vollständige Uebereinstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften keinen Zweifel an der Identität beider Substanzen zu. Das durch Nitriren gewonnene Präparat schmilzt nach der Reinigung etwa bei 59° und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Aether den oben beschriebenen warzenförmigen Habitus der Krystalle. Endlich liefern beide Substanzen nach der oben angeführten Patentschrift behandelt unter denselben Erscheinungen Indigo. Löst man nämlich das eine oder das andere Präparat in Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von alkoholischem Kali gelbroth und wird nach einigem Stehen nicht mehr durch Wasser gefällt. Fügt man jetzt eine Säure hinzu, so

scheidet sich ein amorpher, braunrother Niederschlag aus, nach dessen Entfernung die Flüssigkeit sowohl beim Kochen als auf Zusatz von Natronlauge Indigo abscheidet. Der Vorgang, der hierbei stattfindet, besteht offenbar nicht in einer einfachen Wasseraufnahme und Bildung des aldolartigen Zwischenproduktes, da ja sonst die Indigounausscheidung schon in der alkalischen noch nicht angesäuerten Flüssigkeit stattfinden müsste, und bleibt vorläufig unaufgeklärt.

Um das Vorhandensein einer Nitrogruppe in dem Condensationsprodukt aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton nachzuweisen, wurde dasselbe durch Kochen mit Eisessig und chromsaurem Kali oxydirt. Nach dem Verjagen des Eisessigs wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb eine krystallinische Masse zurück, die sich in wenig heissem Wasser auflöste und beim Erkalten desselben schwach gelblich gefärbte, süß schmeckende und bei 145° schmelzende Nadeln lieferte. Diese Eigenschaften charakterisiren die Substanz hinlänglich als Orthonitrobenzoësäure, welche bei 147° schmilzt.

Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton.

Versetzt man eine mit Wasser verdünnte Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton mit Natronlauge, so wird, wie schon oben angegeben, Indigo gebildet. Die Ausbeute an Farbstoff ist aber beträchtlicher, wenn man zunächst das Condensationsprodukt darstellt und dieses in wässriger Lösung mit Natronlauge zersetzt.

Zur Darstellung des Indigos wurde das rohe Condensationsprodukt in etwa 150 Theilen heissen Wassers gelöst und die Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit Natronlauge versetzt. Die Indigounausscheidung ist nach ganz kurzer Zeit beendet. Man lässt nun den Farbstoff sich absetzen, filtrirt die schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag zuerst mit kochendem Wasser und dann mit kochendem Alkohol aus. Der so erhaltene Indigo ist ganz frei von Indirubin und scheint überhaupt ganz rein zu sein.

Um den Vorgang, welcher bei der Indigobildung stattfindet, aufzuklären, wurde das reine Condensationsprodukt in derselben Weise mit Barytwasser behandelt und die vom Indigo abfiltrirte Flüssigkeit zunächst vom überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreit, dann eingedampft und mit Schwefelsäure versetzt. Hierdurch wurden grosse Mengen von Essigsäure in Freiheit gesetzt, sonst konnte aber ausser einer ganz geringen Quantität eines braunen Harzes keine andere Substanz mit Sicherheit nachgewiesen werden. Es wird also bei der Indigobildung die COCH_3 -Gruppe des Condensationsproduktes in Form von Essigsäure, wahrscheinlich unter Wasseraufnahme, ab-

gespalten, während der übrig bleibende Rest $C_6H_5NO_2$ unter Verlust von zwei Molekülen Wasser in ein halbes Molekül Indigo übergeht, entsprechend folgender Gleichung:

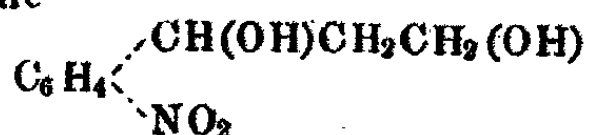


Was die Ausbeute betrifft, so wurden aus dem reinen Condensationsprodukt durch Zersetzung mit Barytwasser 50 pCt. Farbstoff, d. h. 80 pCt. der Theorie, erhalten, während der Orthonitrobenzaldehyd durch Ueberführung in das Condensationsprodukt und Zersetzung desselben im ungereinigten Zustande mittelst Natronlauge bei einer Reihe von Bestimmungen 66 pCt., d. h. 76 pCt. der Theorie, lieferte. Es geht daraus hervor, dass, wenigstens bei den eingehaltenen Bedingungen, die Bildung des Condensationsproduktes fast quantitativ erfolgt, während bei der Ueberführung desselben in Indigo ein etwas grösserer Verlust stattfindet.

§ II. Orthonitrobenzaldehyd und Aldehyd.

Die Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf Aldehyd bei Gegenwart von Alkalien ist noch nicht hinreichend genau untersucht worden, indessen genügen die vorliegenden Beobachtungen, um den Beweis zu liefern, dass eben so wie bei Anwendung von Aceton zunächst ein aldolartiges Condensationsprodukt gebildet wird, welches in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Alkali zusammengebracht Indigo giebt.

Versetzt man eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in frisch bereitetem Aldehyd mit wenig Barytwasser, so erhält man einen bei etwa 120° schmelzenden, krystallinischen Körper, der in Wasser gelöst auf Zusatz von Natronlauge Indigo ausscheidet. Wird mehr Barytwasser angewendet, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallnadeln, die nach der Analyse die Zusammensetzung eines Alkohols der Orthonitrophenylmilchsäure besitzen. Wahrscheinlich wird daher das zuerst gebildete aldehydartige Condensationsprodukt ebenso wie Bittermandelöl durch Alkalien in den entsprechenden Alkohol übergeführt. Die Nadeln schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei $108-109^\circ$ unter stürmischer Gasentwicklung und gaben bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_9H_{11}NO_4$ übereinstimmen; gefunden C 54.9, H 5.9; berechnet C 54.82, H 5.58. Der Körper ist daher wahrscheinlich der Alkohol der Orthonitro- β -phenylmilchsäure



Bei Behandlung des zuerst beschriebenen Condensationsproduktes mit Silberoxyd in wässriger Lösung wird eine bei 127° schmelzende,

aus der ätherischen Lösung in kleinen klinorhombischen Prismen auskrystallisierende Säure erhalten, die mit Alkali keinen Indigo giebt, dagegen mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt einen blauen Farbstoff liefert, der sich wie das auf demselben Wege aus der Orthonitrozimmtsäure entstehende Produkt verhält. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier die Orthonitro- β -phenylmilchsäure vor.

Dieses nur flüchtig durchforschte Gebiet soll noch einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden.

§ III. Orthonitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure.

Eine wässrige Lösung von Orthonitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure liefert auf Zusatz eines Alkalis eine reichliche Menge von Indigblau. Es gelingt ferner auch ein Condensationsprodukt der beiden genannten Substanzen darzustellen, welches mit wässrigem Alkali zusammengebracht Indigo ausscheidet.

Orthonitrocinnamylameisensäure.

Claisen und Claparède¹⁾ haben durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Bittermandelöl und Brenztraubensäure die Cinnamylameisensäure erhalten. In ganz gleicher Weise lässt sich aus dem Orthonitrobittermandelöl das entsprechende Nitroderivat darstellen.

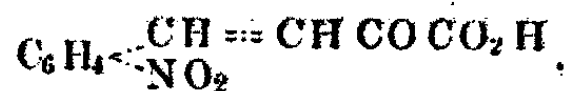
Löst man Orthonitrobenzaldehyd in etwas mehr als der berechneten Menge Brenztraubensäure auf, kühlt die Flüssigkeit auf $+10^{\circ}$ ab und sättigt mit Salzsäuregas, so erstarrt die ganze Masse nach 2—3 Tagen zu einem Krystallbrei. Die abgesaugte und mit Wasser gewaschene Krystallmasse wird darauf zur Reinigung aus Benzol umkrystallisirt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_5$.

I. 0.1876 g Substanz gaben 0.3717 g CO_2 und 0.0585 g H_2O ,

II. 0.1831 g Substanz gaben 0.3635 g CO_2 und 0.0544 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	54.29	54.03	54.14 pCt.
H	3.18	3.46	3.30 »

Der Körper hat demnach die Formel,



und kann als Orthonitrocinnamylameisensäure bezeichnet werden. Er schmilzt bei $135-136^{\circ}$ und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter starker Gasentwicklung, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform, schwerer in Benzol und unlöslich in

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2472.

Ligroin. Von heissem Wasser wird er in beträchtlicher Menge aufgenommen.

Die Säure giebt ein in schönen Blättchen krystallisirendes Barytsalz, von überschüssigen Alkalien wird sie unter Bildung von Indigoblau zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und erleidet dabei eine Veränderung, da Alkalien mit der durch Wasser verdünnten Lösung nicht mehr Indigo geben.

Darstellung von Indigo aus Orthonitrocinnamylameisensäure.

Die Säure ist gegen Alkalien sehr unbeständig und wird schon durch kohlensaures Natron in der Kälte unter Indigobildung zersetzt. Während zur Beendigung dieser Reaktion 2—3 Tage erforderlich sind, erfolgt die Indigobildung bei Anwendung von kaustischen Alkalien schneller, jedoch muss man mit dem Zusatz von Alkali vorsichtig sein, weil sonst die Ausbeute an Indigo geringer ausfällt.

In der vom Indigo abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich Oxalsäure nachweisen; die bräunlich gelbe Farbe der Flüssigkeit deutet auch noch die Entstehung von Nebenprodukten an, deren Natur aber nicht aufgeklärt werden konnte.

Vergleicht man die Bildung von Indigo aus dem Orthonitrophenylmilchsäureketon und der eben beschriebenen Säure, so ist die Analogie dieser beiden Vorgänge sofort einleuchtend. In dem esteren Falle wird Essigsäure, im zweiten Oxalsäure abgespalten, während der Rest des Moleküls sich zu Indigo condensirt. Nur bleibt im ersten Augenblick schwer verständlich, weshalb das Derivat der Cinnamylameisensäure Indigo liefert, während das entsprechende Orthonitrocinnamylketon dies nicht thut.

Folgende Betrachtung wird zeigen, dass sich diese Schwierigkeit durch Berücksichtigung der Festigkeitsverhältnisse beseitigen lässt.

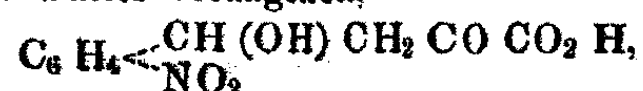
Vergleicht man die wichtigsten Verbindungen dieser Gruppe in Bezug auf ihre Fähigkeit mit wässrigem Alkali Indigo zu bilden, so erhält man folgende kleine Tabelle:

Orthonitrozimmtsäure	liefert keinen Indigo,
Orthonitrocinnamylketon	liefert keinen Indigo,
Orthonitrocinnamylameisensäure	liefert Indigo.

Die Zimmtsäure besitzt keine Neigung Wasser aufzunehmen, im Gegentheil geht ihr Wasseradditionsprodukt, die Phenylmilchsäure, schon beim Erhitzen auf 180° nach Glaser wieder in Zimmtsäure über. Das Cinnamylketon wird zwar nicht durch Alkalien verändert, lässt sich aber aller Wahrscheinlichkeit nach durch Erhitzen mit Säuren, nach

Analogie des von Claisen¹⁾ beobachteten Verhaltens des Cinnamylphenylketons, in Bittermandelöl und Aceton unter Wasseraufnahme spalten. Die Cinnamylameisensäure endlich zerfällt nach Claisen und Claparède l. c. schon bei gewöhnlicher Temperatur in Bittermandelöl und Brenztraubensäure, wenn man die Lösung eines Alkalisalzes längere Zeit stehen lässt.

Da nun ferner das Orthonitrocinnamylketon keinen Indigo liefert, wohl aber das Orthonitrophenylmilchsäureketon, so muss man annehmen, dass dem Cinnamylketon die Fähigkeit abgeht Wasser aufzunehmen, während die Orthonitrocinnamylameisensäure dazu ebenso im Stande ist, wie ihre nicht nitrierte Verwandte. Es wird daher wahrscheinlich der Indigobildung in diesem Falle die Entstehung eines aldolartigen Wasseradditionsproduktes vorangehen,



welches durch Abspaltung von Oxalsäure und Wasser in Indigo übergehen kann. Ob diese Orthonitrophenyllactylameisensäure auch das bei der direkten Darstellung des Indigos aus Brenztraubensäure, Orthonitrobenzaldehyd und Alkali auftretende Zwischenprodukt ist, muss vorläufig dahin gestellt bleiben, erscheint aber nach dem oben Gesagten sehr wahrscheinlich.

Die weitere Ausarbeitung dieses Capitels behalten wir uns vor.

528. W. Staedel: Zur Geschichte der Metanitrile.

(Eingegangen am 20. November.)

Eine Stelle in der Abhandlung des Hrn. R. Möhlau (diese Berichte XV, 2480) veranlasst mich zu folgender Auseinandersetzung.

Wer die Sätze auf Seite 2481, Zeile 8 bis 13 von oben, liest, ohne die citirten Arbeiten ganz genau zu kennen, wird glauben müssen, Hr. O. Wallach habe im Jahre 1877 die Existenzmöglichkeit einer eigenthümlichen Art von Stickstoffverbindungen vorhergesagt (anderes kann wohl unter dem Ausdruck »prognosticirt« nicht verstanden werden), später habe Hr. O. Doebner eine derartige Verbindung in dem Benzophenylnitril dargestellt, welchem sich dann auch das von mir entdeckte Isoindol als Verwandtes zugesellt habe.

Die Sache verhält sich jedoch in Wirklichkeit wie folgt: Im März des Jahres 1876 habe ich in Gemeinschaft mit L. Rügheimer der chemischen Gesellschaft eine kurze Mittheilung über die Einwirkung

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2465.

des Ammoniaks auf Chloracetylbenzol (Chloracetophenon) vorgelegt¹⁾ und darin die Entdeckung des Isoindols angezeigt, dem ich damals die Formel gab, welche ich auch heute noch aufrecht erhalten möchte. Am 1. August desselben Jahres lief bei der Redaktion der Annalen der Chemie eine Abhandlung von Hrn. O. Wallach ein, die im 184. Band dieser Zeitschrift abgedruckt wurde. Auf Seite 120 dieser Abhandlung weist der Hr. Verfasser auf die Möglichkeit der Existenz von Verbindungen hin, in deren Molekül sich ein Stickstoffatom mit zwei untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen verkettet finde. Er nennt diese Verbindungen Metanitrile. Hr. W. citirt an dieser Stelle meine erste Mittheilung über das Isoindol. Im Jahre 1881 beschrieb endlich Hr. O. Doebner sein Benzophenylnitril.²⁾

Aus dieser Darstellung ist zu ersehen, dass ich in dem Isoindol den ersten Vertreter einer neuen Körpergruppe entdeckt habe, dass Hr. Wallach dieser Verbindung den Namen Metanitril beigelegt und dass Hr. Doebner fünf Jahre später einen zweiten Vertreter dieser Körpergruppe dargestellt hat, dass also die oben angeführte Bemerkung des Hrn. R. Möhlau zum Mindesten ungenau ist.

Als Erklärung der von Hrn. R. M. adoptirten Anschauung kann allerdings die oben citirte Stelle in Hrn. Wallach's Abhandlung dienen. Die unbefangene Durchlesung dieser Stelle wird jedem die Vermuthung aufdrängen, dass Hr. W. mir, wenn auch nicht direkt, den Vorwurf macht mich unberufener Weise in sein Arbeitsgebiet eingedrängt zu haben. Ich hätte schon früher diesen Vorwurf zurückgewiesen, wenn mir die Sache nicht zu unwichtig erschienen wäre, jetzt aber wo, wie ich sehe, mein Schweigen zu weiteren Missverständnissen, wie dasjenige des Hrn. Möhlau, Veranlassung gegeben hat, muss ich dann doch auf das allerbestimmteste erklären, dass ich bei meinem Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf Chloracetophenon von ganz andern Gesichtspunkten ausging wie Hr. Wallach, und dass ich dabei viel weniger an die Untersuchungen des Hrn. Wallach als an ältere Arbeiten von A. W. Hofmann und W. Heintz gedacht habe. Dass die Möglichkeit der Entstehung einer Verbindung, wie das Isoindol, dabei von vorneherein angenommen wurde, wird man wohl glauben, ist doch die Ableitung einer Formel wie die des Isoindol so nahelegend, dass sie selbst dem Anfänger in der Chemie keine Schwierigkeiten machen würde.

Darmstadt, November 1882.

¹⁾ Diese Berichte IX, 563.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1841.

529. G. Tobias: Zur Kenntniss der Anilidbildung.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. December; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem¹⁾ theilte ich mit, dass Ameisensäure schon in verdünnter wässriger Lösung mit primären Aminen der aromatischen Reihe Anilidbildung bewirkt. Es blieb noch zu ermitteln, ob auch secundäre Amine einer derartigen Umsetzung fähig seien.

In Betreff der Einwirkung von concentrirter Ameisensäure auf secundäre Amine fand ich nur eine Angabe der HHrn. E. Willm und Ch. Girard.²⁾ Dieselben gewannen die Formylverbindung des Diphenylamins, welche sie zuerst neben Diphenylaminblau bei der Einwirkung von Oxalsäure erhalten hatten, auch mittelst concentrirter Ameisensäure. Sie geben den Schmelzpunkt der aus Alkohol gut krystallisirenden Verbindung zu 73–74° an. Ihre Angaben kann ich bestätigen. Eine gewogene Menge Diphenylamin wurde mit einer ebenfalls gewogenen Menge überschüssiger 90 procentiger Ameisensäure im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt. Die entsprechende, bei der Titrirung sich ergebende Säureabnahme, sowie der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisirten Reaktionsproduktes zeigte, dass die Anilidbildung stattgefunden hatte. Nach 10 stündigem Erhitzen von 1.6193 g Diphenylamin mit 12.5 ccm 14.6 procentiger Ameisensäure war jedoch weder eine Säureabnahme, noch eine Veränderung am Schmelzpunkt des völlig ungelöst bleibenden Diphenylamins zu bemerken.

Beim Monoäthylanilin dagegen findet die Anilidbildung auch in verdünnter Lösung statt, wenn auch weniger energisch, wie beim Anilin selbst. 1.8432 g Äthylanilin, mit 11 ccm 14.6 procentiger Ameisensäure 5 Stunden im Wasserbade erwärmt, brauchten nach dieser Zeit nur noch 1.075 g Natron, entsprechend der Bildung von etwa 65 pCt. der theoretischen Menge an Anilid. Die anfänglich klare Lösung schied nach stattgehabter Einwirkung beim Erkalten ein schwach, aber angenehm, vom Äthylanilin verschieden riechendes Oel ab, welches bisher nicht zum Erstarren zu bringen war und deshalb auch noch nicht analysirt wurde; es ist offenbar die Formylverbindung des Äthylanilins. Da das Methylacetanilid einen um 13° niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, als das Acetanilid selbst, Formanilid bei 46° schmilzt und oft schon recht schwierig zum Erstarren zu bringen ist, so kann das Verharren des Äthylformanilids im flüssigen Zustande nicht überraschen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2443.²⁾ Diese Berichte VIII, 1196.

Bezüglich des 1 Molekül Krystallwasser enthaltenden, in Blättchen krystallisirenden Natriumformanilids möchte ich noch bemerken, was ich in der ersten Mittheilung hervorzuheben vergass, dass dasselbe aus 85 procentigem Weingeist erhalten wurde. Aus absolutem Alkohol fällt es nicht so schön krystallisirt aus und ist schwieriger abzapressen. Die Analysen derartiger Produkte entsprachen keineswegs, wie ich anfangs erwartete, dem wasserfreien Salz, erlaubten auch überhaupt keinen bestimmten Schluss auf die Zusammensetzung zu ziehen.

In Betreff der Bildung des Formanilids ist noch nachzutragen, dass dieselbe auch bei gewöhnlicher Temperatur schneller und reichlicher erfolgt, als dies beim Acetanilid der Fall ist, wie folgender nur qualitativer Versuch zeigte. Anilin wurde mit der äquivalenten Menge concentrirter Ameisensäure unter guter Abkühlung gemischt, die erhaltene Krystallmasse durch Abpressen zwischen Filtrirpapier getrocknet und, um Wasseranziehung zu vermeiden, in ein Glasrohr eingeschmolzen. Nach wenigen Tagen waren die Krystalle zu einem Oel zerflossen, das, durch etwas Wasser von noch beigemengtem Salz befreit, alle Eigenschaften des Formanilids zeigte.

Behufs Aufsuchung einer Methode zur Bestimmung von Ameisensäure neben Essigsäure hatte ich, wie bemerkt, die Formanilidbildung bei Wasserbadtemperatur etwas eingehender studirt und gefunden, dass hierbei weniger die Wassermenge, als vielmehr die Menge des bereits gebildeten Formanilids die Vollendung der Reaktion verhindert. Die Versuche, welche, mit Ausnahme eines einzigen, nicht bis zum Auftreten einer unveränderlichen Grenze fortgeführt wurden, zeigten doch, dass beim längeren Erhitzen einer concentrirten Lösung von ameisen-saurem Anilin neben dem gebildeten Anilid eine verdünntere Lösung des Formiats resultirt, die, für sich allein erhitzt, sehr bald eine weitere Menge Anilid liefert. Zur Ergänzung der bereits angeführten Versuche will ich hinzufügen, dass selbst 0.5 procentige Ameisensäure mit der äquivalenten Menge Anilin 29 Stunden (in schwer angreifbarem Verbrennungsrohr) im Wasserbade erhitzt, noch eine Säureabnahme zeigte. In drei Versuchen wurde 0.35 bis 0.39 procentige Säure erhalten.

Der Einfluss der Anilidmenge zeigte sich auch bei dessen Zersetzung durch Wasser. Durch mehr Wasser wird auch mehr Anilid zersetzt, aber das Wasser wirkt nicht direkt proportional seiner Masse. Bei Anwendung von relativ weniger Wasser wurde eine concentrirtere Lösung von ameisen-saurem Anilin erhalten, als bei Anwendung von mehr Wasser. Die Reaktion schien umkehrbar zu sein für die betreffende Concentration. Ich führe diese Versuche nicht einzeln an, da ihnen aus den weiter unten angeführten Gründen ein nur beschränkter Werth zukommt.

Die Idee, Ameisensäure neben Essigsäure mittelst Anilidbildung zu bestimmen, gründete sich auf die Annahme, dass die Acetanilid-

bildung vorzugsweise durch die gebildete Wassermenge begrenzt sei, Acetanilid also in verdünnter Lösung gar nicht entstehen würde, während mir dies vom Formanilid bekannt war. Die weiteren Erfahrungen bei der Ameisensäure liessen es aber zweifelhaft erscheinen, ob eine derselben in ihrem sonstigen Verhalten so nahestehende Säure, wie die Essigsäure, gerade bei der Anilidbildung so wesentliche Unterschiede zeigen sollte. Es blieb jedenfalls festzustellen, ob auch essigsaures Anilin schon in verdünnter Lösung Anilid bilde oder nicht.

Die Grenze der Anilidbildung aus 1 Molekül absoluter Essigsäure und 1 Molekül Anilin liegt für die Reaktionstemperatur von 100° nach Menschutkin bei 85 pCt., d. h. von 100 Theilen Essigsäure werden nur 85 zur Anilidbildung verwendet, die restirenden 15 Theile bilden mit den bei der Reaktion entstehenden 25.5 Theilen Wasser 37 procentige Essigsäure.

Würde demnach die Bildung des Anilids allein durch dessen Zersetzung durch Wasser begrenzt, so dürfte 37 procentige Essigsäure mit der äquivalenten Menge Anilin bei 100° kein Anilid mehr liefern. Ich ging bei meinen Versuchen von noch schwächerer Säure, nämlich 30.33 procentiger Essigsäure aus, die in 2 Fällen noch mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, also etwa 15 procentige war. In Erwartung einer nur geringen Säureabnahme wurden die Versuche mit der Vorsicht angestellt, dass die Säure sowohl bei der Titerstellung, als auch zu den Versuchen selbst, gemessen und gewogen wurde.

1) 2.212 g Anilin mit 4.7 ccm = 4.9688 g 30.33 procentiger Essigsäure $19\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade erhitzt, brauchten 0.7968 Natron.

Es waren demnach 20.6 pCt. der theor. Menge an Acetanilid gebildet worden.

2) 2.534 g Anilin mit 5.3 ccm = 5.65 g 30.33 procentiger Essigsäure $36\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade erhitzt, brauchten 0.7569 Natron, entsprechend 33.8 pCt. der theor. Ausbeute an Anilid.

3) 1.4126 g Anilin, 3 ccm = 3.0978 g 30.33 procentiger Essigsäure und 3 ccm Wasser $19\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade = 0.5577 Natron, entstanden 10.9 pCt. Anilid.

4) 1.3155 g Anilin, 2.8 ccm = 2.9319 g 30.33 procentiger Essigsäure und 2.8 ccm Wasser $36\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade = 0.486 Natron, entsprechend der Bildung von 18 pCt. Anilid.

Das bei diesen Versuchen als braunes Oel aus der rothgefärbten Flüssigkeit (die das Titriren mit Phenolphthaleïn etwas erschwert) sich ausscheidende Reaktionsprodukt erstarrte nach Zusatz von Wasser und erwies sich nach dem Umkrystallisiren als Acetanilid. Um jedoch allen Einwürfen, dass theilweise auch das Alkali des Glases oder eine andere Reaktion die Säureabnahme bewirkt haben könnte, von vornherein zu begegnen, habe ich auch eine etwas erheblichere Menge Acetanilid mittelst 30 procentiger Essigsäure dargestellt.

45 g Anilin wurden mit 100 g 30 procentiger Essigsäure etwa 15 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht. Nach dem Erkalten lieferte die getrübte Lösung allmählich Krystalle, die nach dem Abpressen und Trocknen rein weiss waren und den Schmelzpunkt 113° besaßen; ihr Gewicht betrug 8 g. Um die noch in der Mutterlauge gelöste Menge zu gewinnen, wurde Kali im Ueberschuss zugefügt, mit Aether ausgeschüttelt, und dem Aether mit verdünnter Salzsäure das Anilin entzogen. Die ätherische Lösung lieferte beim Verdunsten noch 3.5 g Acetanilid von etwas bräunlicher Farbe. In Summa wurden also 11.5 g oder 17.5 pCt. der theor. Ausbeute gewonnen. Die praktische Ausbeute steht somit mit der durch Titrirung ermittelten Menge (s. Versuch 1) in befriedigender Uebereinstimmung. Weshalb übrigens zur Gewinnung des in der Mutterlauge gelösten Anilids wie angegeben zu verfahren ist und man zu dem Zweck nicht direkt mit Aether ausschütteln darf, wird sich aus dem Weiteren ergeben.

Wie aus Versuch 2 hervorgeht, würde sich die Ausbeute durch längeres Erwärmen noch beträchtlich vermehren lassen, auch ist zu berücksichtigen, dass äquivalente Mengen Essigsäure und Anilin zur Verwendung kamen; überschüssige Essigsäure derselben Concentration würde hier die Ausbeute vermuthlich ebenso entsprechend erhöhen, wie beim Arbeiten mit concentrirter Säure.

Es wurden nun nicht wieder wie bei der verdünnten Ameisensäure die verschiedenen Amine, Diamine oder secundären Amine dem gleichen Versuch unterworfen, denn wahrscheinlich werden dieselben auch der Essigsäure gegenüber sich ähnlich verhalten wie Anilin. Auch die bei den höheren Homologen der Essigsäure betreffs der Anilidbildung sich ergebenden Unterschiede dürften wie bei der Essig- und Ameisensäure mehr quantitativer als qualitativer Natur sein.

Für die weitere technische Verwendung der Anilide¹⁾ bietet es vielleicht einiges Interesse, dass dieselben auch mit verdünnterer Säure darzustellen sind.

Hier könnte ich meine Mittheilung schliessen, denn ich brauche kaum noch zu bemerken, dass meine ursprüngliche Absicht, eine Bestimmung von Ameisensäure neben Essigsäure mittelst Anilidbildung auszuführen, unerreichbar ist, eine direkte Veranlassung zur Weiterführung dieser Versuche also für mich nicht mehr vorliegt. Am Schluss einer gegen Hrn. L. Meyer gerichteten Mittheilung²⁾ spricht jedoch Hr. Menschutkin den Wunsch aus, die Amidbildung möge von verschiedenen Seiten durch selbstständige quantitative Methoden in Angriff genommen werden. Obwohl meine sonstige Thätigkeit es mir nicht gestattete, das betreffende Gebiet systematisch quantitativ

¹⁾ Vergl. O. Fischer und Ch. Rudolph, diese Berichte XV, 1500.

²⁾ Diese Berichte XV, 2502.

zu bearbeiten, um das den gefundenen Thatsachen zu Grunde liegende Gesetz zu ermitteln, das Ziel meiner Versuche vielmehr, wie bemerkt, ein viel bescheideneres war, so stehe ich doch nicht an, als kleinen Beitrag zur Kenntniss der Anilidbildung hier noch einige Beobachtungen und Betrachtungen mitzutheilen, zu denen diese Versuche Veranlassung gaben.

Zunächst möchte ich auf einige Nebenwirkungen aufmerksam machen, welche von Einfluss auf die Anilidbildung sein müssen.

Wie die angeführten Versuche zeigen, ist die Menge des bereits gebildeten Anilids von wesentlichem Einfluss auf den Fortgang, oder vielmehr den schliesslichen Stillstand der Reaktion. Es hängt nun ganz von der Concentration der Säure, mit der man arbeitet und der Versuchstemperatur ab, ob das gebildete Anilid vollständig, resp. wieviel davon in der wässrigen Lösung des Ameisensauren u. s. w. Anilins gelöst bleibt. Der Einfluss des Anilids kann doch wohl nicht der gleiche sein, ob es sich in der Lösung oder ausserhalb befindet.

Schüttelt man eine wässrige Lösung von essigsaurem Anilin mit Aether aus, so geht ein Theil des essigsauren Anilins in den Aether, wie man sich durch Titriren des Aethers mit Phenolphthaleïn und Alkali überzeugen kann, und zwar geht um so mehr von dem Salz in den Aether, je grösser die Menge des letzteren in Bezug auf das Wasser ist. Ganz ähnlich verhält sich auch das Anilid zur wässrigen Lösung des noch unveränderten Salzes. Man würde z. B. bei der Controlle der Formanilidbildung durch Titration falsche Resultate erhalten, wollte man nur die überstehende Flüssigkeit titriren; man muss vielmehr das abgeschiedene Anilid durch heftiges Umrühren in der Flüssigkeit fein vertheilen, bis keine Entfärbung der durch Alkali bei Gegenwart von Phenolphthaleïn roth gefärbten Lösung mehr eintritt. Bei höherer Temperatur wird wohl die Aufnahme des Salzes durch das Anilid geringer, immer wird sie aber vorhanden sein, und man hat es dann eigentlich in einem gewissen Stadium des Versuchs mit zwei solchen zu thun: Anilidbildung aus essigsaurem Anilin in wässriger Lösung, die bei der betreffenden Temperatur mit Anilid gesättigt ist und Anilidbildung einer verdünnteren Lösung des Salzes in Anilid.

Hr. Menschutkin stellt die Anilidbildung mehrfach mit der Bildung der gemischten Aether in Parallele — obwohl auch er hervorhebt, dass sie sich von dieser in einem wesentlichen Punkte unterscheidet — und giebt demgemäss die Bildung des Acetanilids durch folgende Gleichung wieder:



Entspricht nun diese Gleichung genau den Thatsachen, oder unterscheidet sich die Acetanilidbildung von der Aetherbildung nicht vielmehr dadurch, dass es noch eine Zwischenverbindung von Essigsäure

und Anilin giebt, ein Salz, das essigsaure Anilin? Obwohl dasselbe nicht, wie das ameisensaure Salz, krystallisirbar ist, wird man doch an seiner Existenz nicht zweifeln. Muss man nicht annehmen, dass erst die Salzbildung die Moleküle der Essigsäure und des Anilins so nahe bringt, dass sie unter Wasserabspaltung eine festere Verbindung einzugehen vermögen? Ergiebt sich, dass diese Salzbildung durch gewisse Umstände verhindert wird oder die bereits gebildeten Salze dissociirt worden, so wird man es begreiflich finden, dass auch die Anilidbildung durch diese Umstände beeinträchtigt wird. Die Energie, mit welcher die Salzbildung erfolgt, bzw. die Beständigkeit dieser Salze wird vermuthlich in naher Beziehung stehen zur Reaktionsgeschwindigkeit und Grenze der Anilidbildung. Im Nachfolgenden theile ich die Beobachtungen mit, welche für eine solche Ansicht sprechen.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, welche grosse Unterschiede in quantitativer Hinsicht Ameisensäure und Essigsäure bei der Anilidbildung zeigen. 15.7procentige Ameisensäure lieferte mit der äquivalenten Menge Anilin nach vierstündigem Erhitzen im Wasserbade 79 pCt. der theoretischen Ausbeute an Anilid, 15procentige Essigsäure unter gleichen Bedingungen nach 36 Stunden nur 18 pCt.

Anilin löst sich in der äquivalenten Menge 30procentiger Essigsäure klar auf; merkwürdiger Weise genügt sogar schon die Hälfte dieser Menge zur Herstellung einer klaren Lösung. Man kann also sagen, Anilin löst sich in einer wässrigen Lösung von essigsaurem Anilin, oder annehmen, dass hier ähnliche Verbindungen vorliegen, wie sie vom Ammoniumnitrat¹⁾ und Chlorammonium²⁾ mit Ammoniak dargestellt sind³⁾. Es sei hier zunächst von der Auflösung des Anilins in der äquivalenten Menge 30procentiger Essigsäure die Rede. Setzt man zu einer solchen Lösung eine genügende Menge Wasser, so wird ein Theil des Anilins ausgefällt. Bei den obigen Versuchen (3 und 4) mit 15procentiger Essigsäure blieb deshalb schon von vornherein ein Theil des Anilins ungelöst, während bei den Versuchen mit 30procentiger Essigsäure das bei der Reaktion selbst gebildete Wasser Dissociation verursacht hatte, so dass das Acetanilid von beigemengtem Anilin auch in der Kälte noch längere Zeit ölig blieb und nach dem Krystallisiren erst durch Abpressen von dem Anilin befreit werden musste.

Ameisensaures Anilin dagegen löst sich in jeder beliebigen Menge Wasser klar, ohne Abscheidung von Anilin, auf. Die durch Wasser

¹⁾ Divers, diese Berichte VI, 75; Raoult 680.

²⁾ Troost, diese Berichte XII, 1208.

³⁾ Auch 15.7procentige Ameisensäure vermag etwa $2\frac{1}{2}$ Moleküle Anilin klar zu lösen. Zu 25procentiger Salzsäure kann man beliebige Mengen Anilin fügen, ohne dass Trübung eintritt; das erst abgeschiedene salzsaure Salz löst sich bei weiterem Zusatz von Anilin wieder auf.

bewirkte Dissociation ist also hier so gering, dass das freigewordene Anilin in dem Wasser gelöst bleibt.

Diphenylamin löst sich in concentrirter Ameisensäure leicht auf und diese Löslichkeit ist wohl auf Salzbildung zurückzuführen; mit concentrirter Säure tritt auch Anilidbildung ein. In verdünnter Ameisensäure löst sich Diphenylamin ebenso wenig, wie in anderen verdünnten Säuren, die Dissociation ist von vornherein eine vollständige. Unter diesen Umständen tritt auch keine Anilidbildung ein.

Das Aethylamin, seiner Constitution nach dem Diphenylamin ganz analog, löst sich in verdünnter Ameisensäure und liefert damit auch Anilid.

Scheinbar in Widerspruch hiermit steht die Anilidbildung der Naphtylamine. Ich führte von ihnen an, dass sie sich nur wenig in verdünnter Ameisensäure lösen, und doch durch diese Säure sehr schnell in Anilide übergeführt werden. Es wurden aber bei den betreffenden Versuchen 3—4 Moleküle Säure auf 1 Molekül Amin verwendet, und es bleibt noch zu ermitteln, wie das Verhalten bei gleichen Molekülen sein würde. Die Schwerlöslichkeit der Naphtylamine in verdünnter Ameisensäure in der Wärme ist vielleicht auch eine nur scheinbare und beruht darauf, dass die Amine alsbald in Anilide übergeführt werden. Diese sind allerdings schwerlöslich in Wasser und verdünnter Ameisensäure, und als Rohprodukt nicht gut von den unveränderten Aminen zu unterscheiden. Ferner ist zu berücksichtigen, dass die Naphtalinderivate zur Condensation ganz besonders geneigt und deshalb auch vielleicht hier mit Benzolderivaten gar nicht direkt vergleichbar sind.

Die dissociirende Wirkung des Wassers wächst mit der Temperatur. Am essigsauren Anilin kann man dies deutlich nur bei mittleren Temperaturen beobachten, da bei höheren die Löslichkeit des Anilins in Wasser zu schnell wächst. Eine durch Wasserzusatz bei Zimmertemperatur eben getrübe Lösung von essigsaurem Anilin wird wieder klar beim Abkühlen. Setzt man zu verdünnter Essigsäure so viel Anilin, dass die Lösung gerade noch klar bleibt, so wird dieselbe durch vorsichtiges, gelindes Erwärmen getrübt, bei stärkerem Erwärmen wieder klar, weil dann die Löslichkeit des Anilins in Wasser schneller zunimmt, als die Dissociation. Beim langsamen Abkühlen wird die Lösung erst trübe, dann wieder klar.

Eklatanter jedoch tritt die Zunahme der Dissociation mit steigender Temperatur bei einer dem Anilin nahestehenden schwächeren Base hervor, die auch in Wasser schwerer löslich ist. Löst man Dimethylanilin in der zur klaren Lösung gerade ausreichenden Menge 30procentiger Essigsäure oder schüttelt man letztere mit überschüssigem Dimethylanilin und filtrirt, so wird die in dem einen oder anderen Falle erhaltene klare Lösung schon durch geringe Erwärmung stark

getrübt und beim Erhitzen bis zum Sieden scheidet sich ein grosser Theil des gelösten Dimethylanilins als Oel ab, das sich nach dem Erkalten und Umschütteln wieder klar auflöst. Hierbei zeigt übrigens 15procentige Ameisensäure dasselbe Verhalten. Man vermag diese Reaktion viel empfindlicher zu machen, wenn man die Löslichkeit des Dimethylanilins in Wasser noch vermindert. Verdünnt man concentrirte Essigsäure statt durch Wasser mit gesättigter Kochsalzlösung und schüttelt bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Dimethylanilin, so wird die (nach dem Absetzen etwa ausgefüllten Kochsalzes) klar filtrirte Lösung schon vollkommen getrübt, wenn man ein damit gefülltes dünnwandiges etwa 1 ccm weites Reagensglas eine Minute lang in die Hand nimmt, oder nur am unteren Ende mit zwei Fingern anfasst; im letzteren Falle steigt von den Berührungsstellen alsbald eine Wolke nach der Oberfläche, zugleich die Strömung der erwärmten Flüssigkeitstheilchen anzeigend.

Lässt man demnach die hemmende Wirkung der Dissociation der Salze auf die Anilidbildung gelten, so würde es sich auch erklären, dass die Grenze derselben, wie Hr. Menschutkin fand, nicht wie bei der Aetherbildung von der Temperatur unabhängig ist, sondern mit steigender Temperatur fällt.

Oben wurde gesagt, dass 15procentige Essigsäure die äquivalente Menge Anilin nicht mehr zu lösen vermöge. Der grössere Theil des Anilins bleibt aber immerhin noch in Lösung und zwar ist dies die Wirkung der nun die äquivalente Menge überschreitenden Essigsäure, d. h. mit anderen Worten, ein Ueberschuss von Essigsäure wirkt der Dissociation entgegen, müsste also auch aus diesem Grunde die Grenze der Anilidbildung erhöhen.

Auch überschüssiges Anilin könnte möglicher Weise der Dissociation entgegenwirken, wenn es nur vollständig in Lösung erhalten wird. Dies geschieht aber, wie oben ersichtlich, besonders durch eine nicht zu verdünnte Lösung von essigsaurem Anilin.

Es bleibt jetzt noch der Umstand zu erörtern, den Hr. Menschutkin als hauptsächlichsten Beweis für seine Ansicht betrachtet, dass direct der zersetzende Einfluss des gebildeten Wassers die Grenz-bildung bewirkt, nämlich die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser.

Hr. L. Meyer¹⁾ bestreitet auf Grund von Versuchen, die er durch Hrn. Steudel anstellen liess, diese Zersetzbarkeit. Nach längerem Erhitzen von reinem Acetanilid mit Wasser auf 130° zeigte letzteres keine Spur von saurer Reaktion.

Hr. Menschutkin²⁾ erwidert, ein solches Ergebniss der Reaktion des Wassers auf Acetanilid sei ihm nicht nur bekannt, sondern von

¹⁾ Diese Berichte XV, 1977.

²⁾ Diese Berichte XV, 2502.

ihm auch bereits veröffentlicht. Aus der nun citirten Mittheilung ist ersichtlich, dass von zahlreichen derartigen Versuchen nur wenige zu Ende geführt werden konnten, weil bei der langen Versuchsdauer die Glasröhren vom Wasser angegriffen wurden und zerfielen. Hr. Menschutkin suchte dies dadurch zu vermeiden, dass er dem Wasser $\frac{1}{1000}$ Essigsäure zusetzte; doch selbst dieses Mittel half wenig und er konnte auch von diesen Versuchen nur bei zweien die Zersetzung bis zu der betreffenden Grenze constatiren.

Wir erfahren aber ferner auch, dass beim Oeffnen der Röhren, die Acetanilid und Wasser ohne Essigsäurezusatz enthielten, während 2 sogar 3 Tagen keine Einwirkung bemerkt wurde, oder — sagt Hr. Menschutkin — war vielleicht die gebildete Essigsäure durch die Basen des Glases neutralisirt. Bei dem einen zu Ende geführten 72 Stunden dauernden Versuch mit Essigsäurezusatz wurden zur Neutralisation der gebildeten Essigsäure 4 cem titrirten Barytwassers gebraucht.

Vorausgesetzt nun — da nichts Gegentheiliges angegeben — Hr. Menschutkin habe bei beiden Versuchen dieselbe Glassorte verwendet, wie ist es denkbar, dass das Glas in dem einen Falle sämtliche in 3 Tagen gebildete Essigsäure neutralisirte, die so und soviel titrirtem Barytwasser entsprach, während in dem anderen Falle ein durch Titration nicht mehr bestimmbarer Säurezusatz genügte, das Glas für dieselbe Zeit so zu sättigen, dass die zu erwartende Säuremenge erhalten wurde? Wenn schwach essigsaures Wasser das Glas weniger angreift als reines Wasser, so brauchte man gar keine Essigsäure zuzusetzen, essigsaures Anilin musste ja bei der Zersetzung des Acetanilids gebildet werden und hätte in verdünnter Lösung durch Dissociation die nöthige Essigsäure geliefert.

Geht aus den angeführten Versuchen des Hrn. Menschutkin nicht vielmehr hervor, dass die zugesetzte geringe Menge Essigsäure erst die Zersetzung einleitete, dass reines Acetanilid durch reines Wasser entweder gar nicht oder nur ausserordentlich langsam zersetzt wird?

Es ist bekannt, dass die Anilide durch Mineralsäuren leicht zersetzt werden, um so leichter, je concentrirter (bis zu einem gewissen Grade) die letzteren sind. Warum sollte nicht auch Essigsäure diese Zersetzung bewirken können? Der Unterschied ihrer Wirkung von derjenigen der Salzsäure z. B. bestände nur darin, dass sie eine Grenze finden muss, wenn soviel Anilin und Essigsäure in Lösung sich befinden, dass essigsaures Anilin in genügender Menge bestehen kann, um eben so viel Acetanilid zurück zu bilden, als zersetzt wird. Man sieht hieraus, dass eben nur verdünnte Essigsäure wirksam sein kann und dass sehr kleine Mengen genügen würden, die Zersetzung einzuleiten

und die bei der Anilidbildung herrschenden Bedingungen herzustellen, d. h. die Reaktion umkehrbar zu machen.

Diese zersetzende Wirkung der verdünnten Essigsäure könnte man allerdings auch bei dem Process der Anilidbildung schon in Betracht ziehen, es bleibt aber zu bedenken, dass bei Anwendung äquivalenter Mengen Anilin und Essigsäure letztere doch erst durch Dissociation frei wird. Es soll auch keineswegs bestritten werden, dass in der Reaktionsgrenze ein Gleichgewichtszustand zwischen einer fortwährenden Bildung und Zersetzung zur Erscheinung kommt, sondern nur, dass die Zersetzung durch Wasser als solches bewirkt wurde.

Die zersetzende Wirkung der Säuren auf die Anilide ist wohl auf dieselbe Ursache zurückzuführen, wie bei ihren Muttersubstanzen, den Säureamiden, d. h. auf intermediäre Salzbildung. Es würde sich anders nicht erklären, dass gerade concentrirte Säuren stärker wasseranlagernd wirken, wie verdünnte. Formanilid z. B. löst sich schon in der Kälte in starker Salzsäure auf. Fällt man die Lösung alsbald mit Wasser, so wird das Anilid zum Theil noch unverändert abgeschieden; nach kurzer Zeit ist dies aber nicht mehr der Fall, es hat schon vollständige Zersetzung zu salzsaurem Anilin und Ameisensäure stattgefunden. Mit sehr verdünnter Salzsäure kann man das Anilid in der Kälte waschen, ohne dass erhebliche Zersetzung stattfindet.

Beim Eintritt eines zweiten Säureradikals in das Molekül des Ammoniaks werden die Anilide sehr labil, wie dies das Nitrosoacetanilid des Hrn. O. Fischer¹⁾ zeigt. So mag auch erst die vorangehende Bindung von Säure durch den Stickstoff der Anilide deren leichte Spaltbarkeit bedingen.

Derselben Kritik sind nun auch meine eigenen Angaben über die Zersetzbarkeit des Formanilids durch Wasser zu unterwerfen. Das zu den betreffenden Versuchen verwendete Formanilid war rein, d. h. im gewöhnlichen Sinne; es zeigte den richtigen Schmelzpunkt, und ich hielt es für genügend, mich von seiner Neutralität dadurch zu überzeugen, dass ich es den Bedingungen des nachherigen Versuchs unterwarf, d. h. unter Wasser geschmolzen, mit Phenolphthaleïn und einigen Tropfen Natron (nahezu normalem) versetzte, wonach auch beim Durchschütteln die rothe Farbe bestehen blieb. Es besagte diese Probe aber nur, dass keine dem verwendeten Natron äquivalente Menge Ameisensäure oder ameisen-saures Anilin in der zur Prüfung verwendeten Anilidmenge vorhanden war; eine geringere Menge, die es nach Obigem sehr leicht aus wässriger Lösung zurückhält, kann trotzdem darin enthalten gewesen sein und die nachherige Zersetzung durch Wasser eingeleitet haben. Um dies sicher zu constatiren, würde es nicht einmal genügen, ein solches Formanilid mit Wasser, dem

¹⁾ Diese Berichte LX, 463.

etwas Alkali zugesetzt ist, zu erhitzen, denn es wäre ja denkbar, dass auch eine Spur Anilin als Base, wenn auch weniger energisch wie Ameisensäure als Säure, die Zersetzung einleiten könnte. Man müsste also durch öfteres Umkrystallisiren ein absolut reines Produkt zu erlangen suchen, eine Aufgabe, die gerade beim Formanilid keine ganz leichte sein wird.

Es bedarf aber vielleicht garnicht mehr eines solchen Versuches. Der Umstand, dass ameisensaures Anilin bei zunehmender Verdünnung mit Wasser immer noch Anilidbildung zeigte, eine 0.5 procentige Ameisensäure z. B. mit der äquivalenten Menge Anilin nach genügend langer Erwärmung eine erhebliche Säureabnahme ergab, lässt vermuthen, dass auch noch verdünntere Lösungen bei entsprechend langer Erwärmung dies thun werden. Eine durch die direkt zersetzende Wirkung des Wassers allein bedingte Grenze, die man doch in dieser Richtung zu suchen hätte, wird überhaupt garnicht existiren, d. h. reines Formanilid wird ebensowenig wie Acetanilid bei der Temperatur seiner Bildung durch reines Wasser zersetzt werden.

Berlin, im November 1882.

530. A. Michaelis und A. Reese: Ueber aromatische Antimonverbindungen und eine neue Bildungsweise aromatischer Arsenverbindungen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 1. December.)

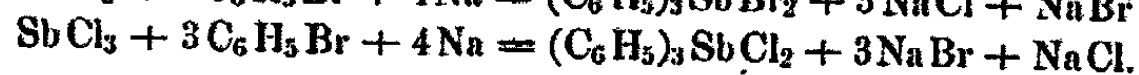
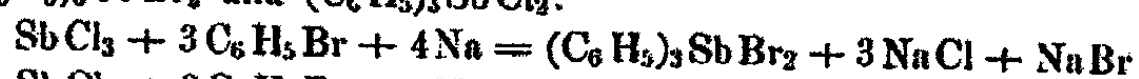
In einer früheren Mittheilung haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Natrium auf ein durch Aether verdünntes Gemisch von Brombenzol und Phosphorchlorür, Triphenylphosphin in reichlicher Menge gebildet wird. In ähnlicher Weise lassen sich auch Triphenylarsin und Triphenylstibin erhalten. Trägt man Natrium in ein Gemisch von Arsenchlorür, Brombenzol und Aether ein, so erwärmt sich dieses sogleich, so dass man durch Einsetzen des Gefässes in kaltes Wasser kühlen muss. Nach einiger Zeit zeigt sich das Natrium lebhaft angegriffen und beim Verdunsten des ätherischen Filtrats hinterbleibt eine ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reines Triphenylarsin liefert. Aus 19 g Arsenchlorür erhielten wir 23 g reines Arsin. Erhitzt man letzteres mit überschüssigem Arsenchlorür im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 250°, so erhält man glatt Monophenylarsenchlorür: $(C_6H_5)_3As + 2AsCl_3 = 3C_6H_5AsCl_2$.

Aus letzterem aber lassen sich die meisten der früher beschriebenen aromatischen Arsenverbindungen erhalten, so dass diese jetzt

leicht und nur unter Anwendung der gewöhnlich in chemischen Laboratorien vorhandenen Präparate dargestellt werden können.

Ebenso leicht gelingt die Darstellung aromatischer Antimonverbindungen. Antimonchlorür und Brombenzol werden im entsprechenden Verhältniss in Benzol gelöst, das Ganze mit einem Ueberschuss von Natrium versetzt und dann längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Beim Abdestilliren des Filtrats hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und das nahezu reine Stibin darstellt. Es wird durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus viel Alkohol gereinigt und bildet dann farblose oder schwach gelbe Blättchen von nur schwachem unangenehmem Geruch. Diese schmelzen bei 48° und sind in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig leicht, in Alkohol schwer, in Wasser und auch in Salzsäure unlöslich. Voraussichtlich wird man aus dem Triphenylstibin durch Erhitzen mit Antimonchlorür leicht das Mono- und Diphenylantimonchlorür¹⁾ erhalten und damit die Darstellung aller aromatischen Antimonverbindungen ermöglicht werden.

Wendet man bei der Einwirkung von Natrium auf Brombenzol und Antimonchlorür ersteres nicht im Ueberschuss an, so erhält man ein Gemisch der Brom- und Chloradditionsprodukte des Stibins, $(C_6H_5)_3SbBr_2$ und $(C_6H_5)_3SbCl_2$:



Diese Verbindungen besitzen ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und können auch leicht aus dem freien Stibin durch Einwirkung von Chlor oder Brom erhalten werden.

Der glatte Verlauf der beschriebenen Reaction eröffnet eine weite Perspective. Sehr wahrscheinlich wird man entsprechend derselben leicht ein Triphenylbismuthin, ein Triphenylborin, Siliciumtetraphenyl u. s. w. erhalten und auch die Darstellung einiger aromatischen Metallverbindungen steht in Aussicht. So haben wir schon festgestellt, dass durch Erhitzen von Quecksilberchlorid, Brombenzol und Natrium (unter Zusatz von Benzol) Quecksilberdiphenyl gebildet wird.

Wir sind damit beschäftigt das angedeutete Gebiet ausführlich zu untersuchen und möchten uns durch diese vorläufige Mittheilung die Bearbeitung desselben auf einige Zeit reserviren.

¹⁾ Ich habe früher vergeblich die Darstellung dieser Verbindungen durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Antimonchlorür versucht. Es bildet sich wohl Quecksilbermonophenylchlorid, aber ein Phenylantimonchlorür konnte ich nicht fassen. A. M.

Aachen, im November 1882.

531. H. Nasini: Ueber die Atomrefraktion des Schwefels.

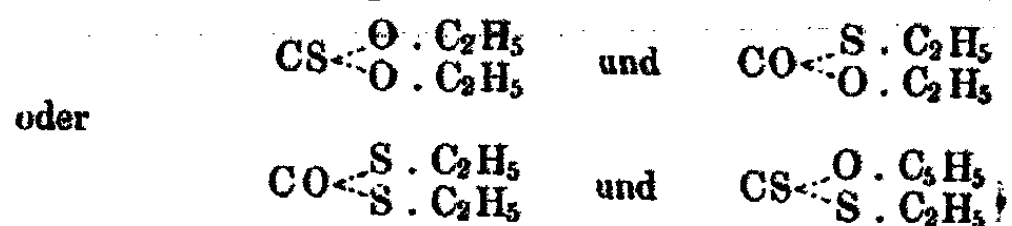
(Vorgetragen von Hrn. Landolt.)

Es ist nach den Untersuchungen Brühl's über die Brechungsexponenten organischer Substanzen bekannt, dass die Atomrefraktion eines Elementes von den Bindungsverhältnissen desselben mit anderen Elementen abhängig ist.

So hat Brühl für den Kohlenstoff festgestellt, dass seine Atomrefraktion einen bestimmten Werth hat, wenn derselbe mit vier untereinander gleichen oder verschiedenen Radikalen verbunden ist, dass sie aber merklich grösser wird, wenn ein Kohlenstoffatom mit zwei Valenzen an ein anderes gekettet ist. Ebenso fand er, dass der Sauerstoff eine grössere Atomrefraktion besitzt, wenn er mit seinen beiden Affinitäten an ein Kohlenstoffatom gebunden ist (Aldehyde, Ketone u. s. w.), als wenn dieselben durch zwei einwerthige Radikale gesättigt sind.

Untersuchungen dieser Art über andere polyvalente Elemente, als Kohlenstoff und Sauerstoff liegen nicht vor; ich unternahm desshalb auf Veranlassung des Hrn. Prof. Landolt, das Studium der Atomrefraktion des Schwefels.

Das Refraktionsvermögen schwefelhaltiger Verbindungen ist bis jetzt sehr wenig untersucht worden. Es existiren zwar mehrere Beobachtungen über die Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs¹⁾, eine solche von Hagen²⁾ über den Chlorschwefel und eine Anzahl Messungen von E. Wiedemann³⁾ betreffend einige Derivate der Xanthogensäure und der Thiokohlensäure, aber alle diese Beobachtungen sind mit Ausnahme jener über den Schwefelkohlenstoff zur Erledigung der vorliegenden Frage nicht genügend. Die Messungen Hagen's über den Chlorschwefel beziehen sich nur auf die rothe (α) Linie des Wasserstoffspektrums und bei den Beobachtungen Wiedemann's fehlen die Dichtebestimmungen bezogen auf jene Temperatur, bei welcher der Brechungsindex ermittelt wurde, so dass sich aus den Versuchen dieses Forschers die Atomrefraktion des Schwefels nicht genau ableiten lässt. Wiedemann hat jedoch in seiner Arbeit hervorgehoben, dass bei isomeren Verbindungen, wie



¹⁾ Wüllner, Pogg. Ann. 133, 1. — Hagen, Pogg. Ann. 131, 117.

²⁾ Pogg. Ann. 131, 117.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 6, 433.

der grössere Brechungsindex jener Verbindungen zukommt, in welchen der Schwefel mit beiden Valenzen am Kohlenstoff hängt. Schliesslich sind die Beobachtungen zu erwähnen, welche Wollaston¹⁾ direkt am Schwefel gemacht hat, und die Messungen Kettlers²⁾, welche die flüssige schweflige Säure betreffen und für die Na-, Li- und Th-linie ausgeführt wurden.

Die Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, war die Bestimmung der Atomrefraktion des Schwefels: 1) in den Fällen, in welchen derselbe mit zwei einwerthigen Radikalen verbunden ist, wie z. B. in den Mercaptanen und in den organischen Sulfiden; und 2) in jenen, in welchen der Schwefel mit seinen beiden Affinitäten am Kohlenstoff hängt; leider giebt es solcher Verbindungen nur sehr wenige, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Schliesslich nahm ich mir vor, auch jene, meistens anorganischen, Verbindungen zu untersuchen, in welchen der Schwefel als vier- oder sechswerthiges Element betrachtet wird, und nicht mit dem Kohlenstoff verbunden ist, um zu erfahren, ob die wechselnde Valenz oder das Verbundensein mit anderen Elementen anstatt der Kohle, auf die Atomrefraktion des Schwefels einen Einfluss habe.

Beobachtungsmethode.

Meine Untersuchungen erstrecken sich ausschliesslich auf flüssige Verbindungen. Ich habe das Brechungsvermögen nach zwei verschiedenen Formeln berechnet, sowohl nach der alten empirischen Formel $\frac{n-1}{d}$, die bekanntlich den Beobachtungen sehr gut entspricht und von der Temperatur wenig beeinflusst wird, als nach der Formel

$$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \text{Const.}$$

welche in neuerer Zeit H. A. Lorentz³⁾ in Holland und L. Lorenz⁴⁾ in Kopenhagen, von verschiedenen theoretischen Gesichtspunkten ausgehend, abgeleitet haben. Prof. Landolt hat sowohl seine eigenen als auch die zahlreichen Beobachtungen Brühl's nach der neuen Formel umgerechnet und die Atomrefraktion der bisher untersuchten Elemente abgeleitet; ich habe diese Werthe zur Berechnung meiner Versuche angewendet. Dieselben sind in folgender Tabelle enthalten, in welcher die Bezeichnungen Landolt's beibehaltend, r_a und r_A die Atomrefraktion der Elemente in Bezug auf die rothe (α) Wasserstofflinie

¹⁾ Ann. Phys. Chim. 46, 45.

²⁾ Pogg. Ann. [5], 4, 404.

³⁾ H. A. Lorentz, Wied. Ann. d. Phys. und Chemie 9, 641 (1880).

⁴⁾ L. Lorenz, ebendasselbst 11, 70 (1880).

und auf die Constante A der Cauchy'schen Formel bedenten, und sich auf die alte Formel, während r_α und r_A sich in derselben Weise auf die neue Formel beziehen.

	$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	
	r_α	r_A	r_α	r_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

Was die Beobachtungsweise anbetrifft, so habe ich mich ganz und gar an die Vorschriften Brühl's¹⁾ gehalten. Die Brechungsexponenten sind fast immer bei 20° ermittelt worden, selten musste die Bestimmung bei etwas höherer Temperatur erfolgen, da die Zimmertemperatur eine höhere war. Die Messungen sind nach der Methode der kleinsten Ablenkung, mit Hilfe eines vorzüglichen Spectrometers von Bartels und Diederichs in Göttingen gemacht worden, und beziehen sich auf die Linien α , β und γ des Wasserstoffspektrums und auf die Linie D des Natriums. Ich habe zur Berechnung der Constante A die Formel von Cauchy

$$\mu_\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

angewendet und meistens nur die zwei ersten, selten drei Glieder der Reihe benützt. Ich habe in der Regel zur Berechnung von A die Beobachtungen, welche sich auf H_α und H_γ bezogen, verwendet. Wenn die Werthe von A mit jenen, welche aus den Beobachtungen, bezogen auf H_α und D abgeleitet wurden, bis auf die dritte Decimalstelle übereinstimmten, so wurde zur Berechnung der Atomrefraktion das Mittel aus denselben verwendet; sonst aber wurde die Cauchy'sche Formel mit drei Constanten benützt.

Die Wellenlängen sind dieselben, die auch Brühl angewendet hat:

Rothe Wasserstofflinie	$H_\alpha = C$	6.567
Gelbe Natriumlinie	$Na = D$	5.893
Grüne Wasserstofflinie	$H_\beta = F$	4.862
Violette Wasserstofflinie	H_γ	4.343.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 139.

Zur Berechnung der Versuche Wiedemann's und Ketteler's, die sich auf die Natrium-, Lithium- und Thalliumlinie beziehen, wurden die Werthe:

$$\begin{array}{c} \lambda \\ \text{Li } 6.703 \\ \text{Th } 5.346 \end{array}$$

benutzt.

Die Dichte der Substanzen wurde fast immer bei 20° bestimmt und mittelst der Formel

$$d_4^t = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda$$

auf den luftleeren Raum reducirt. In derselben bedenten m das Gewicht der Substanz bei der Temperatur t° , w jenes des Wassers derselben Temperatur, Q die Dichte des Wassers bei der Temperatur t° und λ die mittlere Dichte der Luft. Wenn die Brechungsindices bei einer von 20° verschiedenen Temperatur ermittelt wurden, so wurde selbstverständlich auch zur Bestimmung der Dichte dieselbe Temperatur beibehalten. Die Dichtebestimmungen wurden mittelst eines Sprengel'schen Pyknometers ausgeführt.

Die bei den Dichtebestimmungen und zur Bestimmung der Siedepunkte und der Temperatur im Inneren des Prismas von mir angewendeten Thermometer waren in fünftel oder zehntel Grade getheilt und wurden vorher einer sorgfältigen Prüfung auf ihre Richtigkeit unterworfen.

Die Präparate wurden fast alle von C. F. Kahlbaum bezogen, und von mir immer untersucht, um mich von ihrer vollkommenen Reinheit zu überzeugen. Die folgenden Versuche sind nur mit solchen Substanzen ausgeführt worden, welche nach ihren Eigenschaften als rein gelten müssen. Die Barometerstände, auf welche sich die angegebenen Siedepunkte beziehen, sind auf 0° reducirt worden.

Beobachtungen.

Ich bediene mich im Folgenden der Brühl'schen Schreibweise; unter den beobachteten Brechungsexponenten μ_p und μ_z sind die mit Hülfe der Cauchy'schen Dispersionsformel berechneten Werthe für diese beiden Strahlen angeführt, mit der Bezeichnung »ber.« (berechnet) sind nur diejenigen Decimalen angeführt, in welchen ein Unterschied zwischen berechneten und beobachteten Werthen stattfindet.

Aethylmercaptan, $C_2H_5 \cdot SH$.

Das Präparat stammt aus der Kahlbaum'schen Fabrik und wurde über Chlorcalcium getrocknet und fraktionirt.

Es siedete bei 36.2—36.8° (corr.) bei 761 mm.

d_4^{20}	n_D	n_D	n_B	n_Y	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0.83907	1.42769	1.43055 ber. 45	1.43788	1.4445	30.89	18.62

Aethylmonosulfid, $(C_2H_5)_2S$.

Präparat von Kahlbaum, es wurde über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert.

Siedepunkt 92.2—93° (corr.) bei 754 mm.

d_4^{20}	n_D	n_D	n_B	n_Y	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0.83676	1.4396	1.44233 ber. 53	1.44929 61	1.45522	45.97	27.64

Aethyldisulfid, $(C_2H_5)_2S_2$.

Präparat aus der Kahlbaum'schen Fabrik stammend, es wurde getrocknet und fraktioniert.

Siedepunkt 152.8—153.4° (corr.) bei 759 mm.

d_4^{20}	n_D	n_D	n_B	n_Y	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0.99267	1.50306	1.50633 ber. 98	1.51604 50	1.52407	59.75	35.30

Isobutylmercaptan, C_4H_9SH .

Kahlbaum'sches Präparat, getrocknet und rektifiziert.

Siedete bei 86.6—87.8° (corr.) bei 754 mm.

d_4^{20}	n_D	n_D	n_B	n_Y	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0.83573	1.43575	1.43859 ber. 63	1.44547 59	1.4511	45.65	27.47

Monothiocarbonsäureäthyläther, $OC(OC_2H_5)(SC_2H_5)$.

Der Brechungsindex dieses Körpers wurde von E. Wiedemann bei 18.2° für die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie bestimmt. Die Dichte desselben wurde von Salomon bei 18° ermittelt, so dass man mit grosser Näherung das Brechungsvermögen dieser Verbindung berechnen kann. Leider giebt Salomon nicht an, ob die Dichte auf Wasser von 4° bezogen ist.

d_{18}	n_{Li}	n_{Na}	n_{Th}	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.0285	1.4479	1.4513 ber. 12	1.4544	56.86	34.09

Isoamylmercaptan, $C_5H_{11}SH$.

Kahlbaum'sches Präparat. Es wurde mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert.

Siedepunkt $116.6-118^\circ$ (corr.) bei 768 mm.

d_4^{20}	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0.83475	1.43824	1.44118 ber. 03	1.44734 75	1.45308	53.12	31.94

Isoamylsulfid, $(C_5H_{11})_2S$.

Das von Kahlbaum bezogene Präparat wurde getrocknet und fraktioniert.

Siedepunkt $214.2-215^\circ$ (corr.) bei 754 mm.

d_4^{20}	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0.84314	1.44966	1.45238 ber. 42	1.45889 913	1.46447	90.45	54.20

Carbonyldithioäthyl, $OC(SC_2H_5)_2$.

Auch von dieser Verbindung wurde von E. Wiedemann der Brechungsindex bestimmt, und zwar bei 18.2° . Die von Salomon ermittelte Dichte bezieht sich auf eine Temperatur von 19° ; nichts desto weniger aber erhält man bei der Berechnung der Atomrefraktion von S' befriedigende Resultate.

d^{19}	μ_{Li}	μ_{Na}	μ_{Th}	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.085	1.5168	1.5237	1.5287 ber. 301	68.22	40.21

Schwefelkohlenstoff, CS_2 .

Diese Substanz wurde vorher durch Behandlung mit Bleinitrat und einer verdünnten Aetzkalklösung gereinigt, getrocknet und wiederholt umdestilliert.

Siedepunkt 47.5 (corr.) bei 764 mm.

d_4^{20}	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$P \frac{A-2}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.2634	1.61847	1.62037 ber. 4	1.65268	1.67515	35.27	20.20

Meine Resultate stimmen mit denen von Wüllner¹⁾ und von Hagen²⁾ überein. Letzterer fand bei 20°

μ_α	μ_β	μ_γ
1.61736	1.65234	1.67489

Verbindung $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Der Brechungsindex dieses Körpers wurde von E. Wiedemann für die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie bestimmt bei einer Temperatur von 18.2°. Die Dichte wurde von Salomon bei 19° ermittelt. Betreffs der Berechnung des Brechungsvermögens dieser Verbindung gilt somit dasselbe, was ich von ihrem Isomeren, dem Monothiocarbonsäureäthyläther, und von dem Carbonyldithioäthyl gesagt habe.

d^{19}	μ_{Li}	μ_{Na}	μ_{Tl}	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.031	1.4563	1.4601 ber. 593	1.4632	57.60	34.51

Äthylsulfosäureäthyläther.

Diese Verbindung wurde von mir nach dem Kurbatow'schen Verfahren³⁾ dargestellt, durch mehrstündiges Kochen von schwefligsaurem Silber mit Jodäthyl und wasserfreiem Äther.

Siedepunkt 213—213.5° (corr.) bei 761 mm.

Die Bestimmungen wurden bei 22° ausgeführt. Da die Messungen für die Linie γ etwas unsicher waren, so habe ich mich zur Berechnung von A nur derjenigen bedient, die sich auf die Linien α und β beziehen.

d^{12}	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.14517	1.41733	1.41959 ber. 34	1.42420	1.42684 804	49.28	29.79

Schwefeligsäure-Anhydrid, SO_2 .

Der Brechungsindex der flüssigen schwefligen Säure wurde von Ketteler für die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie bei 24.1° be-

¹⁾ Pogg. Ann. 133, 1.

²⁾ Pogg. Ann. 131, 117.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 7.

stimmt. Die Dichte habe ich nach der Formel von Andreeff¹⁾

$$S = 1.433298 - 0.00276894 t - 0.00000027084 t^2$$
 berechnet.

d_{20}°	μ_{Li}	μ_{Na}	μ_{Th}	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.3667	1.33574	1.33895 ber. 35	1.34108	15.32	9.49

Schwefelsäure, H_2SO_4 .

Ich habe die höchst concentrirte Schwefelsäure, die man durch Destillation erhält, verwendet, welche ungefähr $1\frac{1}{2}$ pCt. Wasser enthält, und bei der Berechnung keine Rücksicht auf diesen kleinen Wassergehalt genommen, weil sein Einfluss auf die Molekularrefraktion so gering ist, dass man ihn vernachlässigen darf. Die Versuche wurden bei 23° ausgeführt.

d_{20}°	μ_a	μ_D	μ_β	μ_γ	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.32730	1.42659	1.42922 ber. 868	1.43353 52	1.43745	22.43	13.52

Schwefelsäure-Anhydrid, SO_3 .

Dasselbe habe ich nach der etwas umständlichen Methode von Weber²⁾ sehr rein und vollkommen farblos erhalten. Bei den Bestimmungen wurde so viel als möglich der Luftzutritt vermieden; allein trotz aller Vorsicht kann man nicht vermeiden, dass die Substanz zum Theil Wasser anzieht, so dass die Bestimmungen viel unsicherer ausfallen als bei den anderen Substanzen.

d_{20}°	μ_a	μ_D	μ_β	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.9365	1.4077	1.40965 ber. 81	1.41484	16.50	10.00

Ergebnisse der Beobachtungen.

In den folgenden Tabellen finden sich die Versuchsergebnisse meiner Beobachtungen und jener anderer Forscher über die schwefelhaltigen Substanzen vereinigt.

¹⁾ Ann. der Chemie und Physik 110, 10.

²⁾ Pogg. Ann. 1876, Bd. CLIX.

Tabelle I.

Name der Substanzen	Formel	Molekular- Gewicht	d_4^{20}	n_D	n_D	n_D	A	B	C
Aethylmercaptan	C_2H_6S	62	0.89807	1.42769	1.43055	1.43788	1.4445	1.41805	0.34979
Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S$	90	0.83676	1.4396	1.44233	1.44929	1.45522	1.42746	0.52362
Aethyldisulfid	$C_4H_{10}S_2$	122	0.99267	1.50306	1.50633	1.51601	1.52407	1.48670	0.70431
Isobutylmercaptan	$C_4H_{10}S$	90	0.83573	1.43575	1.43859	1.44547	1.4511	1.42382	0.51456
Isoamylmercaptan	$C_5H_{12}S$	104	0.83475	1.43824	1.44118	1.44734	1.45308	1.42671	0.49745
Isoamylsulfid	$O_{10}H_{22}S$	174	0.84314	1.44966	1.45238	1.45889	1.46447	1.43813	0.49646
Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	1.2634 d_4^{20}	1.61847	1.62037	1.65268	1.67315	1.5864	1.16098
Aethylsulfosäureäthyläther	$C_4H_{10}SO_3$	138	1.14517 d_4^{20}	1.41733	1.41959	1.42420	1.42595	1.41065	0.28896
Schwefelsäure	H_2SO_4	98	1.82730 d_4^{20}	1.42659	1.42922	1.43353	1.43745	1.41826	0.36202
Schwefelsäureanhydrid	SO_3	80	1.9365 d_4^{20}	1.4077	1.40965	1.41484	—	1.39922	0.36924

Die Tabelle I — siehe Seite 2886 — enthält die specifischen Gewichte und die Brechungsindices aller von mir untersuchten Körper und ferner auch die Constanten A, B, C der Cauchy'schen Formel. Ich habe es nur für das Aethylmercaptan und für den Schwefelkohlenstoff für nöthig gehalten, drei Constanten zu gebrauchen. — In den Fällen, in welchen die Brechungsindices und die Dichten nicht bei 20° bestimmt wurden, findet sich in der Tabelle die Bezeichnung »d_t« über der Zahl, welche die Dichte ausdrückt.

Die Tabelle II enthält die specifischen Gewichte, die Brechungsexponenten für die Linien des Li, Na, Th und die Constanten der Cauchy'schen Formel, der von E. Wiedemann untersuchten Körper und der von Ketteler studirten schwefligen Säure.

Tabelle II.

Name der Substanzen	Formel	Molekular- Gewicht	d	μ_{Li}	μ_{Na}	μ_{Th}	A	B
Monothiocarbon- säureäthyläther	$C_5H_{10}SO_2$	134	d ¹⁸ 1.0285	1.4479	1.4513	1.4544	1.4363	0.5161
Carbonyldithio- äther	$C_5H_{10}S_2O$	150	d ¹⁹ 1.085	1.5168	1.5237	1.5287	1.4985	1.0470
Verbindung $CS(OC_2H_5)_2$	$C_5H_{10}SO_2$	134	d ¹⁹ 1.031	1.4563	1.4601	1.4632	1.4442	0.5420
Schwefligsäure- anhydrid . .	SO_2	64	d ²⁴ 1.3667	1.33574	1.33853	1.34108	1.3264	0.4195

In der Tabelle III sind endlich die Brechungsvermögen und die Molekularrefractionen aller in dieser Abhandlung erwähnten Körper eingetragen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs als auch für die Constante A von Cauchy, und mit Zugrundelegung der beiden Formeln $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$. Die Spalten, die mit den Buchstaben r_α und r_A , r_α und r_A bezeichnet sind, enthalten die Atomrefraktion des Schwefels in Bezug auf die Linie α und auf die Constante A nach den beiden Formeln abgeleitet. Für die Schwefelsäure, den Aethylsulfosäureäthyläther u. s. w. habe ich aus Gründen, die weiter unten angegeben sind, die Atomrefraktion des Schwefels nicht angegeben.

Tabelle

Name der Substanzen	Formel	Mole- kular- gewicht	$\frac{\mu_x - 1}{d}$	$P \frac{\mu_x - 1}{d}$	r_x	$\frac{A - 1}{d}$
Aethylmercaptan .	C_2H_5S	62	0.50972	31.60	13.80	0.49823
Schwefeläthyl . . .	$C_4H_{10}S$	90	0.52535	47.28	14.23	0.51082
Aethyldisulfid . . .	$C_4H_{10}S_2$	122	0.50677	61.83	14.41	0.48979
Isobutylmercaptan	$C_4H_{10}S$	90	0.52140	49.63	13.93	0.50723
Isoamylmercaptan	$C_5H_{12}S$	104	0.52500	54.60	14.00	0.51073
Isoamylsulfid . . .	$C_{10}H_{22}S$	174	0.53331	92.80	14.20	0.51933
Monothiocarbon- säureäthyläther .	$C_5H_{10}SO_2$	134	—	—	—	0.42431
Carbonyldithioäthyl	$C_5H_{10}S_2O$	150	—	—	—	0.45484
				Mittel	14.10	
Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	0.48953	36.23	15.61	0.46411
Verbindung $CS(OC_2H_5)_2$. .	$C_5H_{10}SO_2$	134	—	—	—	0.42933
				Mittel	15.61	
Aethylsulfosäure- äthyläther	$C_4H_{10}SO_3$	138	0.36442	50.29	—	0.35787
Schwefelsäure . . .	H_2SO_4	98	0.23345	22.87	—	0.22889
Schwefligsäure- anhydrid	SO_2	64	—	—	—	0.28937
Schwefelsäure- anhydrid	SO_3	80	0.21053	16.48	—	0.20620

Aus den Tabellen ist leicht ersichtlich, dass der Schwefel, in ähnlicher Weise wie der Sauerstoff, eine verschiedene Atomrefraktion hat, je nachdem das Schwefelatom mit zwei verschiedenen Atomgruppen verbunden (Mercaptane u. s. w.), oder mit seinen beiden Valenzen an ein einziges Kohlenstoffatom gekettet ist, wie das beim Schwefelkohlenstoff und dem von Wiedemann untersuchten Körper der Fall ist. Leider konnten in dieser Arbeit nur zwei Verbindungen der letztgenannten Constitution angeführt werden; die Messungen am Schwefelkohlenstoff bieten jedoch einen Grad von Sicherheit, der, wie ich glaube, hinreichend ist, um die Existenz dieses Unterschieds über jeden Zweifel zu erheben. Die beiden verschiedenen Werthe für die

III.

$P \frac{A^2-1}{d}$	r_A	$\frac{\mu_a^2-1}{(\mu_a^2+2)d}$	$P \frac{\mu_a^2-1}{(\mu_a^2+2)d}$	r_a	$\frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$	r_A
30.89	13.43	0.30643	19.00	7.80	0.30032	18.62	7.64
45.97	13.63	0.31471	28.32	8.00	0.30711	27.64	7.72
59.75	13.70	0.29782	36.33	8.00	0.28934	35.30	7.68
45.65	13.31	0.31270	28.14	7.82	0.30527	27.47	7.53
53.12	13.34	0.31462	32.72	7.84	0.30716	31.94	7.55
90.45	13.47	0.31352	55.42	7.74	0.31152	54.20	7.46
56.86	13.65	—	—	—	0.25440	34.09	7.89
68.22	13.78	—	—	—	0.26807	40.21	7.78
	13.53			7.87			7.65
35.27	15.20	0.27748	20.53	9.02	0.26578	20.20	8.88
57.60	14.98	—	—	—	0.25754	34.51	8.80
	15.09			9.02			8.84
49.38	—	0.21975	30.32	—	0.21630	29.85	—
22.43	—	0.14039	13.76	—	0.13798	13.52	—
13.52	—	—	—	—	0.14828	9.49	—
16.50	—	0.12731	10.18	—	0.12497	10.00	—

Atomrefraktion des bivalenten Schwefels sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt:

	$\frac{n^2-1}{\alpha}$		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	
	r_a	r_A	r_a	r_A
Einfach gebundener Schwefel, S' .	14.10	13.53	7.87	7.65
Doppelt gebundener Schwefel, S'' .	15.61	15.09	9.02	8.84

Ferner geht aus der Tabelle III hervor, dass die Werthe r_{α} und $r_{\alpha'}$ für verschiedene Verbindungen, die den Schwefel als »S'« enthalten, untereinander gut übereinstimmen und zu einander in nahezu denselben Verhältnissen stehen wie die Werthe von r_A und $r_{A'}$. Daraus folgt, dass die Substanzen dieser Constitution ungefähr dasselbe Dispersionsvermögen besitzen.

Was die anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen des Schwefels anbetrifft, so findet man, wie immer man auch die Berechnung anstellt, d. h. gleichviel welche Hypothese man über ihre Constitution machen will, wenn man für den Wasserstoff und für den Sauerstoff (O' und O'') die üblichen Werthe einsetzt, für die Atomrefraktion des Schwefels Zahlen, welche unter einander ziemlich gut übereinstimmen, aber von den früher gefundenen stark abweichen.

Ich gebe im Folgenden, Seite 2891, die Werthe, welche bei verschiedenen Annahmen über die Constitution dieser Verbindungen resp. die Valenz des Schwefelatoms erhalten werden, ohne damit hypothetische Strukturformeln aufstellen zu wollen.

Die erheblichen Abweichungen in der Atomrefraktion, welche zwischen diesen Verbindungen und den anderen schwefelhaltigen Substanzen auftreten, können zwei verschiedene Ursachen haben; es ist entweder die wechselnde Valenz, welche auf die Atomrefraktion des Schwefels einen Einfluss hat, da in diesen Verbindungen der Schwefel entweder vier- oder sechswerthig ist; oder, wenn man von der Werthigkeit absehen will, kann der Umstand, dass hier der Schwefel ganz oder theilweise mit dem Sauerstoff und nicht mehr mit dem Kohlenstoff verbunden ist, diese Aenderung der Atomrefraktion herbeiführen. Die zweite Hypothese hätte nichts Befremdendes an sich, nur müsste man dann zugeben, dass auch der Sauerstoff seine Atomrefraktion wechseln kann. Ich glaube, dass die Untersuchung des schwefligsauren Aethyls und des damit isomeren äthylsulfosauren Aethyls die Lösung dieser Frage ermöglichen dürfte. Es würde ferner nöthig sein, solche flüssige Verbindungen zu studiren, in welchen ein vierwerthiges Schwefelatom mit dem Kohlenstoff verbunden wäre.

Von Substanzen dieser Art glaube ich, dass man nur das Triäthylsulfinhydroxyd kennt, welches aber schwer rein zu erhalten ist. Man könnte ferner noch hervorheben, dass in vielen Fällen die Atomrefraktion eines Elementes von der Natur der anderen mit ihm verbundenen Stoffe unabhängig ist; so z. B. theilt die Atomrefraktion des Sauerstoffs die nämliche, ob er mit je einer Valenz an Kohlenstoff und Wasserstoff oder anderseits an zwei Wasserstoffatome gebunden ist. Dasselbe gilt auch für die Atomrefraktion des Schwefels im Chlorschwefel und in den Mercaptanen u. s. w. Die

		Atomrefraktion S	
		$\frac{A - I}{d}$	$\frac{A^2 - I}{(A^2 + 2)d}$
(1) S 2werthig	$C_2H_5-S-O-O-O-C_2H_5$	8.91	5.25
	$HO-S-O-O-OH$. .	9.01	5.24
	$S \begin{array}{c} \diagup O \\ \\ O \end{array}$	8.10	6.37
	$O-S-O$ $\diagdown O$	8.37	5.32
(2) S 4werthig	$C_2H_5-S \begin{array}{c} \diagup O \\ \\ O \end{array} -O-OC_2H_5$. .	8.33	4.52
	$HO-S \begin{array}{c} \diagup O \\ \\ O \end{array} -O-OH$	8.43	4.51
	$S \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$	6.94	4.91
	$O=S \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$	7.79	4.50
(3) S 6werthig	$C_2H_5-S \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} -O-OC_2H_5$	7.75	3.79
	$HO-S \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} -O-OH$	7.85	3.78
	$S \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$	6.63	3.13

Frage bleibt somit noch eine offene; was man jedoch mit Bestimmtheit behaupten kann, ist, dass die Atomrefraktion des Schwefels nicht allein von seiner stärkeren oder schwächeren Bindung mit dem Kohlenstoff abhängig ist, sondern auch durch andere Einflüsse verändert werden kann. Auf ähnliche Schlüsse ist auch Buff¹⁾ durch seine Untersuchungen über das Atomvolum des Schwefels im CS₂, SO₂ und SO₃ geführt worden.

Ich hoffe diese Untersuchungen über schwefelhaltige Substanzen fortsetzen zu können und zu bestimmteren Resultaten zu gelangen, sowie ich auch wünschen möchte, dass ähnliche Untersuchungen auch mit anderen polyvalenten Elementen, wie z. B. Stickstoff, Phosphor, Arsen unternommen würden, um auf diese Weise vielleicht noch besser diese wichtige Frage einer Lösung entgegen zu bringen.

Berlin, Juli 1882. Chem. Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule.

Nachschrift. In dem soeben erschienenen ersten Decemberheft der Annalen der Physik und Chemie (Bd. 17, S. 577) findet sich eine Mittheilung des Hrn. E. Wiedemann, in welcher derselbe seine (in meiner obigen Arbeit citirten) Beobachtungen über die Brechungsexponenten geschwefelter Kohlensäureäther und deren von Salomon bestimmten Dichten benutzt, um daraus die Atomrefraktion des einfach sowie doppelt gebundenen Schwefels abzuleiten. Er findet folgende Zahlen, welcher ich die von mir gefundenen in Klammern beifüge:

I. Mit Zugrundelegung der Formel: $\frac{A-1}{d}$:

a) S' = 14.04 (13.53)

b) S'' = 15.20 — 16.31 — 17.45 (15.09).

II. Mit Zugrundelegung der Formel: $\frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$:

a) S' = 7.94 (7.65)

b) S'' = 9.09 — 9.44 — 9.33 (8.84).

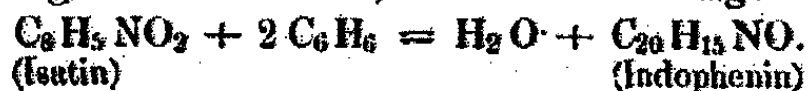
Die kleinen Abweichungen, welche sich zwischen den Wiedemann'schen Werthen und den meinigen zeigen, rühren davon her, dass die erstern aus bloss 5, die letztern aus 10 Schwefelverbindungen abgeleitet wurden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 22, 6.

582. Victor Meyer: Ueber Benzole verschiedenen Ursprungs.

(Eingegangen am 1. December.)

Wie Baeyer¹⁾ im Jahre 1879 gezeigt hat, verbinden sich Benzol und Isatin miteinander zu Indophenin, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt werden, nach der Gleichung:



Diese Umsetzung zeigt aber das Benzol, wie ich gefunden habe, nicht unter allen Umständen. Reinstes Benzol aus Steinkohlentheer zeigt dieselbe mit grösster Leichtigkeit; reinstes Benzol aus Benzoëssäure nicht.

Unter »reinstem Benzol aus Steinkohlentheer« verstehe ich ein Produkt, das ich folgendermassen bereitete: Bestes Handelsbenzol wurde mit concentrirter Schwefelsäure, unter steter Erneuerung der Säure, so oft geschüttelt, bis diese sich eben nicht mehr färbte [nicht länger!]; dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fraktionirt. Fast das Ganze ging innerhalb der Grenzen eines Drittgrades über, als absolut rein wurde aber nur derjenige Theil aufgefangen, welcher vollkommen bei 78.8° überging. [Zincke'sches Thermometer, Faden ganz im Dampf.]²⁾ »Reinstes Benzol aus Benzoëssäure« nenne ich ein Produkt, das aus Benzoëssäure durch Destillation mit dem dreifachen Gewichte Natronkalk gewonnen, mit Natronlauge und Wasser gewaschen und rektificirt ist; auch dieses kochte genau bei 78.8° C.

Der Unterschied im Verhalten dieser Körper ist ein sehr auffallender. Versetzt man ein Körnchen Isatin mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Schwefelsäure und schüttelt die gelbe Lösung mit reinstem Steinkohlenbenzol, so färbt sich die Lösung sogleich grün und ist beim Schütteln nach kurzer Zeit in eine prachtvolle, tief und rein blau gefärbte Flüssigkeit verwandelt. Stellt man das gleiche Experiment mit Benzol aus Benzoëssäure an, so tritt absolut keine Farbenerscheinung ein. Toluol, Xylol u. s. w. zeigen bekanntlich die Erscheinung nicht.

Welches der Ursprung der benutzten Benzoëssäure sei, ist gleichgültig, falls sie nicht aus Benzol bereitet ist. Benzoëssäure aus Harn, aus Harz und aus Toluol verhalten sich ganz gleich.

Weiter ist mitzutheilen, dass man auch aus Steinkohlentheerbenzol ein Benzol gewinnen kann, welches sich nicht mit Isatin verbindet. Erwärmt man nämlich reinstes Steinkohlentheerbenzol mit concentrirter

¹⁾ Diese Berichte XII, 1311.

²⁾ Wasser siedete am gleichen Thermometer bei dem herrschenden niederen Barometerstand bei 98.8°; demnach wäre der von mir beobachtete Siedepunkt des Benzols corrigirt = 80.0°.

Schwefelsäure ca. 10 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler, und hebt nach dieser Zeit den unangegriffen gebliebenen Theil von der Schwefelsäure und gebildeten Sulfosäure ab, so siedet dieser, gewaschen und getrocknet, wiederum bei 78.8° , aber er ist, wie Benzol aus Benzoësäure, unfähig sich mit Isatin zu verbinden. Wird nun die gebildete Benzolsulfosäure rein dargestellt (indem man sie in Bleisalz verwandelt, dies mit Schwefelwasserstoff zersetzt und eindampft) und durch trockene Destillation wieder in Benzol verwandelt, so verbindet sich dies, mit Isatin und Schwefelsäure geschüttelt, sofort und mit der grössten Leichtigkeit zu prachtvoll blauem Indophenin. Reinstes Handelsbenzol verliert durch 10stündiges Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure die Fähigkeit, sich mit Isatin zu verbinden; ebenso durch kurzes Schütteln mit etwas Isatin und Schwefelsäure.

Ich beabsichtige, den Ursachen der beschriebenen Erscheinung nachzugehen und behalte mir das Studium derselben vor. Für heute erlaube ich mir noch anzufügen, dass zur Erklärung in erster Linie drei Hypothesen zu berücksichtigen sind:

1. Es ist möglich, dass dem reinsten Benzol aus Steinkohlentheer eine minimale, sonst nicht nachweisbare Verunreinigung beigemischt ist, die, ähnlich wie Zinkstaub oder Chloraluminium, eine Art catalytischer Wirkung ausübt und das, an und für sich indifferente Benzol dem Isatin gegenüber reaktionsfähig macht. Diese Verunreinigung müsste allerdings dem Benzol äusserst zähe anhaften, mit in die Sulfosäure übergehen und aus dieser mit dem Benzol wieder abgeschieden werden.

2. Es wäre möglich, dass umgekehrt dem Benzol aus Benzoësäure u. s. w. eine minimale Verunreinigung beigemengt sei, welche die Eigenschaft besässe, die Reaktionsfähigkeit des Benzols gegenüber dem Isatin aufzuheben. Bemerken will ich übrigens, dass die das »Benzol aus Benzoësäure« begleitenden Nebenprodukte (Diphenyl, Benzophenon, Benzoësäure u. s. w.) die Reaktion in keiner Weise beeinflussen.

3. Es könnte das Benzol aus Steinkohlentheer zwei, einander physikalisch und chemisch sehr ähnliche Körper enthalten, die sich dadurch unterscheiden, dass der eine reaktionsfähiger ist, als der andere; der reaktionsfähigere würde sich mit dem Isatin verbinden; und er würde beim Behandeln mit Schwefelsäure zuerst in Sulfosäure umgewandelt werden, so dass hierbei der weniger reaktionsfähige Körper übrig bliebe. Der letztere wäre auch im Benzol aus Benzoësäure vorhanden.

Ich hoffe über den Gegenstand bald weiteres mittheilen zu können.
Zürich, den 27. November 1882.

593. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des krystallisirten Cumidins.

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

Im Laufe der letzten Jahre ist bereits mehrfach auf die industrielle Verwerthung der von Dr. Martius und mir¹⁾ aufgefundenen Methode der Methylierung der Phenylgruppe im Anilin hingewiesen und namentlich betont worden²⁾; dass eine Reihe schöner Azofarbstoffe — zumal unter dem Namen Ponceau bekannt und den HHrn. Meister, Lucius & Brüning patentirt — durch Association von Naphtol-disulfosäuren mit Cumidin entsteht, welches durch Methylierung des Xylidins nach dem beschriebenen Verfahren gewonnen wird. Dieses Cumidin ist durch vergleichende Versuche mit dem durch directe Methylierung des Anilins dargestellten, sowie mit dem aus dem Mesitylen durch Nitrirung und Amidirung gewonnenen unzweifelhaft identificirt worden.

Das bei der fabrikmässigen Darstellung des Cumidins durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin und Methylalkohol auf höhere Temperatur im Druckapparat erhaltene Product ist ein Gemenge verschiedener Basen.

Die Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation hat neuerdings ein Patent auf ein Verfahren angemeldet, aus diesem Gemenge mit Hülfe von Salpetersäure ein sehr schwer lösliches, schön krystallisirendes Nitrat abzuscheiden, welches auf Zusatz von Alkali sofort eine feste Base liefert. Diese hat sich bei näherer Untersuchung als ein Cumidin erwiesen.

Ich verdanke Hrn. Dr. Martius eine schöne Krystallisation des so erhaltenen Körpers, dessen Untersuchung keine Schwierigkeit bot. Nach mehrfacher Reinigung durch Destillation oder Ueberführung in Nitrat und Wiederabscheidung durch ein Alkali, zeigte die krystallisirte Base den constant bleibenden Schmelzpunkt 63°. Eine Base von dem kaum verschiedenen Schmelzpunkt 62° ist aber schon vor etwa 15 Jahren von L. Schaper³⁾ nach einem anderen Verfahren, nämlich durch Nitrirung und Amidirung aus dem Cumol (Pseudocumol) dargestellt worden. Da der aus den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation stammende Körper auch alle übrigen von Schaper für das von ihm dargestellte Cumidin angegebene Eigenschaften besitzt, so hab'

¹⁾ Martius und Hofmann, diese Berichte IV. 742.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XIII. 1729; Eisenberg, diese Berichte XV, 1012.

³⁾ Schaper, Zeitschr. für Chemie, N. F. III, 12.

ich mich begnügt, die Identität beider Substanzen durch die Analyse des salzsauren Salzes und des Platindoppelsalzes festzustellen.

Die in dicken Prismen krystallisierende, in reinem Wasser, zumal warmem, ziemlich leicht, in salzsäurehaltigem schwieriger lösliche Verbindung zeigt, bei 100° getrocknet, einen Gehalt von 20.56 pCt. Chlor. Die Formel



verlangt 20.69 pCt. Chlor.

Das Platinsalz krystallisiert in feinen Nadeln und enthält, bei 100° getrocknet, 28.65 pCt. Platin. Der Formel



entsprechen 28.88 pCt. Platin.

Was die Eigenschaften des krystallisierten Cumidins anlangt, so will ich nur noch den von Schaper nicht beobachteten Siedepunkt angeben. Derselbe liegt bei 234—235°.

Die reichlichen Mengen krystallisierten Cumidins, welche mir aus der neuen Quelle zu Gebote standen, sind Veranlassung gewesen, diesen Körper, namentlich was Bildungsweise und Struktur angeht, etwas eingehender zu studieren. Die wichtigsten Derivate desselben: Senfö. Isonitril, Chinon, Phenol, Kohlenwasserstoff u. s. w. sind nach einander dargestellt worden. Diese Versuche, bei denen mich zumal Hr. Dr. Nagai hat freundlichst unterstützen wollen, werden bei einer anderen Gelegenheit ausführlicher mitgeteilt werden. Heute sei nur noch des in der Amidogruppe methylierten Cumidins gedacht.

Die Methylierung erfolgt in gewohnter Weise schon bei der Temperatur des siedenden Wassers. Neben jodwasserstoffsäurem Cumidin entsteht gleichzeitig die monomethylierte, die dimethylierte Base und, obwohl in untergeordneter Menge, das Jodid der Ammoniumbase. Die Trennung erfolgt auf bekanntem Wege mittelst Alkali, in welchem das Jodid der Ammoniumbase unlöslich ist. Das gleichzeitig in Freiheit gesetzte Cumidin, sowie die monomethylierte und dimethylierte Verbindung trennt man durch Behandlung mit Salzsäure, welche die primäre Base in krystallisiertes Salz verwandelt, während die sekundäre und tertiäre in Form leicht löslicher Chlorhydrate in der Mutterlange bleiben. Werden die beiden letzteren von Neuem durch Alkali in Freiheit gesetzt, so kann man durch Abkühlung der Mischung die monomethylierte Verbindung als leicht schmelzbare krystallinische Substanz rein erhalten.

Das monomethylierte Cumidin schmilzt bei 44° und siedet bei 237°. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse eines schwerlöslichen in schönen Nadeln krystallisierenden Platinsalzes festgestellt. Die Formel



verlangt 27.74 pCt. Platin. Gefunden wurden 27.59 pCt. Platin.

Das dimethylierte Cumidin wurde durch Destillation der mit Silberoxyd aus dem Jodide dargestellten Ammoniumbase im reinen Zustande gewonnen. Es ist ein blumenartig riechendes Oel, welches constant bei 222° , also 15° niedriger als die monomethylierte Verbindung, siedet. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Platinsalzes



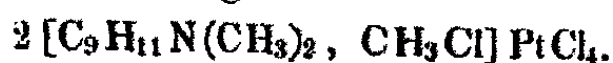
festgestellt. Theorie 26.69 pCt., Versuch 26.59 pCt. Platin.

Das Jodid der Ammoniumbase krystallisirt in starken Prismen. Es hat alle Eigenschaften der Verbindungen dieser Klasse. Der Formel



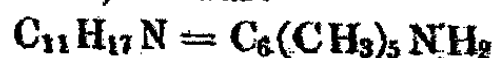
entsprechen 41.64 pCt. Jod; gefunden wurden 41.58 pCt.

Man hat auch noch das dieser Verbindung entsprechende Platinsalz analysirt. Es fällt als schwerlösliches krystallinisches Salz, wenn die mit Silberchlorid behandelte Lösung des Jodids mit Platinchlorid gefällt wird. Zusammensetzung:



	Theorie	Versuch
Platinprocente	25.72	25.73.

Die Methylderivate des Cumidins sind etwas eingehender studirt worden, weil diese Verbindungen, zumal das Jodid der Ammoniumbase beim Erhitzen das letzte Glied der Reihe der methylierten Benzolbasen, das pentamethylierte Anilin, die Base



liefern, die ich schon früher¹⁾ mehrfach flüchtig erwähnt habe.

Es ist mir nunmehr gelungen, etwas gröfsere Mengen dieser merkwürdigen Substanz darzustellen, so dass ich sie eingehender, als dies bisher möglich gewesen ist, zu studiren hoffe.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, den HHrn. Dr. S. Pfaff und Dr. F. Kleinschmidt für die Darstellung grösserer Mengen krystallisirten Cumidins meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte V, 721; VIII, 61 und XIII, 1729.

Referate.

Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

Ueber die spezifische Wärme und die Wärmeabsorption des Jodsilbers und der Legirungen $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot \text{AgJ}$, $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 2\text{AgJ}$, $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 3\text{AgJ}$, $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 4\text{AgJ}$, $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 12\text{AgJ}$, $\text{PbJ}_2 \cdot \text{AgJ}$ von Prof. M. Belloti und Dr. R. Romanese (*Roy. Soc. XXXIV*, 104). Die Verfasser haben die Körper, deren Ausdehnung und Contraction von G. E. Rodwell (*diese Berichte XIV*, 1196) gemessen worden sind, auf ihr thermisches Verhalten untersucht und geben die Werthe für die specifischen Wärmen bei verschiedenen Temperaturen sowie die bei der Strukturänderung von der Gewichtseinheit absorbirten Wärmemengen.

Schertel.

Ueber eine Modifikation des Gesetz des Isomorphismus zum Ausdruck zu bringen von D. Klein (*Compt. rend.* 95, 781). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die von Mitscherlich gegebene Definition, »isomorphe Körper haben eine analoge chemische Zusammensetzung«, nicht ganz richtig sein könne, weil 1) die Mehrzahl der von Scheibler dargestellten metawolframsauren Salze unter einander isomorph seien, trotzdem sie verschiedene Mengen Krystallwasser enthalten, weil ferner 2) Marignac den Isomorphismus der sauren kieselwolframsauren Salze des Baryts und Kalks mit der rhomboëdrischen Kieselwolframsäure nachgewiesen, und endlich 3) eine vom Verfasser dargestellte Borwolframsäure $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 22\text{H}_2\text{O}$ isomorph ist mit der octaëdrischen Kieselwolframsäure $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 29\text{H}_2\text{O}$ und mit dem Natriumborwolframat $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 23\text{H}_2\text{O}$ u. s. w. Ausserdem haben sich gewisse Doppelfluoride als isomorph erwiesen mit manchen Oxyfluoriden. Verfasser schlägt deshalb vor, dem Gesetz des Isomorphismus folgenden Ausdruck zu geben: »Isomorphe Körper haben entweder eine ähnliche chemische Zusammensetzung, oder bestehen der Hauptmasse nach aus einer ihnen sämmtlich gemeinsamen Gruppe von Elementen oder von Atomgruppen identischer chemischer Funktion.«

Pinner.



Ueber die Krystallisation von Doppelsalzen aus übersättigten Lösungen von John M. Thomson und W. Popplewell Bloxam (*Chem. Soc.* 1882, 379—387). In weiterer Verfolgung einer früheren Arbeit (*diese Berichte* XII, 499) liessen die Verfasser auf übersättigte Lösungen von Doppelsalzen die Componenten derselben einzeln als Krystallisationskerne wirken, um zu sehen, ob hierdurch eine Spaltung des Doppelsalzes hervorgerufen werde. Doppelsalze des Quecksilberchlorids, -Bromids, -Jodids mit den entsprechenden Alkalisalzen wurden aus übersättigter Lösung durch das Quecksilbersalz ausgeschieden, während das Alkalisalz sich stets inaktiv verhielt, doch konnte nicht entschieden werden, ob das die Krystallisation verursachende Salz zuerst die Ausscheidung des mit ihm identischen bewirkte. Bei einem Doppelsalz von Quecksilbercyanid mit Chlorammonium erwiesen sich aber beide Componenten als aktiv, die Krystallisation des Doppelsalzes veranlassend. Bei 90° C. gesättigte Lösungen von Kalialaun wurden weder durch Aluminiumsulfat noch durch Kaliumsulfat zur Krystallisation angeregt. Wurden aber kaltgesättigte Lösungen von Aluminium- und Kaliumsulfat bei etwa 15° gemischt, so fand eine beträchtliche Temperatursteigerung statt und zugleich erfolgte eine Fällung von Alaunkrystallen. Aehnlich verhält sich das Salz $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Wurden Alaunlösungen bei 95° C. gesättigt und in Flaschen, welche mit Baumwolle verschlossen waren, abkühlen gelassen, so beobachtete man, sobald die Lösung etwa Zimmertemperatur angenommen hatte, das Auftreten undurchsichtiger Krystalle, ohne dass gleichzeitig Wärmeströmungen entstanden, welche für die rasche Krystallisation aus übersättigten Lösungen charakteristisch sind. Nach etwa vier Stunden erschien der ganze Flascheninhalt bis auf eine dünne Bodenschicht fest geworden und kalt. Wurde nun mit einem Glasstabe umgerührt, so trat starke Wärmeentbindung und anscheinend auch eine Volumverminderung der ausgeschiedenen Masse ein. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle waren sehr klein und zu baumartigen Aggregaten, wie Salmiak, verwachsen. — Das von Lefort beschriebene Salz: $\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 + \text{H}_2\text{O}$ wird durch beide Componenten aus übersättigten Lösungen zum Ausscheiden gebracht; bei Anwendung von Zinksulfat besitzen die Krystalle zuerst die Form langer Nadeln wie Zinkvitriol; wenn die Krystallisation nahezu vollendet ist, so nehmen sie nach und nach die für das Doppelsalz charakteristische Gestalt abgestumpfter Nadeln an. — Auf übersättigte Lösungen von weinsaurem Kalinatron $\text{KaNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wirkt nur Natriumtartrat aktiv, nicht das Kaliumsalz. Die ausgeschiedene Masse zeigt die Formen des Natriumsalzes, aber die Zusammensetzung des Doppelsalzes; wird sie von der Mutterlauge getrennt und mit einem Glasstabe angerührt, so nimmt sie unter Wärmeentbindung die Krystallform des Doppelsalzes an. Das Kalium-Natriumcitrat zeigte das gleiche Verhalten,

während bei dem Magnesium-Natriumcitrat beide Bestandtheile sich inaktiv erwiesen.

Schertel.

Ueber den kritischen Punkt gemischter Gase von Gerrard Ansdell (*Roy. Soc. XXXIV*, 113—119). Die Untersuchung hatte den Zweck, das Verhalten zweier Gase in verschiedenen Mischungsverhältnissen in Bezug auf die Lage des kritischen Punktes zu prüfen. Verfasser wählte sieben Mischungen von reiner Kohlensäure und Salzsäure mit 17.18—82.14 pCt. CO_2 und ermittelte für dieselben die Aenderung der Spannungen zwischen 0° und dem kritischen Punkte. Die Ergebnisse werden graphisch dargestellt. Pawlewski hat nach seinen Versuchen mit Mischungen isomerer Aether und Alkohole eine Formel abgeleitet, nach welcher die Aenderung der kritischen Punkte direkt proportional der Aenderung des Mischungsverhältnisses erfolgt, und wollte die Gültigkeit dieser Formel auch auf Verbindungen ausdehnen, welche bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind. Nach den Versuchen des Verfassers liegen aber die kritischen Punkte auf einer regelmässigen Kurve und zwar niedriger, als dieselben nach Pawlewski zu liegen kämen.

Schertel.

Untersuchungen über Schmelzpunkte von Edmund J. Miffs (*Philos. Mag.* 14, 1—29). Verfasser giebt den vollständigen Zahlenbericht seiner in diesen Berichten XV. 1182 bereits besprochenen Arbeit.

Schertel.

Ueber Siliciumsulfide von Paul Sabatier (*Bull. soc. chim.* 38, 153—154). Lässt man trocknen, reinen Schwefelwasserstoff über stark rothglühendes, krystallisirtes Silicium streichen, so verschwindet letzteres unter lebhafter Reaktion und an den kälteren Theilen des Rohres setzt sich ein bräunlicher Ring ab, in dessen Mitte sich farblose Nadeln von SiS_2 befinden. Jenseits des Ringes lagert sich ein lockeres, orangegelbes Pulver ab: dies und die braune Substanz scheint mit den von Colson (diese Berichte XV, 1750) erhaltenen Körpern identisch. Die braune Substanz enthält 59.1—50 pCt. S und entwickelt mit Wasser Schwefelwasserstoff, dabei hinterbleibt ein brauner, in Ammoniak oder Kali unter Wasserstoffentwicklung löslicher Körper: sie scheint daher ein Gemisch von SiS_2 mit amorphem Silicium oder mit einem Subsulfid zu sein. Neben dem Ring findet man einen Beschlag von krystallisirtem Silicium; dies scheint aus einem bei starker Hitze entstehenden, flüchtigen Subsulfid, welches bei niedrigerer Temperatur zerfällt, entstanden zu sein. — Die gelbe Materie enthielt 65 pCt. S (berechnet für SiS_2 : 69.5 pCt., für SiS : 53 pCt); sie besteht gewiss grossentheils aus gewöhnlichem Sulfid. Da sie jedoch mit Wasser mehr Wärme als jenes Sulfid entwickelt, enthält sie vielleicht eine gewisse Menge Subsulfid von geringerer Bildungs- und grösserer Lösungswärme, welches durch plötzliche Abkühlung der Zersetzung entzogen und nach der Formel Si_3S_4 zusammengesetzt zu sein scheint.

Gabriel.

Studien über das Silberoxydul von W. Pillitz (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 496). Im Anschluss an seine frühere Arbeit (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 27) hat der Verfasser noch das sogenannte Silberoxydul untersucht, welches sich bei Einwirkung von neutralem Silbernitrat auf eine Lösung von Antimonchlorid in Natronlauge bildet, und gefunden, dass dasselbe ein Gemenge von saurem pyrantimonsaurem Natrium, Antimon, Silber und Chlorsilber ist. — Ebenso ist der schwarze Niederschlag, welcher entsteht, wenn man eine alkalische Lösung von Zinnoxidul oder von Zinnchlorür mit neutraler Silbernitratlösung füllt, kein Silberoxydul, sondern ein Gemenge von Silber und wasserhaltiger Zinnsäure.

Wüll.

Ueber Ferrihydrate von D. Tommasi (*Bull. soc. chim.* 38, 152—153). Es giebt zwei isomere Reihen von Eisenhydraten: (α) rothe und (β) gelbe. α $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 (?) \text{H}_2\text{O}$ entsteht aus Eisenoxysalz und fixem Alkali oder Ammoniak, die β -Verbindung durch Oxydation von Eisenoxydul resp. Oxydoxydulhydrat und Eisencarbonat. Die β -Verbindung beginnt gegen 70° Wasser zu entlassen, dieselbe Erscheinung zeigt sich an α resp. β $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gegen 50° resp. 105° und an α resp. β $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gegen 92° resp. 150° . Für das braune α Fe_2O_3 ist $d = 5.11$, für das rothgelbe β Fe_2O_3 $d = 3.95$. Die Hydrate der α -Reihe erglühen bei der Calcination, die der β -Reihe nicht; erstere lösen sich leicht, letztere schwer in Säuren; durch Eisenchlorür werden jene reichlich gelöst und dann durch Natriumsulfat oder Schwefelsäure wieder abgeschieden, während diese durch Eisenchlorür nicht gelöst werden (Trennungsmittel der beiden Modifikationen). Mit Wasser gekocht werden die α -Hydrate wasserfrei, während die β -Hydrate nur 2 Moleküle H_2O , das dritte nicht einmal in siedender Chlorkalzinmlösung verlieren.

Gabriel.

Ueber den nascirenden Wasserstoff von D. Tommasi (*Bull. soc. chim.* 38, 148—152). Das Studium der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Chlor-, Brom- und Jodsilber, chlorige Säure, Chlorate, Kaliumperchlorat. Eisenchlorür, Nitrate und Chloral führt den Verfasser zu dem Schluss, dass man nascirenden Wasserstoff nicht als Wasserstoff in allotropem Zustand, sondern als gewöhnlichen Wasserstoff anzusehen hat, welcher von der bei seiner Abscheidung entwickelten Wärme ($= \alpha$) begleitet ist. Deshalb lassen sich die durch nascirenden Wasserstoff erzielbaren Reduktionen auch durch gewöhnlichen Wasserstoff bei höherer Temperatur bewirken. Der Werth für α ist verschieden je nach der Zersetzung, bei welcher Wasserstoff auftritt, und daraus erklärt sich die verschiedene Wirksamkeit des aus verschiedenen Reaktionen stammenden Wasserstoffs. So ist z. B. für die Reaktion zwischen $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Mg} + aq$ $\alpha = 112$ Cal., während für $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cd} + aq$ $\alpha = 23.8$ Cal. beträgt. (Vgl. diese Berichte XV, 1334.)

Gabriel.

Eigenschaften des reinen Aluminiummetalles von J. W. Mallet (*Chem. News* 46, 178). Das für die Atomgewichtsbestimmungen mit besonderer Sorgfalt dargestellte reine Aluminium wurde vom Verfasser zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Metalles benutzt. Die Farbe des reinen Aluminiums ist auf frischer Schnittfläche beinahe zinnweiss, ohne Stich ins Blaue; es ist weicher als das im Handel vorkommende, auf dem Bruche anscheinend von sehr feinem Korne mit etwas Neigung zu faseriger, seidenähnlicher Struktur. Das spezifische Gewicht bei 4° C. gegen Wasser von gleicher Temperatur ist 2.583; somit das Atomvolum 10.45. Die spezifische Wärme wurde mittelst des Eis calorimeters von Bunsen im Mittel bei den Temperaturen zwischen 0—100° C. = 0.2253 gefunden. Das Produkt dieser Zahl in das Atomgewicht 27.02 ergibt 6.09 als Atomwärme.

Schertel.

Die Hydrate des Beryll oxydes von J. M. van Bemmelen (*J. pr. Ch.* 2, 26, 227—246). Die Ergebnisse einer früheren Untersuchung über die chemische Zusammensetzung einiger Oxydhydrate (diese Berichte XIII, 1467) hatten zu der Betrachtung geleitet, dass die aus Lösungen colloidal abgeschiedenen Hydrate noch in keinen dauernden Gleichgewichtszustand gekommen und fast nie homogen sind, unter Umständen aber in einen solchen Zustand übergeführt werden können, in welchem sie dann chemische Verbindungen repräsentiren, welche innerhalb weiter auseinander liegender Temperaturgrenzen beständig sind. Zur weiteren Verfolgung dieser Vorgänge geeignet ist das Beryll oxydhydrat erschienen. Verfasser unterscheidet zwei Hydrate: 1) Das gelatinöse (β -Hydrat), welches er aus reinem schwefelsaurem Beryll oxyd mit Ammoniak gefällt und in einem besonderem Apparat unter Ausschluss der Luft mit kaltem Wasser gewaschen und in einem kohlenstofffreien Luftströme getrocknet hat. Das fein zerriebene Pulver hatte die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 1.61 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.025 \text{CO}_2$; das an der Luft ausgewaschene und bei Zimmertemperatur getrocknete Hydrat war: $\text{BeO} \cdot 2.63 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.05 \text{CO}_2$. 2) Körniges Hydrat (α -Hydrat). Das mit Schwefelsäure gelöste β -Hydrat wurde mit Kalilauge gefällt und im Ueberschuss derselben gelöst, mit vielem Wasser verdünnt und gekocht. Das körnig abgeschiedene Hydrat, unter Luftabschluss mit heissem Wasser gewaschen, ist frei von Kohlensäure und hat die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, welche bis 200° constant bleibt. Bei dieser Temperatur beginnt Dissociation, welche bei 215° C. das Maximum erreicht. Nach zwei Stunden hält das Oxyd nur noch etwa die Hälfte Wasser, nach 10 Stunden bleibt $\text{BeO} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ zurück, das letzte $\frac{1}{10}$ Molekül wird erst bei starker Glühhitze angetrieben. — Das körnige Hydrat nimmt in dem mit Wasserdampf gesättigten Raume $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ auf und verliert dasselbe in der Zimmerluft. Hat es bei 220° $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ verloren, so ist es dauernd

verändert; es nimmt zwar noch 1 Molekül H_2O auf, hält es aber nur schwach gebunden und verliert es wieder bis auf 0.3. Ist es bis auf 280° erhitzt worden, so enthält es nur noch 0.13 H_2O und verliert ein im feuchten Raume aufgenommenes Molekül Wasser in trockener Luft wieder bis auf 0.18. War es starker Glühhitze ausgesetzt, so hat es die Fähigkeit zur Wasseraufnahme verloren, und löst sich nur noch in kochender Schwefelsäure. — Das gelatinöse oder (ρ)-Hydrat bildet ein feines Pulver, welches bei gewöhnlicher Temperatur aus feuchter Luft viel Wasser aufnimmt, selbst dann, wenn es zuvor auf 100° erhitzt war. Der Wasserverlust beim Erwärmen erfolgt allmählich und stetig; zwischen 150 — 180°C . wird es zu $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und nimmt, auf 215° erhitzt, dasselbe Verhalten an wie (α)-Hydrat. Beim Schütteln mit Salzlösungen entzieht es diesen Salze; das (α)-Hydrat vermag solches nicht. Zum Vergleiche wurden Versuche mit Magnesiumoxydhydrat angestellt und in Uebereinstimmung mit den Angaben von H. Rose und Ditté ermittelt, dass dieses innerhalb weiterer Temperaturgrenzen als das α -Berylloxydhydrat, nämlich bis über 350°C . die constante Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitze und unter 350° nicht molekular verändert werde. Das körnige Berylloxydhydrat steht sonach dem Magnesiumoxydhydrat, das gelatinöse den Hydraten der Sesquioxyde näher, welche, wie Berthelot für das Eisenoxydhydrat nachgewiesen, vom Momente ihrer Ausfällung sich fortwährend ändern und in keinem Stadium eine durch einfache Formel zu bezeichnende Zusammensetzung haben. Verfasser glaubt, dass das gelatinöse Hydrat schon bei seiner Entstehung ein Gemenge verschiedener Hydrate sei, deren jedes besonderer Temperatur und Zeit bedürfe, um in dasselbe niederere Hydrat überzugehen. Beobachtungen am Thonerdehydrat scheinen dieses zu bestätigen. Durch Füllen einer Chloraluminiumlösung mit Ammoniak erhielt er nämlich Hydrate, welche, je nachdem der frisch gefällte Niederschlag entweder 24 Stunden gekocht, oder mit kaltem Wasser gewaschen oder die Fällung aus sehr verdünnter Lösung geschehen war, folgende Zusammensetzungen zeigten: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.6 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.6 \text{H}_2\text{O}$ und nach halbjährigem Stehen unter Wasser $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; dieses Hydrat blieb auch bei Temperaturen bis 100° und darüber constant.

Schertel.

Verfahren der Gewinnung der Metalle aus Erzen jeder Art durch Elektrolyse von Blas und Miest (*Chem. News* 46, 121—122). Verfasser nehmen die Schwefelmetalle, derb oder gepresst, als Anoden und elektrolysiren aus Lösungen des gleichen Metalles. Schwefel und Gangart bleiben an der Anode zurück. Eisen wird hierbei in basisches Salz verwandelt. Arsen und Antimon sollen als Oxyde an der Anode zurückbleiben. Enthält das Erz ein Gemenge von Sulfiden, so müssen die zusammen ausgeschiedenen Metalle einer besonderen Trennungsarbeit unterworfen werden.

Schertel.

Ueber Elektrolyse der Salzsäure von D. Tommasi (*Compt. rend.* 95, 689). Bei der Elektrolyse von Salzsäure unter Anwendung von Platinelektroden findet nur, wenn concentrirte Säure elektrolysiert wird, ein Angriff der positiven Elektrode durch nascirendes Chlor statt. Da nun die Wärmebindung bei der Zersetzung von 2 Molekülen gelöster Salzsäure 78.6 Cal. beträgt, so wird, da die (übrigens unbekannte) Bildungswärme von Platinchlorür davon abgezogen werden muss, eine elektrolytische Zerlegung concentrirter Salzsäure bereits erfolgen, wenn die durch die elektromotorische Kraft erzeugte Wärmeentwicklung etwas kleiner als 78.6 Cal. ist. In der That findet eine ziemlich lebhafte Zersetzung concentrirter Säure bei Anwendung von einem Daniell'schen Element ($E = 49$ Cal.) und einem Zinkcadmiumelement ($E = 16.6$ Cal.), eine sehr lebhafte bei Anwendung von 2 Daniell'schen Elementen statt. In letzterem Falle beobachtet man anfangs, ebenso wie im ersten Falle, an der positiven Elektrode durchaus keine Gasentwicklung, aber nach etwa einer Stunde schon zeigen sich einige Bläschen von Sauerstoffverbindungen des Chlors, die sich im Laufe der Zeit etwas vermehren. In der Lösung befindet sich Chlorplatin.

Verwendet man verdünnte Salzsäure (1 concentrirte Säure : $20H_2O$), so beobachtet man ebenfalls nur an der negativen Elektrode Gasentwicklung (H), an der positiven Elektrode färbt sich die Flüssigkeit allmählich gelb, besitzt stark bleichende Kraft, enthält aber kaum mehr als Spuren freien Chlors, sondern lediglich Sauerstoffverbindungen desselben. Denn füllt man die Salzsäure mit Silbernitrat vollständig aus und behandelt das Filtrat mit Zink und Schwefelsäure, so erzeugt in der reducirten Lösung Silbernitrat wieder einen Niederschlag. Hr. Tommasi hält die bleichende Substanz für unterchlorige Säure und scheint anzunehmen, dass bei Anwendung concentrirter Salzsäure das freie Chlor, welches mit Platin sich verbindet, seine Entstehung der Zersetzung der unterchlorigen Säure verdankt.

Pinner.

Ueber den Ursprung und die Bildung des Diamantes in der Natur von A. B. Griffiths (*Chem. News* 46, 105). Ausgehend von der niemals bewiesenen, vielmehr durch das Vorkommen der afrikanischen Diamanten widerlegten Annahme, dass Diamanten nur in sedimentären Gesteinen vorkommen, glaubt der Verfasser den Ursprung und die Bildung des krystallisirten Kohlenstoffes durch Einwirkung überhitzten Wassers auf die organischen Reste der Ablagerungen erklären zu können.

Schertel.

Bereitung von eisenfreiem Aluminiumsulfat aus Bauxit von Constantin Fahlberg (*Bull. soc. chim.* 88, 154—156). Bleisuperoxyd (aus einem wässrigen Brei von 200 Theilen Bleioxyd mit

100 Theilen Kochsalz durch Aufkochen mit klarer Chlorkalklösung bis zur Braufärbung bereitet) wird mit einer kalt gehaltenen Lösung des thonerdehaltigen Minerals, welche das Eisen als Oxyd erhalten muss, verrührt (20 Theile Superoxyd auf 1 Theil Eisen). Die Lösung darf, wenn über 10 pCt. Eisen vorhanden, nicht zu concentrirt sein; ist der Eisengehalt geringer, so kann sie 25° B zeigen. Aus der das gesammte Eisen enthaltenden Fällung wird das Superoxyd mit Salpetersäure regenerirt (vgl. Conrad Semper und Const. Fahlberg, diese Berichte XV, 2279).

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Wasser auf Blei von A. Allen (*Chem. News* 46, 145). Gegenüber der Meinung, dass Blei durch einen geringen Gehalt des Wassers an Schwefelsäure resistenter gegen die Einwirkung des Wassers wird (*Chem. News* 46, 88), macht der Verfasser geltend, dass Bleisulfat mehr als doppelt so löslich ist, als Bleicarbonat, welches letzteres sich bei der Einwirkung von Brunnen- oder Leitungswasser auf die Bleiröhren zu bilden pflegt. Wasser, dem Spuren von Schwefelsäure zugesetzt waren, löste mehr Blei, als Wasser von neutraler oder nur äusserst schwach saurer Reaktion. Uebrigens hat man in dem mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser kaum freie Schwefelsäure, sondern eher durch Zersetzung der Chloride freie Salzsäure anzunehmen.

Schotten.

Reaktionen beim mexikanischen Amalgamirverfahren von Prof. Huntington (*Chem. News* 46, 177). Diese auf Prof. Percy's Antrieb durchgeführte Untersuchung des zuletzt von Rammelsberg ausführlich bearbeiteten Processes hat noch einige Vorgänge aufgedeckt. Die Schwierigkeit, Zinkblende haltende Erze zu amalgamiren, ist durch die Umsetzung der Blende mit Kupferchlorid zu Chlorzink und Schwefelkupfer bedingt. — Nach Malaguti und Durocher wirkt Kupferchlorid auf Schwefelsilber unter Bildung von Chlorsilber und Abscheidung von Schwefel ein. Nach Rammelsberg ist der Vorgang einfach: $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuCl}_2 = 2\text{AgCl} + \text{CuS}$. Huntington, dieses bestätigend, hat jedoch noch eine gleichzeitige secundäre Wirkung des Kupferchlorids auf das entstandene Schwefelkupfer beobachtet, nach der Gleichung $\text{CuS} + \text{CuCl}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{S}$. Diese secundäre Reaktion wird durch die Fähigkeit der Lösung, Kupferchlorür aufzunehmen, beschränkt. Wurde Schwefelsilber mit einer starken Lösung von Kupferchlorid in geschlossenem Gefässe erhitzt, so entstanden beträchtliche Mengen Kupferchlorür und freier Schwefel. Bei länger fortgesetztem Erhitzen verschwand der letztere völlig und Schwefelsäure trat auf. Schwefelkupfer liefert unter gleichen Umständen mit Kupferchlorid: Kupfersulfat und Kupferchlorür. Schwefel im geschlossenen Rohre mit Wasser hoch erhitzt giebt nach dem Verfasser Schwefelwasserstoff und freien Sauerstoff, welcher das vorhandene Schwefel-

kupfer zu Kupfersulfat oxydirt. — Schwefelsilber und Kupferchlorür setzen sich um zu Chlorsilber und Halbschwefelkupfer. Behandelt man dieses Gemenge mit Ammoniak, so greifen nach dem Verfasser folgende zwei Reaktionen Platz: $2 \text{AgCl} + \text{Cu}_2\text{S} + \text{NH}_3 = \text{Ag}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ und $2 \text{AgCl} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3 = \text{Ag}_2 + 2 \text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_3$; ein in der Hauptsache mit dem Rammelsberg's übereinstimmendes Ergebniss.

Schertel.

Ueber die Reduktion der Nitate in der Ackerkrume von Dehérain und Maquenne (*Compt. rend.* 95, 691 und 732). Verfasser haben gefunden, dass die Reduktion der Nitate in der Ackerkrume nur bei solchem Boden stattfindet, welcher sehr reich an organischen Substanzen ist und erst dann, wenn die im Boden vorhandenen Gase ihres Sauerstoffs völlig beraubt sind. Bei der Reduktion entstehen neben Stickstoff auch beträchtliche Mengen von Stickoxydul. Die Reduktion selbst ist ein Gährungsprocess, der durch Erhitzen der Erde auf 100—120° völlig gehemmt, dann aber durch Hinzufügen einer sehr geringen Menge frischer Erde wieder eingeleitet werden kann und ebenso durch Hinzufügen einer kleinen Menge Chloroform verhindert wird. Die Versuche selbst wurden mit Gartenerde in geschlossenen Röhren ausgeführt.

Pinner.

Ueber die Trennung des Galliums hat Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 95, 703) seine Mittheilungen fortgesetzt. Er bespricht in vorliegender Abhandlung die Trennung des Galliums vom Zinn und Antimon, die am bequemsten durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung bewirkt wird.

Pinner.

Ueber Thoriummetall und über das Aequivalent des Thoriums von L. F. Nilson (*Compt. rend.* 95, 727 und 729) hat Verfasser in diesen Berichten XV, 2537 Ausführliches mitgetheilt.

Pinner.

Untersuchungen über den Thorit von Arendal von L. F. Nilson (*Compt. rend.* 95, 784) sind gleichfalls vom Verfasser ausführlich in diesen Berichten XV, 2519 mitgetheilt.

Pinner.

Organische Chemie.

Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine von Carl Langer (*Ann.* 215, 103—124) hat Verfasser bereits ausführlich berichtet (*diese Berichte* XV, 1061 und 1328).

Pinner.

Beiträge zur Kenntniss der Fluoresceinreaktion von Edmund Knecht (*Ann.* 215, 83—103) sind im Wesentlichen vom Verfasser (*diese Berichte* XV, 289, 1068, 1375) bereits mitgetheilt worden.

Pinner.

Berichtigende Erklärung von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* N. F. 26, 144). Mit Rücksicht auf die Mittheilung von A. Klepl: Ueber eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure (*diese Berichte* XV, 2250), ist Kolbe, in dessen Laboratorium die genannte Arbeit ausgeführt wurde, nicht eben artig, weil anonym darauf aufmerksam gemacht worden, dass schon L. Barth (*Wiener Acad. Ber.* 58, II, 16) die krystallisirte Verbindung des Phenols mit Kohlensäure durch Zusammenbringen beider in einem Natherer'schen, flüssige Kohlensäure enthaltenden Apparate dargestellt hat. Schotten.

Beziehungen zwischen Dibromacryl- und Tribrompropionsäuren von Henry B. Hill und Clement W. Andrews (*Americ. chem. Journ.* 4, 176—183). Der erste Theil der Arbeit, welcher die Reindarstellung von Dibromacrylsäure (85—86°) aus Tribrompropionsäure (92°) behandelt, ist bereits (*diese Berichte* XIV, 1676) abgedruckt. Weiterhin wird gezeigt, dass reine Dibromacrylsäure (85.5—86°) Bromwasserstoffsäure aufnehmend, in eine Tribrompropionsäure übergeht, welche aus Schwefelkohlenstoff und Ligroin umkrystallisirt, bei 118° schmilzt und sich sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol löst. Sie bildet rectanguläre Platten; ihre Salze (Silber, Baryum, Calcium) zersetzen sich beim Erwärmen der wässerigen Lösungen unter Abgabe von Bromwasserstoff; das Kalksalz enthält 2 Moleküle Wasser. Das Baryumsalz zerfällt schon in der Kälte, indem neben Bromwasserstoff die bei 85.5—86° schmelzende Dibromacrylsäure entsteht. Gabriel.

Krystallform der α -Dichloracrylsäure von W. H. Melville (*Americ. chem. Journ.* 4, 174—176; vgl. *diese Berichte* XII, 655). Die Substanz wurde aus warmem Chloroform in wohlausgebildeten Krystallen erhalten, die sich indess sehr bald trübten. Die Messung ergab: monoklinisches System; 100, 001, 110, 111. Klinodiagonale: Orthodiagonale: Verticalaxe = 1.1865 : 1 : 0.3637; Winkel der Axen XZ = 87° 32'. Gabriel.

Dibromacrylsäure von Henry B. Hill (*Americ. chem. Journ.* 4, 169—174). Die Arbeit handelt von der Reinigung der aus Mucobromsäure erhältlichen Dibromacrylsäure und von deren Salzen (*diese Berichte* XIV, 1677—1679). Durch langandauernde (15 Tage) Einwirkung von Barytwasser auf Dibromacrylsäure konnte keine reine Brompropionsäure, sondern nur das bereits früher (*diese Berichte* XI, 1676) beschriebene, bei 103° schmelzende Gemisch von Brompropion- und Dibromacrylsäure ($C_6H_5Br_3O_4$) erhalten werden. Gabriel.

Ueber die Condensationsprodukte aus Phenolen und Essigsäure und über eine einfache Darstellungsmethode der Säureäther der Phenole von F. Rasinski (*Journ. pr. Chem.* N. F. 26, 53). Zur Darstellung von Phenacetin, $C_{16}H_{19}O_2$, werden 10 g Phenol, 20 g Essigsäureanhydrid und 20 g Chlorzink 20—30 Minuten am Rück-

Russkühler zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgewaschen und mit 5procentiger Salzsäure digerirt. Beim Neutralisiren der nach längerem Stehen filtrirten salzsauren Lösung mit Ammoniak fällt das Phenacetein in rothen Flocken aus. Es ist unlöslich in Wasser und Benzol; löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in Alkalien. Die saure Lösung ist gelb, die alkalische himbeerroth; doch ist die Farbe sehr unbeständig. Aus Orcin, Eisessig und Chlorzink wird ein Produkt erhalten, welches zwei neue Körper enthält. Der eine krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol aus und scheint ein Homologes des Acetfluoresceins (*diese Berichte XIV, 1566*) zu sein. Das in den alkoholischen Mutterlaugen bleibende Orcacetein, $C_{18}H_{16}O_4$, wird gereinigt, indem der Abdampfrückstand mit einem Gemisch von Aether und Essigäther extrahirt, die filtrirte Lösung verdampft und der Rückstand mit Ammoniak gewaschen wird. In Kalilauge gelöst und mit Salzsäure ausgefällt erscheint das Orcacetein als gelbes, amorphes Pulver. Ein Acetylderivat desselben konnte nicht erhalten werden; dagegen liefert das Resacetein ein gut krystallisirtes, bei 229° schmelzendes Triacetylderivat. Das Homologe des Resacetophenons (*diese Berichte XIV, 1566*), welches letzteres zunächst bei der Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf Resorcin entsteht, bildet sich aus dem Orcin, wenn als wasserentziehendes Mittel statt des Chlorzinks Phosphoroxychlorid angewendet wird. 9 g trockenes Orcin werden in 13.5 g heissem Eisessig gelöst und der Lösung in kleinen Portionen 18 g Phosphoroxychlorid zugesetzt. Nach beendigter Reaktion wird die Schmelze in Wasser gegossen und das sich abscheidende Oel mit Alkali ausgekocht, wobei es unter Zersetzung in Lösung geht. Aus der filtrirten Lösung scheidet Salzsäure das Orcacetophenon, $C_9H_{10}O_3$, in seideglänzenden Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Benzol constant bei 146° schmelzen. Wie schon Nencki (*diese Berichte XV, 1579*) mitgetheilt hat, lassen sich mittelst Phosphoroxychlorid leicht Säureäther von Phenolen darstellen. Das zuerst von Nalin und später von Döbner (*diese Berichte II, 519*) untersuchte Phenylbenzoat bildet sich mit einer Ausbeute von über 50 pCt., wenn 11 g Benzoësäure mit 10 g Phenol zusammengeschmolzen und unter allmählichem Zusatz von Phosphoroxychlorid einige Minuten erwärmt werden, bis die Salzsäureentwicklung nachlässt. Nach dem Auswaschen der Schmelze mit verdünntem Alkali wird der Phenyläther aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. In derselben Weise wurden der Diphenyläther der Bernsteinsäure, der Resorcindibenzoäther und der Orcindibenzoäther dargestellt.

Schotten.

Ueber Resocyanin und die Einwirkung von Acetessigäther auf die Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel von M. Wittenberg (*Journ. pr. Chem.* 26, 66). Wird eine Lösung von

3 Theilen Pyrogallol in 2 Theilen Acetessigäther gelinde erwärmt und mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt, so färbt sich das Gemisch gelbroth und geräth in lebhaftes Schäumen. Die nach wenigen Minuten erstarrte Masse wird mittels Wasser von nicht angegriffenem Pyrogallol befreit und aus verdünntem Alkohol und heissem Wasser umkrystallisirt. So resultiren farblose rhombische Säulen und Blättchen von der Formel $C_{15}H_{12}O_6 + 1\frac{1}{2} aq.$ Der neue Körper erhält den Namen Allylendigallein, da angenommen wird, dass ein als Spaltungsprodukt des Acetessigäthers, resp. des daraus entstehenden Acetons auftretendes Allylen sich mit 2 Molekülen Pyrogallol unter Austritt von 4 Hydroxylwasserstoffen verbindet. Zwei Hydroxylwasserstoffe enthält das Allylendigallein noch, da es ein gut krystallisirtes, bei 176° schmelzendes Diacetylderivat liefert. Das Allylendigallein ist unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, in Benzol und Aether. Die gelbrothen Lösungen in Alkali werden an der Luft dunkel. Der Schmelzpunkt liegt bei 235° . Analog dem Digallein entsteht offenbar auch das früher (*diese Berichte* XV, 364) beschriebene Resocyanin, welches man als Allylentrioresorcin bezeichnen könnte. Von diesem Körper ist nachzutragen, dass er beim Schmelzen mit Kalihydrat ausser Kohlensäure nur Resorcin liefert. — Aus Orcin, Acetessigäther und Schwefelsäure lassen sich nadelförmige Krystalle (Schmelzpunkt 249°) gewinnen, deren Analysenwerthe sowohl der Formel $C_{17}H_{16}O_3$ als $C_{31}H_{30}O_9$ genügen. Acetyl- und Bromderivat lassen die Frage gleichfalls unbeantwortet. Auch die Constitution eines aus α -Naphthol erhaltenen Körpers ist noch unaufgeklärt. Pyrogallol, Aceton und Phosphoroxychlorid wirken aufeinander unter Bildung eines krystallisirten Körpers, für welchen die Formel $C_9H_{10}O_3$ in Anspruch genommen wird, obwohl die Wasserstoffbestimmungen durchgängig zu hoch ausgefallen sind. Das Gallacetonein (Schmelzpunkt 250°) bildet ein Monoacetylderivat; es enthält mithin noch einen Hydroxylwasserstoff.

Schotten.

Einwirkung des Kaliumcarbonats auf Benzyl- und Benzalchlorid von J. Meunier (*Bull. soc. chim.* 38, 159—160). Eine Mischung von Kaliumcarbonat und Benzylchlorid in molecularen Verhältnissen wurde mit 8—10 Theilen Wasser mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt; die obenauf schwimmende Schicht gab fractionirt Benzylalkohol (Siedepunkt $200-205^{\circ}$). Aus Benzalchlorid entsteht unter denselben Bedingungen Benzaldehyd, und zwar erhält man $\frac{2}{3}$ der theoretischen Ausbeute neben sehr geringen Mengen von Benzoesäure.

Gabriel.

Zur Enthalogenisirung des Benzotrichlorids von G. Anerbach (*Chemik.-Ztg.* 1882, 709). Wird Benzotrichlorid mit dem doppelten Gewicht trocknen Natriumacetates mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann destillirt, so geht Essigsäureanhydrid über;

die hinterbliebene Salzmasse giebt an kaltes Wasser Natriumbenzolat ab und löst sich darnach fast ganz in Aether. Der nach Verdunsten des filtrirten Aetherextractes verbleibende, blütrig krystallinische Rückstand schmilzt, aus siedendem Alkohol krystallisirt, constant bei $59-60^{\circ}$, ist wenig in Wasser, leicht in Aether löslich, lässt sich zwischen den Fingern kneten und riecht wachshühlich; er war nicht völlig chlorfrei (0.5 pCt. Cl) zu erhalten und scheint Tolan zu sein (vgl. Hanhart *diese Berichte* XV. 898). Daneben bildet sich eine bei $102-122^{\circ}$ schmelzende Substanz.

Gabriel.

Ueber Indophenol und Violet solide des Hrn. H. Köchlin, von A. Pabst (*Bull. soc. chim.* 38, 160—162). Indophenol, aus einem Gemisch von Natrium- α -naphtol und Amidodimethylanilin durch Oxydation mit Kaliumbichromat oder Natriumhypochlorit bereitet, ist unlöslich in Wasser und kann wie Indigo reducirt in der Küpe sehr gut zum Wollfärben dienen. Auch auf Baumwolle lässt es sich im reducirten Zustande fixiren: als Beize dient Zinnchlorür. Die Mengenverhältnisse sind: Indophenol 100 g. Essigsäure $\frac{1}{2}$ L., Zinnacetat von 20° B. $\frac{1}{2}$ L. Gummi 400 g. Man löst durch Erwärmen und fügt nach dem Abkühlen 100 g. Aluminiumacetat, um lebhaftere Farbe zu erzielen, hinzu. Nach dem Drucken wird 1—2 Stunden gedämpft, 2 Minuten durch ein Bad von 10 g. Kaliumbichromat im Liter gezogen, gewaschen und geseift. Die Farbe ist beständiger als Indigo gegen Licht und Seife, wird aber von concentrirten Mineralsäuren zerstört. — Aus Resorein und Orein (statt Naphtol) erhält man pflaumenblaue Nuancen. — Köchlin's Galloeyanin oder Violet solide wird aus Nitrosodimethylanilin und Tannin (Gallussäure, Katechin) gewonnen. Es existirt in verschiedenen blauen Nuancen je nach dem Ausgangsmaterial, bildet schöne Salze (das Anilinsalz stellt kleine, grüne Krystalle dar), ist beständig gegen Reagentien und Licht. Als Beize auf Baumwolle dient Chromoxyd. Recept: Violett (Teig) $\frac{1}{4}$ L., Gummilösung $\frac{3}{4}$ L., Essigsäure $\frac{1}{10}$ L., Chromacetat $\frac{1}{10}$ L.; dämpfen, seifen. — Die Beizung der Strähnen geschieht durch abwechselndes Eintauchen in Chromnitrat und Soda. Der Farbstoff aus Gallussäure (oder Tannin) löst sich mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure, färbt Thonerde- und Eisenbeizen, ist aber nicht seifenbeständig. Dagegen verträgt der Katechufarbstoff die Seife und giebt mit Schwefelsäure eine grünlichblaue Lösung.

Gabriel.

Ueber die Oxydation von Substitutionsprodukten aromatischer Kohlenwasserstoffe. XII. Schutz einer Gruppe, welche 2 Kohlenstoffatome enthält, von Ira Remsen und W. A. Noyes (*Americ. chem. Journ.* 4, 197—205). Ira Remsen hat früher gezeigt, dass durch ein in der Orthostellung befindliches, negatives Atom (oder Atomgruppe) die Methylgruppe vor der Oxydation mit Chromsäure

geschützt wird. Verfasser suchen zu ermitteln, ob unter nämlichen Bedingungen eine Aethylgruppe intakt bleibt. Sie bereiteten zu dem Ende zunächst *p*-Diäthylbenzol nach Aschenbrandt (*diese Berichte* XII, 1303) aus Dibrombenzol und Jod — besser Bromäthyl n. s. w. Es wurden 30 statt 170 g des bei 183° siedenden Kohlenwasserstoffs gewonnen. Die daraus erhaltliche Sulfonsäure bildet ein mit 4 Molekülen Wasser krystallisirendes Baryumsalz (goldglänzende Blättchen), welches bei 140° entwässert, zu 5.1 pCt. von 23° warmem Wasser aufgenommen wird. Das *p*-Diäthylsulfamid, in der üblichen Weise bereitet, schmilzt bei 97.5°, und krystallisirt in farblosen, kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen. Es wurden 5 g der Substanz mit 24 g Kaliumbichromat und 36 g concentrirter Schwefelsäure, die mit ihrem dreifachen Volumen Wasser versetzt war, 1 Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich Nadeln einer Säure ab, welche durch Lösen mit Soda, später mit Baryumcarbonat von unverändertem Amid befreit, schliesslich völlig farblos und vom Schmelzpunkt 261—262° erhalten werden konnte: sie stellt Sulfaminäthylbenzoësäure, $C_6H_3 \cdot (CO_2H) \cdot (SO_2NH_2) \cdot C_2H_5$, dar; das in feinen Nadeln krystallisirende Baryumsalz enthält 8 Moleküle Wasser. — Die Versuche zeigen also, dass eine der beiden Aethylgruppen des Sulfamins in der That bei der Oxydation intakt bleibt; dass diese Gruppe sich in Orthostellung zur Gruppe SO_2NH_2 befindet, ist zwar nicht ganz sicher, aber doch wahrscheinlich. Denn befände sich $SO_2NH_2 : CO_2H = 1 : 2$, so würde nicht Sulfaminäthylbenzoësäure, sondern ein Sulfamid $C_2H_5 \cdot C_6H_3 \cdot \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\} NH$ entstanden sein. Oxydirt man Sulfaminäthylbenzoësäure (1 g in Kali gelöst) mit Permanganat (6 g in 100 g Wasser) 12 Stunden bei 100°, so erhält man durch Ansäuern der filtrirten Lösung feine Nadeln, welche aus sulfoteinphthalsaurem Kalium $SO_3K \cdot C_6H_3 \cdot (CO_2H)_2 + H_2O$ neben etwas $CO_2K \cdot C_6H_3 \cdot \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\} NH + H_2O$ bestehen. Oxydationsversuche des bromirten *p*-Diäthylbenzols waren bislang erfolglos.

Gabriel.

Ueber Sulfozimmtsäuren von Chase Palmer (*Americ. chem. Journ.* 4, 161—169). *p*-Sulfozimmtsaures Kalium, nach Rudnew (*Jahresber. f.* 1874, 715) bereitet, wurde durch Phosphorpentachlorid in das halbfüssige, beim Erkalten erstarrende Chlorid und dieses durch concentrirte Ammoniaklösung in das *p*-Sulfocinnamid, $NH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_2 \cdot CONH_2$, verwandelt, welches bei 218° schmelzende Nadelbüschel bildet und in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich ist. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhitzt, oxydirt es sich unter heftiger Reaktion zu der bei 280° schmelzenden *p*-Sulfaminbenzoësäure. Erwärmt man das Sulfocinnamid mit

Natronlauge auf 100°, so lange Ammoniak entweicht, neutralisirt und filtrirt von unveränderter Substanz ab, so fällt aus dem Filtrat auf Säurezusatz *p*-Sulfaminzimmtsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche lange Nadeln bildet, selbst in heissem Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich ist und bei 250° sich ohne zu schmelzen zersetzt. Wasser von 21° löst 0.058 pCt. der Säure; ihr Baryumsalz $(\text{C}_9\text{H}_8\text{SO}_4\text{N})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ ist bei 120° wasserfrei, bildet dicke Nadeln und löst sich leicht in kaltem, noch mehr in heissem Wasser. Das Calciumsalz mit 1 Molekül Krystallwasser tritt in feinen, ziemlich wasserlöslichen, zu Büscheln vereinten Nadeln auf. Wird *p*-Sulfaminzimmtsäure (9 g) mit Kaliumbichromat (20 g) und Schwefelsäure (30 g mit dem dreifachen Volumen Wasser) 4—5 Stunden gekocht, so bildet sich die bei 280° schmelzende *p*-Sulfaminbenzoësäure. — Um zu ermitteln, ob die neben der *p*-Sulfozimmtsäure entstehende isomere Säure der Orthoreihe und nicht, wie Rudnew (l. c.) annimmt, der Metareihe angehört, wurde die Säure nach dem bei der Paraverbindung angegebenen Verfahren in das Sulfamid verwandelt und dieses (5 g) mit Kaliumpermanganat (20 g) in Wasser (200 g) 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt: allein es war im Reaktionsprodukt keine Anhydro-*o*-sulfaminbenzoësäure (Benzoësulfimid), vgl. Remsen und Fahlberg (diese Berichte XII, 469) nachzuweisen, noch gab das Sulfamid bei der Kalischmelze Salicylsäure. Der Zerfall des Sulfamids bei der Oxydation, welcher für eine Orthoverbindung spricht, lässt indess die Frage noch unentschieden.

Gabriel

Ueber einige Derivate der *p*-Oxy-*m*-toluylsäure von R. W. Mahon (*Americ. chem. Journ.* 4, 186—188). Die nach Iles und Remsen (diese Berichte XI, 1326) bereitete Säure wurde grammweise durch Kochen mit Salpetersäure gelöst, dann sofort mit viel Wasser verdünnt und schnell gekühlt; man erhielt ein Nitroprodukt in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 86—87°, welche sehr leicht in Alkohol, mässig in Wasser löslich sind. Das nitrooxytoluylsaure Calcium $[\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2]_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$, aus der siedenden Lösung der Säure und Calciumcarbonat bereitet, löst sich leicht in Wasser mit rother Farbe, bildet goldgelbe, feine Nadeln und ist, wenn wasserfrei, orangefarben und wenig hygroskopisch. Das Baryumsalz hat denselben Wassergehalt und bildet sternförmige, orangegelbe Nadeln, ist entwässert carmoisinroth und etwas hygroskopisch; es explodirt beim Erhitzen. Auch das Kalium- und Ammoniumsalz explodiren in der Wärme und zeigen ähnliche Färbung.

Gabriel.

Ueber die Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniak von Arthur Hantzsch (*Ann.* 215, 1—82). Aus der vorliegenden umfangreichen Untersuchung hat Verfasser in diesen Berichten XIV, 1637 nur eine kurze vorläufige

Notiz mitgeteilt. Durch Erwärmen von Aldehydammoniak mit Acetessigäther (4 Theile) bildet sich das Condensationsprodukt $C_{14}H_{21}NO_4$, Hydrocollidindicarbonsäureäther, welches durch Zusatz verdünnter Salzsäure zu der noch heissen Reaktionsmasse zum Erstarren gebracht und aus Alkohol umkrystallisirt, harte, bei 131° schmelzende Tafeln bildet, oberhalb 315° unter starker Zersetzung siedet, kaum in Wasser, schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Chloroform sich löst und durch alkoholische Kalilauge beim Erwärmen langsam unter Abcheidung von Kaliumcarbonat, durch rauchende Salzsäure schon bei gelindem Erwärmen unter Aufschäumen in Kohlensäure, Chloräthyl und Salmiak völlig zersetzt wird. Durch Brom wird der Aether in $C_{14}H_{19}Br_4NO_4$, in Dibromhydrocollidindicarbonsäureätherdibromid, das bei 88° schmilzt und durch rauchende Salpetersäure zu Dibromcollidindicarbonsäureätherdibromid $C_{14}H_{17}Br_4NO_4$ oxydirt. Letzteres krystallisirt in bei 102° schmelzenden Nadeln. Chlor führt den Aether in Pentachlorcollidindicarbonsäureätherdichlorid, $C_{14}H_{14}Cl_5NO_4$ (feine, bei 150° schmelzende Nadelchen) über. Die charakteristischste Reaktion, welche der Aether $C_{14}H_{21}NO_4$ zeigt, ist seine Fähigkeit, durch schwache Oxydationsmittel (am besten eignet sich salpetrige Säure in alkoholischer Lösung) zwei Wasserstoffatome zu verlieren und in den Collidindicarbonsäureäther, $C_{14}H_{19}NO_4 = C_5(CH_3)_3(CO_2C_2H_5)_2N$, überzugehen. Derselbe ist ein hellgelbes, bei $308-310^\circ$ siedendes Oel vom specifischen Gewicht 1.087 bei 15° mit schwach basischen Eigenschaften. Sein Chlorhydrat, $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HCl$, bildet eine zerfliessliche Krystallmasse; sein Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, morgenrothe, bei 184° schmelzende Tafeln; das Nitrat, $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HNO_3$, glänzende, bei 92° schmelzende, bei 122° sich zersetzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln; das Jodhydrat, $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HJ$, leicht lösliche, bei 170° schmelzende Blättchen, die mit Jod zu dem Trijodid, $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HJ \cdot J_3$, sich vereinigen. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base, wenn man sie damit bei 100° ohne Zusatz von Methylalkohol digerirt (anderenfalls entstehen lediglich das Jodhydrat der Base und Methyläther) und liefert ein in feinen, bei 138° schmelzenden, stark sauer reagirenden Nadeln krystallisirendes Jodmethylat, $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot CH_3J$.

Der Collidindicarbonsäureäther wird (im Gegensatz zur Hydroverbindung) durch alkoholische Kalilauge leicht und glatt verseift. Die freie Collidindicarbonsäure, $C_{10}H_{11}NO_4$, bildet feine, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, wenig in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die bei sehr hoher Temperatur schmelzen. Das Kaliumsalz, $C_{10}H_9NO_4K_2$, ist sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, das Ammoniumsalz ist zerfliesslich, das Calciumsalz, $C_{10}H_9NO_4Ca + H_2O$, bildet spitze Nadeln, das Baryumsalz,

$C_{10}H_9NO_4Ba + 3H_2O$ harte Krusten, das Magnesiumsalz ist eine amorphe Masse, das Silbersalz, $C_{10}H_9NO_4Ag_2$, ein gallertartiger Niederschlag, das Kupfersalz, $2(C_{10}H_9NO_4Cu) \cdot Cu(OH)_2 + 10H_2O$, ein blassgrüner, krystallinischer Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in hellblaues noch basischeres Salz, $C_{10}H_9NO_4Cu \cdot 2CuO$ (bei 120° getrocknet) übergeht. Wie mit Basen verbindet sich die Collidindicarbonsäure auch mit Säuren. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$, bildet grosse, glänzende Krystalle, das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, undeutliche, gelbe Krystalle. Erhitzt man das Kaliumsalz der Säure mit Aetzkalk, so erhält man ein bei $171-172^\circ$ siedendes Collidin, welches mit dem aus Aldehydammoniak dargestellten Collidin nicht identisch ist. Es besitzt das spezifische Gewicht 0.917 bei 15° , bräunt sich an der Luft und ist ziemlich in kaltem Wasser, kaum in heissem Wasser löslich. Sein Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, sein Golddoppelsalz, $C_8H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ein gelber, bei $112-113^\circ$, aber schon unter kochendem Wasser schmelzender Niederschlag, das Jodhydrat, $C_8H_{11}N \cdot HJ$, bildet leicht lösliche, oberhalb 230° sich bräunende Prismen, das Bichromat, $(C_8H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$, einen in der Kälte sehr schwer löslichen und selbst bei Gegenwart freier Mineralsäure entstehenden Niederschlag.

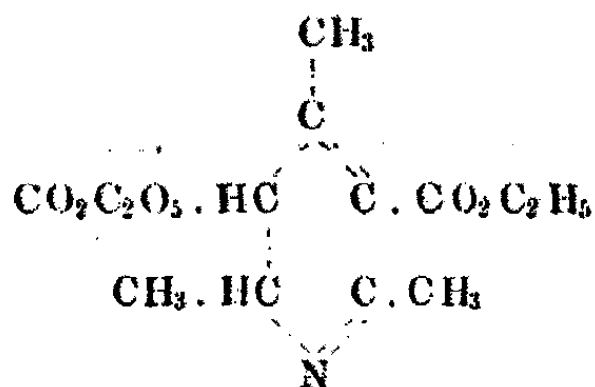
Eigenthümlich und je nach den Versuchsbedingungen verschieden wirkt Salzsäure auf den ursprünglichen Hydroäther, $C_{14}H_{21}NO_4$. Leitet man in eine verdünnte ätherische Lösung des Hydrocollidindicarbonsäureäthers trockenes Salzsäuregas, so wird ein Theil des Aethers zu Collidindicarbonsäureäther oxydirt, während ein anderer Theil durch den entstehenden Wasserstoff in eine Anzahl von Produkten, deren Trennung ohne Erfolg versucht wurde, zerlegt wird. Erwärmt man dagegen den Hydrocollidindicarbonsäureäther mit 25procentiger Salzsäure, bis das anfangs heftige Aufschäumen nachlässt, so entsteht neben einem stickstofffreien, bei 260° siedenden Zersetzungsprodukte $C_{14}H_{23}O_4$ und neben basischen, mit Wasserdampf flüchtigen Verbindungen, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte, Hydrocollidinmonocarbonsäureäther, $C_{11}H_{17}NO_2 = C_5H_3(C_2H_5)_3 \cdot CO_2C_2H_5 \cdot N$, ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel von schwach basischen Eigenschaften, dessen Platindoppelsalz (hellbraune Nadeln) sich als die einzige analysirbare Substanz erwies. Bei der Oxydation mit salpetriger Säure geht diese Hydroverbindung über in Collidindicarbonsäureäther, $C_{11}H_{15}NO_2$, dessen Platinsalz rothgelbe, leicht lösliche, bei 194° schmelzende Prismen bildet. Wird endlich der Hydrocollidindicarbonsäureäther mit 10—12procentiger Salzsäure auf $120-130^\circ$ erhitzt, so entstehen Kohlensäure, Chloräthyl, Dihydrocollidin, $C_8H_{13}N$, und dessen Polymeres Tetrahydrocollidin, $C_{16}H_{26}N_2$, endlich ein zwischen $207-212^\circ$ siedendes Gemenge von $C_8H_{14}O_2$ und

$C_8H_{12}O$, welches beim nochmaligen Erhitzen mit Salzsäure vollständig in $C_8H_{12}O$ übergeht, ein Keton, welches angenehmen Geruch besitzt, bei $208-209^\circ$ siedet, durch Natriumamalgam unter starker Erwärmung reducirt wird, mit Brom in heftiger Reaction zunächst ein Additionsprodukt, dann ein in bei 138° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Substitutionsprodukt $C_8H_8Br_4O$ (oder $C_8H_6Br_4O$) liefert. Das Dihydrocollidin, $C_8H_{13}N$, ist eine farblose, durchdringend riechende, bei $175-180^\circ$ siedende Flüssigkeit, ziemlich leicht in kaltem, weit weniger in heissem Wasser löslich. Sein Platindoppelsalz $(C_8H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in feinen, bei 200° sich zersetzenden Nadelchen, das Golddoppelsalz ist anfangs krystallinisch, geht aber schnell in eine schmierige Masse über, das Jodhydrat, $C_8H_{13}N \cdot HJ$, bildet glänzende, kleine Prismen, das Chromat ist ein schwer lösliches Oel. Es besitzt sehr stark basische Eigenschaften, zersetzt sogar Magnesiumsalze, vereinigt sich unter heftiger Wärmeentwicklung mit Jodmethyl zu einem sehr leicht löslichen Jodmethylat, wird aber durch salpetrige Säure nicht zu Collidin oxydirt. Das Tetrahydrodicollidin, $C_{16}H_{26}N_2$, entsteht in weit überwiegender Menge, destillirt bei $255-260^\circ$ und besitzt in der Wärme stechenden Geruch. Seine Salze krystallisiren schwierig. Das Jodhydrat, aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt, ist $C_{16}H_{26}N_2 \cdot HJ$, das Platindoppelsalz $C_{16}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ zusammengesetzt.

Mittelst Kaliumpermanganat hat Verfasser die Collidindicarbonsäure oxydirt und daraus der Reihe nach Lutidintricarbonsäure, Picolintetracarbonsäure und Pyridinpentacarbonsäure gewinnen können. Lutidintricarbonsäure, $C_{10}H_9NO_6$, durch Kochen der Collidindicarbonsäure mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat, Füllen der Lösung mit Bleinitrat und Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zu erhalten, krystallisirt mit $2H_2O$, ist schwer in Wasser löslich, bräunt sich bei ca. 200° und schmilzt bei 212° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung. Ihre Salze sind mit Ausnahme des Blei-, Silber- und Quecksilberoxydsalzes leicht löslich, das Kaliumsalz ist zerfliesslich, das Ammoniumsalz luftbeständig, das Baryumsalz, $(C_{10}H_9NO_6)_2Ba_3 + 8(?)H_2O$, bildet sehr hygroskopische Nadeln, das Calciumsalz, $(C_{10}H_9NO_6)_2Ca_3 + 8H_2O$, verliert $6H_2O$ bei 120° , den Rest erst bei 200° , das Magnesiumsalz, $(C_{10}H_9NO_6)_4Mg_3 + 10H_2O$, ist amorph, das Silbersalz, $C_{10}H_9NO_6Ag_3$, ein schleimiger Niederschlag. Ausserdem ist bei der Darstellung der Picolintetracarbonsäure ein hierher gehöriges Monokaliumsalz, $C_{10}H_8NO_6K + 2H_2O$, in glänzenden Nadelgruppen erhalten worden. Das Chlorhydrat der Tricarbonsäure scheint schon an der Luft Salzsäure zu verlieren. Durch Destillation des Kaliumsalzes der Säure mit Kalk erhält man bei $154-155^\circ$ siedendes Lutidin. — Zur Gewinnung der Picolintetracarbonsäure, $C_{10}H_7NO_8$, wird das aus der Collidin-

dicarbonsäure und der nöthigen Menge Kaliumpermanganat erhaltene Oxydationsprodukt stark eingedampft und mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure versetzt, wodurch saure Kaliumsalze sich abscheiden, aus denen durch Umkrystallisiren das Salz $C_{10}H_5NO_8K_2 + 4H_2O$ leicht isolirt werden kann. Durch Zersetzen dieses Salzes mit concentrirter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man die freie Picolintetracarbonsäure, $C_{10}H_5NO_8 + 2H_2O$, die aus Wasser in glänzenden Prismen krystallisirt, sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, schwer in Aether löslich ist und bei 199° unter lebhafter Zersetzung schmilzt. Ihre Neutralsalze krystallisiren schlecht oder gar nicht, die der Alkalien sind sehr leicht, die der alkalischen Erden sehr schwer löslich. Die freie Säure giebt mit Chlorbaryum keine, mit essigsaurem Baryt und Kalk eine gelatinöse Fällung. Ihr Ammoniumsalz erzeugt mit Blei-, Silber-, Quecksilberoxydul-, Eisen-Chrom- und Thonerdesalzen Niederschläge. Das Dikaliumsalz, $C_{10}H_5NO_8K_2 + 4H_2O$, krystallisirt in grossen Tafeln, die über Schwefelsäure $2H_2O$ verlieren, das Monokaliumsalz, $C_{10}H_5NO_8K + 2H_2O$, in spiessigen Nadeln, das neutrale Kalksalz enthält $4H_2O$, das Magnesiumsalz $6H_2O$. Beide werden erst bei 200° völlig wasserfrei. Durch Destillation der Säure mit Kalk wurde ein bei 135° siedendes, nicht näher untersuchtes Picolin, C_6H_7N , erhalten. — Die Pyridinpentacarbonsäure, $C_{10}H_5NO_{10} + 2H_2O$, durch Oxydation der Collidindicarbonsäure mit etwas weniger als der berechneten Menge Kaliumpermanganat dargestellt und genau wie die Picolintetracarbonsäure in freiem Zustande gewonnen, ist eine undeutlich krystallinische Masse, äusserst leicht in Wasser, in Aether äusserst schwer löslich, schwärzt sich bei 200° , ist bei 220° , ohne zu schmelzen, vollkommen zersetzt, bildet mit den Alkalien leicht lösliche Neutralsalze, die durch Mineralsäuren in schwer lösliche saure Salze übergehen, während die letzteren durch Alkaliacetat wieder in die Neutralsalze sich zurückverwandeln, erzeugt mit Chlorbaryum einen Niederschlag des neutralen Barytsalzes und liefert leicht Doppelsalze. Mit Eisenoxydulsalzen erzeugt sie eine dunkelrothe Färbung, allmählich einen violetten Niederschlag. Von den Salzen sind untersucht worden: Das sehr schwer lösliche Monokaliumsalz, $C_{10}H_4NO_{10}K$, das gewöhnlich mit $3H_2O$ in glänzenden, harten Nadeln, zuweilen mit $2H_2O$ in weichen, seiden-glänzenden Nadeln krystallisirt; das Dikaliumsalz, $C_{10}H_2NO_{10}K_2$, welches mit $4H_2O$ in harten, glänzenden, würfelförmlichen Krystallen anschiesst; das neutrale Kaliumsalz, $C_{10}NO_{10}K$, ein schwach hygroskopisches, fein krystallinisches Pulver, das neutrale Baryumsalz, $(C_{10}NO_{10})_2Ba + 11H_2O$, ein unlöslicher, schwerer Niederschlag, das neutrale Calciumsalz, $(C_{10}NO_{10})_2Ca + 12H_2O$, ein äusserst schwer lösliches, amorphes Pulver, das saure Salz, $C_{10}H_3NO_{10}Ca + \frac{1}{2}H_2O$, ein schwer lösliches Krystallpulver, das neutrale Magne-

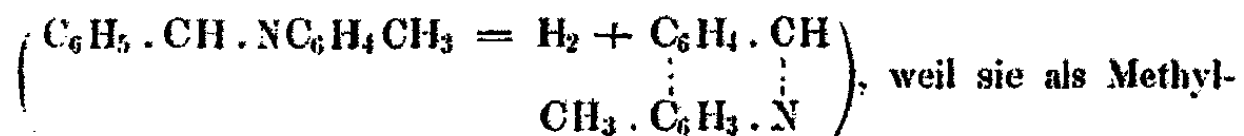
siumsalz, $(C_{10}NO_{10})_2Mg_3 + 12H_2O$; das Calciumammoniumsalz, $C_{10}NO_{10}Ca_2NH_4 + 5H_2O$, ein schleimiger Niederschlag. — Mit Säuren verbindet sich die Pyridinpentacarbonsäure nicht mehr. Durch lange andauernde Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Pentacarbonsäure wird diese, wenn auch schwierig, zu Oxalsäure oxydirt. So wurde auch bei der Darstellung der Pentacarbonsäure nach dem Ansäuern mit Salpetersäure ein Doppelsalz $C_{10}H_4NO_{10}K + C_2HKO_4 + 5H_2O$ in dicken, glänzenden Prismen erhalten. — Mit Kalk erhitzt liefert die Pentacarbonsäure Pyridin in geringer Menge. Verfasser schreibt dem Dihydrocollidindicarbonsäureäther die Constitution



zu. Auf die theoretischen Deduktionen muss verwiesen werden.

Pinner.

Ueber Benzylenorthotoluidin und Methylphenantridin von A. Etard (*Compt. rend.* 95, 730). Durch Vermischen von Benzaldehyd mit Orthotoluidin in äquivalenten Mengen hat Verfasser das Benzylentoluidin, $C_6H_5.CHNC_6H_4.CH_3$ dargestellt und seine Dampfdichte (es siedet bei 314°) bestimmt. Wie die entsprechenden bekannten Condensationsprodukte der Aldehyde mit Basen zersetzt es sich leicht durch Säuren in seine Componenten. Leitet man den Dampf der Verbindung durch eine kirschroth glühende Röhre, so findet Zersetzung statt, indem einerseits Benzonitril und Toluol ($C_6H_5.CHN.C_6H_4CH_3 = C_6H_5CN + C_6H_5CH_3$), andererseits Wasserstoff und eine neue Base, vom Verfasser Methylphenanthridin genannt, entsteht



phenanthren aufgefasst werden kann, in welchem CH durch N ersetzt ist. Die Base wird isolirt, indem man durch Wasserdampf das Toluol und Benzonitril abtreibt und den Rückstand für sich destillirt, wobei die Base im Halse der Retorte erstarrt. Dieselbe schmilzt bei 170° , destillirt oberhalb 360° , ist wenig in Alkohol, leicht in Aether löslich, löst sich nicht in wässriger, wohl aber in alkoholischer Salzsäure und liefert ein Chlorhydrat und ein krystallisirtes Chloroplatinat.

Pinner.

Eine neue Darstellungsweise des Anthragallols von G. Auerbach (*Chemik.-Zeity.* 1882, 710). Phthalsäureanhydrid und Gallussäure werden im Oelbad unter Zusatz von Chlorzink erhitzt; die Masse schäumt und wird schliesslich dickflüssig. Man entzieht ihr durch kochendes, verdünntes Alkali das Gallein, während die Zinkverbindung des Anthragallols — die Ausbeute steigt mit der Menge des Chlorzinks — zurückbleibt; sie wird mit Säure zersetzt u. s. w. Nimmt man Schwefelsäure statt des Chlorzinks, so entsteht nur Rufigallussäure; wird Salicylsäure statt Gallussäure angewandt, so bildet sich Phenolphthalein.

Gabriel.

Ueber das Verhalten der gebromten Anthrachinone gegen Schwefelsäure von G. Auerbach (*Chemik.-Ztg.* 1882, 710). Mono- und Dibromanthrachinon [letzteres bei 270—272° schmelzend], welche durch Oxydation von bromirtem Anthracen erhalten waren, geben mit rauchender Schwefelsäure, mehrere Stunden auf 180—190° erhitzt, Monobrom- resp. Dibromanthrachinonmonosulfosäure. Erstere wurde aus dem Reaktionsprodukt durch das Bleisalz gereinigt und in das Natriumsalz, $C_{14}H_6Br(SO_3Na)O_2$, übergeführt, letztere wurde durch das Kupfersalz (röthlich) in das Kalisalz (wasserfrei; gelblich weisse, viereckige Tafeln) und in das Baryumsalz (schwach röthliches, amorphes Pulver) verwandelt.

Gabriel.

Ueber das Taurobetaïn von L. Brieger (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 35—39). Ein Aequivalent Taurin und 3 Aequivalente Kalihydrat werden in Methylalkohol gelöst, dazu 5 Aequivalente Jodmethyl gefügt und das Ganze lose verkorkt stehen gelassen. Entweder sofort oder aber im Verlauf von 24 Stunden erfolgt eine vollkommene Umsetzung. Das eingedampfte Reaktionsprodukt wird dann in wenig Wasser aufgenommen, filtrirt und wiederholt aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt, durch welche Operation das Jodkalium fast vollständig entfernt wird. Das Jodid wird durch Silberoxyd in der Kälte zersetzt und die filtrirte Lösung nach Zusatz von Salzsäure eingedampft. Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fällt Alkohol das freie Taurobetaïn in Gestalt feiner Nadeln. Die analytischen

Daten stimmen mit der Formel $\begin{array}{c} CH_2---N(CH_3)_3 \\ | \\ CH_2---SO_3---O \end{array}$ überein. Beim Kochen

des Betaïns mit Natronlauge oder Barytwasser wird Trimethylamin abgespalten. Die daneben wahrscheinlich entstehende Isättionsäure konnte noch nicht nachgewiesen werden. Das Taurobetaïn ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Die Verbindungen mit Säuren sind sehr leicht zersetzbar; mit Platinchlorid bildet das Betaïn kein Doppelsalz; es schmilzt bei ca. 240° unter Zersetzung. Giftig ist das Taurobetaïn nicht.

Schotten.

Benzoylderivate der Xylolsulfamide von R. W. Mahon (*Americ. chem. Journ.* 4, 192—197). Das Gemisch der aus *m*-Xylol erhältlichen α - und β -Xylolsulfamide ($\text{SO}_2\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4$ und $1 : 2 : 6$; vgl. Remsen und Hes., diese Berichte XI, 462, 1326) wurde zur Scheidung in seine Componenten mit der molekularen Menge Benzoylchlorid bei $150-160^\circ$ digerirt. Aus dem alkoholischen Auszug des Reaktionsgemisches liess sich die α -Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt $149-151^\circ$ krystallisirt erhalten. Dieselbe giebt mit Ammoniak eine Lösung, welche mit Säuren die ursprüngliche Benzoylverbindung, mit Baryumchlorid das Baryum- α -xylolsulf-benzoylamid $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}]_2\text{Ba}$ in feinen, farblosen, schwer wasserlöslichen Nadeln bildet. Dasselbe Salz entsteht beim Kochen der Benzoylverbindung mit Baryumcarbonat. Das Kalksalz enthält 1 Molekül Wasser, ist dem vorigen ähnlich und löst sich in Alkohol und Aether. Aus den von der α -Benzoylverbindung abfiltrirten Mutterlaugen hinterbleibt nach dem Verdunsten eine hellbraungelbe, gummiartige Masse, welche, insofern sie in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist, das β -Benzoylsulfamid zu sein scheint; doch liess sich daraus kein β -Sulfamid abscheiden, während das entsprechende α -Sulfamid mit Leichtigkeit durch alkoholisches Kali aus dem α -Benzoylamid entsteht.

Gabriel.

Ueber das Vorkommen einer neuen Fettsäure in der Nuss des California Bay-tree von J. M. Stillman und E. C. O'Neill (*Americ. chem. Journ.* 4, 206—211). Die Frucht des Baumes (vgl. diese Berichte XIII, 629) ist wie eine Olive geformt aber etwas grösser und schliesst eine platte Nuss, etwas kleiner als eine Olive, ein. Die Nuss ist von einer dünnen, aber harten Schale umgeben und enthält einen grossen, harten Kern. Mit Aether extrahirt, gaben die zerriebenen Kerne 59 pCt. Fett ab, welches eine fast weisse, bei $31-33^\circ$ schmelzende Masse darstellt, einen unangenehmen, im Halse kratzenden Geruch besitzt, sich in Aether und Benzol leicht, in Alkohol nur wenig löst und bei 31° geschmolzen die Dichte 0.925 besitzt. Durch Verseifen des Fettes mit starker Kalilauge und Ausfällung mit Salzsäure entstand eine bald erstarrende, bei $31-34^\circ$ schmelzende Masse, welche beim Erhitzen einen hässlichen, stechenden Geruch hat. Die Säure erscheint nach der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ [Silbersalz $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{AgO}_2$] zusammengesetzt. Nach wiederholter Fraktionirung siedete sie bei $275-280^\circ$ (corr.) unter Atmosphärendruck, anscheinend nicht ohne Zersetzung, bei $208-211^\circ$ (corr.) unter vermindertem Druck (100 mm) und schmolz bei $21-23^\circ$. Die höheren Fraktionen scheinen kohlenstoffreichere Säuren zu enthalten. Der Methyl-, Aethyl- und Amylather der Säure riechen angenehm, siedeten bei $244-246^\circ$, resp. $253-255^\circ$, resp. 295° und wurden in der üblichen Weise mit Salzsäuregas bereitet. [Krafft's Undecylsäure (diese Berichte XII, 1667)]

siedet bei 212.6° unter 100 mm Druck und schmilzt bei 28.5°.] Die Säure wird nach einer der vielen Bezeichnungen für den betreffenden Baum, *Umbellularia Californica*, *Umbellulsäure* (*Umbellulic acid*) genannt.

Gabriel.

Desoxyanthrachinon (P) von G. Auerbach (*Chemik.-Ztg.* 1882, 710). Anthrachinonmonosulfosaures Natrium wird mit dünner Natronlösung unter Druck erhitzt; die Lösung giebt mit Kalkhydrat gefällt und gekocht eine gelbbraune Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure einen dunkelgrünen Körper fällt; derselbe löst sich in Alkohol, Aether oder Eisessig mit der Farbe des Chromalaun. in Alkalien und deren Carbonate mit gelbrother Farbe, bildet sublimirt gelbe Nadeln, mit Alkalien eine rothviolette Schmelze und färbt Seide grün (die Farbe verschwindet durch Seife).

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Das Gift der Klapperschlange von Henry H. Krofts (*Chem. News* 46, 165). In Texas ist eine sehr beliebte Arznei gegen den Biss der Klapperschlange eine starke Lösung von Jod in Jodkalium, welche in die erweiterte Wunde gebracht wird. Dieselbe verursacht mit dem Inhalte der Giftdrüse sofort einen dichten, lichtbraunen Niederschlag. Die Wirksamkeit dieses Mittels hat Verfasser in zwei Fällen, an einem Ziegenbocke und einem Hunde, erprobt.

Schertel.

Ueber das Verhalten des Tyrosins und der aromatischen Oxysäuren im Organismus von C. Schotten (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 23—34). Das Tyrosin, die bei der Zersetzung des Eiweisses unter der Einwirkung von Säuren oder von Fäulnisfermenten entstehende Amidohydroparacumarsäure, findet sich weder im normalen Harn, noch tritt es dem Organismus zugeführt, unverändert im Harn aus, wie zuletzt Blendermann (*diese Berichte* XV, 1205) gezeigt hat. Nur die im normalen Harn auftretenden Phenole aus Oxysäuren, die offenbar vom Tyrosin herkommen, erfahren nach Tyrosingenuss eine geringe Vermehrung beim Menschen und Hunde; beim Kaninchen treten ausserdem noch andere Zersetzungsprodukte des Tyrosins auf (Blendermann loc. cit.). Dass die Phenole und Oxysäuren, welche sich im normalen Harn finden, nicht als Zwischenprodukte bei der vollkommenen Zersetzung des Tyrosins resp. des Eiweisses im Organismus entstehen, sondern ihre Existenz einem neben der normalen Verdauung herlaufenden Fäulnisprozess verdanken müssen, ist schon durch frühere Versuche festgestellt worden (vergl. Baumann, *diese*

Berichte XIII, 283); trotzdem schien es nicht überflüssig, das Verhalten der Hydroparacumarsäure und ihrer niederen Homologen im Organismus eingehend zu studiren, um festzustellen, in welchen Mengen diese Säuren unverändert im Harn wieder ausgeschieden werden. Von 10 g Hydroparacumarsäure, welche der Verfasser als Natronsalz in Wasser gelöst zu sich nahm, wurden 13.7 pCt. unverändert im Harn wiedergefunden. Weitere 13.2 pCt. waren unter gleichzeitiger Paarung mit Glycocoll zu Paroxybenzoësäure oxydirt worden. 7.5 g *p*-Oxyphenyllessigsäure traten vollständig unverändert im Harn wieder aus; gefunden wurden 78.66 pCt. der eingenommenen Menge. Von 26 g Paroxybenzoësäure, die allmählich im Verlauf von 28 Stunden genossen wurden, fanden sich 35.32 pCt. unverändert im Harn wieder, 16.34 pCt. traten, mit Glycocoll gepaart, als Paroxybenzursäure aus. Aus diesen Versuchen geht von Neuem hervor, dass die Amidosäure einer von den Bestandtheilen des Eiweisses ist, welche die vollständige Verbrennung desselben im Organismus vermitteln. — Da sich im normalen Harn sowohl Parakresol als Hydroparacumarsäure finden, welche, dem Organismus zugeführt, zum Theil in Paroxybenzoësäure resp. Paroxybenzursäure übergehen, so hat der Verfasser in einer grösseren Menge normalem Harn (10 L) die Paroxybenzursäure nachzuweisen gesucht, hat aber ihre Anwesenheit nicht constatiren können. — Tyrosin tritt bekanntlich im Harn des Menschen bei acuter Phosphorvergiftung auf; im Harn eines mit Phosphor vergifteten Hundes konnte Blendermann kein Tyrosin nachweisen, dagegen gesteigerte Ausscheidung von normalen Oxysäuren. Verfasser gab einem Hunde an 5 Tagen je 0.1 g Phosphor mit der gewöhnlichen Nahrung; ausserdem am vierten Tag 10 g Tyrosin. Schon nach der ersten Dosis Phosphor zeigte sich Vermehrung der Oxysäuren, Tyrosin konnte aber niemals im Harn nachgewiesen werden. Auch die Leber des am neunten Tage verendeten Hundes war frei von Tyrosin. Von Tyrosin, welches in der Form der Tyrosinschwefelsäure einem Kaninchen in den Magen gebracht wurde, fanden sich 13 pCt. im Harn wieder, und zwar wahrscheinlich auch als Tyrosinschwefelsäure ausgeschieden; wenigstens war die Menge der im Harn auftretenden gepaarten Schwefelsäure bedeutend vermehrt.

Schotten.

Ueber die schleimige Hülle der Froscheier von P. Giacomini (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 40—57). Die schleimige Hülle der Froscheier besteht aus reinem Mucin; weder Albuminoide noch Kohlehydrate konnten daneben nachgewiesen werden. Das Mucin besitzt alle Eigenschaften der von verschiedenen Autoren beschriebenen Mucine; es löst sich in Kalkwasser und wird durch Essigsäure gefällt; durch längere Digestion mit Kalkwasser verändert es sich; es zeigt grosse Widerstandsfähigkeit gegen Fäulnisfermente. Beim Kochen mit 1 procentiger Schwefelsäure spaltet es einen Kupferoxyd reducirenden Zucker

ab. Verfasser theilt nicht die Ansicht von Landwehr (*diese Berichte* XIV. 2842), welcher annimmt, dass der Zucker einer Verunreinigung des Mucins seine Entstehung verdankt. Den Stickstoffgehalt des Mucins fand der Verfasser niedriger als Landwehr, 9.1—9.3 statt 13.8. Die Menge des Schwefels betrug 1.3 pCt. Die Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff stimmen mit denen von Landwehr überein. Die schleimige Hülle des Eies dient nicht nur dazu, das letztere vor mechanischen Eingriffen und vor Fäulnisfermenten zu schützen, sondern sie dient auch, wie schon Rüssel (*Historia naturalis ranarum*, Nürnberg 1758) angiebt und was der Verfasser gleichfalls häufig beobachtet hat, den eben ausgekrochenen Fröschen als erste Nahrung. Die Eier erhalten den schleimigen Ueberzug bekanntlich erst bei ihrem Durchgang durch den Eiergang. Es ist dem Verfasser gelungen, in dem Oviduct dasselbe Mucin nachzuweisen.

Schotten.

Ueber das Oxyhämoglobin des Schweines von J. Otto (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 57—64). Frisches, defibrinirtes Schweineblut, mit dem halben Volum einer alkoholischen, 1 procentigen Chinolinlösung versetzt und in eine Kältemischung gestellt, scheidet binnen wenigen Tagen einen Krystallbrei aus. Die herausgenommenen Krystalle sind aber sehr unbeständig, und nicht immer lassen sie sich, in Wasser gelöst, von Neuem in Alkohol fällen. Man schlägt besser die Blutkörperchen mittels Kochsalzlösung nieder, löst sie in möglichst wenig Wasser bei 50°, filtrirt und versetzt das abgekühlte Filtrat mit kaltem Alkohol im gewöhnlichen Verhältniss von 4:1. Dann bringt man den Krystallbrei auf einen Faltenfilter, wäscht mit verdünntem Alkohol aus, löst wieder in wenig Wasser und fällt mit Alkohol. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verlieren bei 115° noch 5.9 pCt. Wasser. So getrocknet, besitzen sie dieselbe Zusammensetzung, wie das zugehörige Methämoglobin und das Oxyhämoglobin des Hundes. Sie zeigen auch dasselbe Lichtschwächungsvermögen und dasselbe Absorptionsvermögen für Sauerstoff.

Schotten.

Ueber krystallinisches Methämoglobin von G. Hüfner und J. Otto (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 65—70). Das eben beschriebene Oxyhämoglobin geht zuweilen von selbst in Methämoglobin über; man erhält letzteres aber sicher, wenn man eine concentrirte Lösung des frisch bereiteten Oxyhämoglobins mit einer kleinen Menge rothen Blutlaugensalzes schüttelt. Die hellrothe Farbe der Lösung geht in ein dunkles Braun über, und durch Zusatz von Alkohol und Anwendung von Kälte fällt ein Brei von mikroskopischen Nadeln, welche dieselbe Zusammensetzung haben, wie das Oxyhämoglobin des Schweines und des Hundes. Die Färbekraft und die Löslichkeit sind geringer. 100 cem Wasser lösten in einem Falle bei 0° 5.851 g. Das Methämoglobin hält, wovon sich auch andere Forscher

überzeugt haben, den Sauerstoff fester, als das Oxyhämoglobin; Versuche, ihn auszupumpen oder durch Kohlenoxyd zu verdrängen, blieben resultatlos.

Schotten.

Zur Chemie des Zellkerns von A. Kossel (*Zeitsch. physiol. Chem.* VII, 7—22). Man hat beobachtet, dass sowohl im Pflanzenreich wie im Thierreich mit der Neubildung stickstoffhaltiger Gewebetheile auch eine Zunahme der Phosphorsäure in den betreffenden Organen erfolgt. Um der Frage näher zu treten, ob und wie weit das Nuclein bei diesen Vorgängen theilhaftig ist, hat der Verfasser den Gehalt von verschiedenen Organen an Nuclein ermittelt, d. h., er hat das Verhältniss der Nucleinphosphorsäure zur Gesamtposphorsäure festgestellt. Allerdings ist es noch nicht möglich, aus der Nucleinphosphorsäure eines Organs ohne Weiteres den Gehalt an Nuclein zu berechnen, da der Phosphorgehalt der verschiedenen Nucleine noch nicht mit hinreichender Sicherheit festgestellt ist. Aus den Versuchen geht hervor, dass diejenigen Organe, deren Thätigkeit wir hauptsächlich dem Ernährungs- und Neubildungsprocesse zuschreiben (z. B. Leber, Milz) weit mehr Phosphorsäure in Form des Nucleins enthalten, als die locomotorischen Apparate (Muskeln). Besonders auffallend ist der Gehalt des leukämischen Bluts an Nucleinphosphorsäure (51.6 pCt. der Gesamtposphorsäure) gegenüber dem normalen, welches nur Spuren davon enthält; des embryonalen Muskels (32.2 pCt.) gegenüber dem Muskel im erwachsenen Zustand (15.1 pCt.); des frischen Eiters (28—60 pCt.) gegenüber degenerirtem Eiter (Spuren). Versuche mit hungernden Thieren und mit sich zersetzender Hefe ergaben, dass die Zersetzung der Nucleinphosphorsäure im Vergleich zu den übrigen Veränderungen eine sehr geringe ist. — Als Zersetzungsprodukte des Nucleins hat der Verfasser früher Xanthin, Hypoxanthin und Guanin nachgewiesen (*diese Berichte* XV, 1770). Guanin wird mit dem Hypoxanthin als Silbernitratdoppelsalz gefällt und nach der Zerlegung durch Schwefelwasserstoff durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak vom Hypoxanthin getrennt. Aus einer Lösung von salzsaurem Guanin wird durch Ammoniak eine Verbindung des letzteren mit Guanin gefällt. Der früher beobachtete Nitrokörper entsteht nicht, wenn der zum Umkrystallisiren des Hypoxanthin- resp. Guaninsilbernitrats verwendeten Salpetersäure etwas Harnstoff zugesetzt wird. Verfasser fand, dass die genannten Basen im Hungerzustand in den Organen keine Vermehrung erfahren, sondern eine geringe Abnahme, entgegen den Erfahrungen von Demont (*Zeitschr. physiol. Chem.* III, 381). Die Organe solcher Organismen, deren Harn reich an Harnsäure ist (Vögel, Leukämische), enthalten auch verhältnissmässig viel Guanin und Hypoxanthin. Leukämisches Blut enthält beispielsweise 0.104 pCt. Hypoxanthin, normales nur Spuren.

Schotten.

Ueber den Einfluss der Reaktion Amylum sowie Diastase enthaltender Flüssigkeiten auf den Verlauf des fermentativen Processes von W. Detmer (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 1—6). Schwach saure Reaktion beschleunigt den Process der Stärkeumbildung. In diesem Sinne wirken Kohlensäure; Citronensäure in einer Menge von einem halben bis fünf Milligramm auf 25 ccm 1 procentigen Stärkekleisters und 5 ccm Malzauszug; kleine Mengen von Phosphorsäure und Salzsäure. Irgendwie grössere Mengen von Säure machen die Diastase unwirksam. 0.3 g Carbonsäure auf 25 ccm Stärkelösung beeinträchtigt die Zuckerbildung nicht wesentlich. Schwach alkalische Reaktion verlangsamt die Stärkeumsetzung; stark alkalische Reaktion hebt sie auf. Die Umsetzung der Stärke wurde nicht durch Bestimmung von Dextrin und Maltose gemessen, sondern nach der Jodreaktion, indem die blaue Farbe mit fortschreitender Umbildung durch violett, dunkelroth und gelbroth ins Farblose übergeht.

Schotten.

Woran fehlt es den chemischen Laboratorien am meisten? Vom hygienischen Standpunkte beleuchtet von J. Bing (*Journ. prakt. Chem.* N. F. 26, 131). Durch traurige Erfahrungen an seiner Gesundheit gewarnt, plaidirt der Verfasser für Beschaffung besserer Luft in den Laboratorien, einmal durch ausreichende Ventilation, dann aber besonders dadurch, dass jede schädliche Gasentwicklung im Zimmer thunlichst vermieden wird.

Schotten.

Analytische Chemie.

Versuche über das Photographiren von Spectren in Rücksicht auf eine neue Methode quantitativer chemischer Analyse von W. N. Hartley (*Royal Soc.* XXXIV, 81—84). Um charakteristische photographische Bilder der Funkenspectren von Lösungen zu erhalten, müssen alle fremden Linien soviel wie möglich fern gehalten und deshalb die Elektroden mit besonderer Sorgfalt gewählt werden. Gold und vorzüglich Graphit haben sich am tauglichsten erwiesen. Beim Vergleiche der Spectra von Salzlösungen mit denen der metallischen Elektroden ergab sich, dass fast in allen Fällen die Linien des Metalles von der Salzlösung genau hervorgebracht wurden; nur in der Continuität traten Verschiedenheiten auf. Discontinuirliche Linien des Metalles erscheinen als lange Linien im Spectrum der Lösung. Eine Ausnahme bildet das Zink, welches eine Reihe höchst charakteristischer äusserst kurzer Linien oder Punkte zeigt, welche in der Photographie des Spectrums der Lösungen gänzlich fehlen. Gewisse discontinuirliche

Linien des Iridiums werden continuirlich, wenn dasselbe mit Chlorcalcium befeuchtet wird. Je flüchtiger und je weniger oxydirbar ein Metall ist, desto continuirlicher sind seine Linien. Da die Verbindungen in Lösung flüchtiger sind als die Metalle, so erklärt sich daraus die grössere Continuität der Linien. Unlösliche Verbindungen mit Wasser oder Glycerin befeuchtet geben kein Spectrum. Die nicht metallischen Bestandtheile der Salze geben keine deutlichen Linien. — Jede Modifikation in der relativen Intensität oder Länge einer Linie kommt auf der photographischen Platte scharf zur Erscheinung. Für die Abschätzung der relativen Mengen der Bestandtheile einer Legirung oder eines Mineralen hat nur die Anwendung von Lösungen brauchbare Resultate ergeben, da nur diese in allen Theilen homogene Mischungen darstellen. Verfasser hat Versuche angestellt, wie die Spectra von Metallsalzen mit der Verdünnung der Lösungen sich ändern und bei welcher Verdünnung schliesslich die andauerndsten Linien erlöschen. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist von der Natur des Elementes, der Intensität des Funkens u. s. w. abhängig. Es bietet dem Verfasser keine Schwierigkeit, die Spectren von Lösungen zu erkennen, welche 0.001 pCt. Calcium, Silber, Kupfer oder 0.0001 pCt. Mangan enthalten.

Schertel.

Das Luftthermometer für die Messung hoher Temperaturen zum Gebrauche in der Praxis eingerichtet von M. H. Schneebeli (*Archives des sciences phys. et naturelles* [3] VIII, 244—247). Statt des Quecksilbermanometers, mit welchem das Thermometergefäss verbunden zu sein pflegt, nimmt Schneebeli ein Metallmanometer nach dem Systeme Hottinger-Goldschmidt, welches er durch ein capillares Bleirohr mit der Capillarröhre des Thermometerballons in Verbindung setzt. Der Raum zwischen der Bleiröhre und der elastischen Membran ist mit Glycerin gefüllt. Die kleine Veränderung, welche das eingeschlossene Luftvolum dadurch erfährt, dass die Membran dem Drucke nachgiebt, kann vernachlässigt werden, wenn man wie der Verfasser Thermometergefässe von 250—500 ccm Inhalt anwendet.

Schertel.

Absorptionsapparat für die Elementaranalyse von C. Winkler (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, pag. 545). Der Verfasser hat beobachtet, dass die in dem Chlorcalcium des Handels enthaltene Menge von Aetzkalk weder durch Ueberleiten von trockner Kohlensäure, noch selbst durch Einwirkung eines mit Salzsäure beladenen trocknen Luftstroms völlig neutralisirt wird, so dass der Kern der Chlorcalciumstücke basisch bleibt, und wenn dann ein feuchter kohlensäurehaltiger Gasstrom darüber geleitet wird, wieder Kohlensäure absorbirt. — In Vermeidung dieses Uebelstandes empfiehlt derselbe als Trockenmittel bei der Elementaranalyse concentrirte Schwefelsäure anzuwenden und

hat dazu einen kleinen Absorptionsapparat construiert, der aus einem spiralförmig gewundenen Rohr besteht, in das durch eine eingeschmolzene Glusspitze der Gasstrom eingeleitet wird und welches am Austritts-ende zu einer Kugel erweitert ist (siehe die Zeichnung des Originals). Die einzelnen Blasen müssen gleich einer fortlaufenden Perlenschnur die sanft ansteigenden Rohrwindungen passiren und so einen verhältnissmässig langen Weg durch die Absorptionsflüssigkeit zurücklegen. Der Apparat kann von F. Hegershoff in Leipzig Schillerstrasse III bezogen werden.

Witt.

Ueber den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung des Arsens, Schwefels und Phosphors, sowie einiger in geringer Menge im gediegenen Kupfer des Handels vorkommender Metalle von J. Löwe (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 21, 516). Im kurzen Auszug nicht wiederzugeben.

Witt.

Fehlerquellen bei Bestimmung des Eisens durch Zinnchlorür von R. F. Föhr (*Chem. News* 46, 40). Eisenchlorid soll nach dem Verfasser bereits bei 50° C. aus der Lösung sich theilweise verflüchtigen. — Siehe den ausführlichen Gegenbeweis von Fresenius, *Zeitschr. f. anal. Chemie* 6, 92.

Schortel.

Ueber die Ruffle'sche Stickstoffbestimmungsmethode, über welche in diesen Berichten XIV, 1119 referirt worden ist, hat G. Fassbender (*Repert. d. anal. Chem.* 1882, No. 15, 225—226) Versuche angestellt. Verfasser prüfte das Verfahren an Salpeter, salpeterfreiem Rohguano und an Gemengen von Rohguano und Salpeter. In salpeterhaltigem Peruguano werden grössere Mengen Stickstoff mittels dieser Methode gefunden, als nach dem bisherigen Verfahren, während man nur einen Theil des Salpeterstickstoffes wiederfindet und die mit demselben Guano ausgeführten Analysen untereinander keine Uebereinstimmung zeigen. Demnach ist die Ruffle'sche Methode sehr mangelhaft, aber bei den Untersuchungen von salpeterhaltigem Rohguano der bisherigen Bestimmungsmethode mit Natronkalk vorzuziehen.

Proskauer.

Kalibestimmung in Düngern von Edmond Dollfuss. (Auszug). (*Bull. soc. chem.* 38, 162—163). Um bei der Einäscherung des Düngers behufs Kalibestimmung keinen Verlust an Alkali durch Verflüchtigung zu erleiden, wird das flüchtige Chlorid resp. Niträt durch Behandlung des Düngers mit concentrirter Schwefelsäure in das nichtflüchtige Sulfat übergeführt und erst dann bei dunkler Rothgluth die Einäscherung vorgenommen.

Gabriel.

Eine colorimetrische Manganbestimmung von A. Ledebur (*Berg- und Hüttenmännische Zeitg.* 1882, 417). Bei dieser auf amerikanischen Eisenhütten viel gebräuchlichen Methode wird das Mangan der zu prüfenden Substanz in Uebermangansäure übergeführt und mit einer

Lösung von Kaliumpermanganat verglichen. Diese letztere wird durch Auflösen von 0.072 g krystallisirten übermangansauren Kaliums in 500 ccm Wasser hergestellt; 1 ccm enthält sodann 0.00005 g Mangan. Von dem zu untersuchenden Eisen werden 0.2 g in 10—15 ccm Salpetersäure gelöst und ohne Filtration auf 100 ccm gebracht. Je 10 ccm dieser Lösung werden nach Zusatz von etwas Salpetersäure zum Sieden erhitzt, mit Bleisuperoxyd digerirt und durch Asbest in eine von unten auf getheilte Standbürette filtrirt. Von der Normallösung werden 1—4 ccm in eine gleichweite Bürette gebracht und bis zur gleichen Farbenintensität verdünnt. Die Methode giebt recht befriedigende Resultate bei nicht zu hohen (2 pCt. nicht überschreitenden) Mangangehalten.

Schertel.

Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl von Georg Craig (*Chem. News* 46, 199). Das Eisen wird in Salzsäure gelöst, welche man aus einem Trichter mit Hahn zutropfen lässt, so dass ein langsamer Gasstrom entsteht. Dieser durchstreicht einen mit 1 Volum Wasserstoffhyperoxydlösung und $\frac{1}{2}$ Volum Ammoniak gefüllten Stickstoffapparat, worin der entbundene Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxydirt wird. Es ist nöthig den Schwefelsäuregehalt des Wasserstoffhyperoxydes vorher zu bestimmen.

Schertel.

Ueber die Ausfällung von Titansäure von Peter T. Austen und F. A. Wilber, (*Amer. chem. Journ.* 4, 211—214). Die Erze werden mit Alkalinitrat und -Carbonat geschmolzen, in der üblichen Weise mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure versetzt, zur Trockne eingedampft, mit salzsäurehaltigem Wasser bis zur Lösung des löslichen Antheils versetzt und nach dem Erkalten ohne zu filtriren auf 400—500 ccm verdünnt. Dann fügt man Schwefligsäure und 50—60 ccm Essigsäure hinzu und erhält durch Aufkochen einen flockigen, leichtfiltrirbaren Niederschlag der Titansäure, welche, wenn phosphorsäurefreies Erz vorlag, kein Eisen enthält und nach dem Verjagen der Kieselsäure mit Ammoniumfluorid und Schwefelsäure als rein gelten kann. Bei geringem Titan- und hohem Eisengehalt der Erze muss man den Niederschlag nochmal schmelzen, ebenso wenn er neben Eisen noch Phosphorsäure enthält: in diesem Fall verjagt man zuvor die Kieselsäure (wie oben), schmilzt mit Soda, extrahirt mit Wasser das Natriumphosphat, während Titansäure und Eisenoxyd hinterbleiben, schmilzt diesen Rückstand mit wenig Natriumbisulfat und fällt die Titansäure nach der Reduktion durch Kochen der Lösung: in den verschiedenen Filtraten werden die übrigen Bestandtheile bestimmt.

Gabriel.

Zur Bestimmung der Titansäure neben Eisen von E. Wiegand (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 21, 510). Pisani (*Compt. rend.* 59, 289) hat ein Verfahren angegeben, nach welchem die Titansäure neben

Eisenoxyd bequem bestimmt werden könne, durch Reduktion der Titansäure durch Zink in saurer Lösung zu Titanoxyd (Ti_2O_3) und Wiederoxydation des letzteren durch Chamäleon. Bei Gegenwart von Eisenoxyd wird das gebildete Titanoxyd vor dem Eisenoxydul oxydirt. Der Verfasser hat nun untersucht, ob das Reduktionsprodukt bei diesem Verfahren ein constantes sei und ob wirklich alles Titanoxyd vor dem Eisenoxydul oxydirt werde. Die Versuche zeigen, dass beides nicht der Fall, und daher das von Pisani angewandte Verfahren nicht zu empfehlen ist. viii.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure von Kratschmer und Sztankovský (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 523). E. Perrot (*diese Berichte* XIV, 2420) hat ein maassanalytisches Verfahren der Phosphorsäurebestimmung mittelst einer Lösung von Silbernitrat angegeben, dessen Brauchbarkeit von den Verfassern bestätigt wird, indem dasselbe genauer erläutert und begründet wird. Das Verfahren wurde geprüft, indem in einem Messkolben genau abgemessene Mengen der Lösungen des phosphorsauren Salzes (von Na, K, Ca, Ba, Mg) und des Silbernitrats (letzteres im Ueberschuss) eingetragen wurden, worauf erwärmt und, wenn nöthig, eine verdünnte Ammoniakflüssigkeit aus einer Bürette bis zur neutralen Reaktion zugesetzt wurde. Nach dem Aufkochen liess man absitzen und erkalten. War dann die Flüssigkeit neutral und gab mit Ammoniak keine Spur eines Niederschlags mehr, so wurde bis zur Marke aufgefüllt, nach gründlichem Umschwenken filtrirt und in einem Theil des Filtrats das Silber nach Vollhard's Methode (mit Rhodankalium) zurücktitrirt. Die Analysen zeigen, dass die Methode für die Bestimmung der Phosphate der Alkalien und alkalischen Erden gute Resultate liefert, wenn nicht grössere Mengen von Thonerde oder Eisen zugegen sind. viii.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia von K. Brookman (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 551). Der Verfasser schlägt vor, den Niederschlag der phosphorsauren Ammonmagnesia nicht mit dem Filter nach dem Trocknen einzuäschern, sondern vom Filter nach dem Auswaschen mit Salpetersäure zu lösen und die Lösung im gewogenen Tiegel zu verdampfen und zu glühen. viii.

Ueber das sogenannte Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten (I.) von Jul. Post (*Chem. Industr.* 1882, 217—220). Um eine Grundlage zur Feststellung der das Zurückgehen bedingenden Reaktionen und Verbindungen zu gewinnen, verfolgt Verfasser die Veränderungen, welche das Superphosphat vom Augenblick der Fabrikation an bis zur Vollendung des Zurückgehens erfährt. Zu dem Ende wurde das ganz frische Material (36 Stunden nach der Fabrikation) in hermetisch verschliessbare Gefässe gefüllt und zuerst am 10. April, dann am 17. Juni, endlich am 15. October (als das Zurück-

gehen beendet war) analysirt. Zur Analyse wurden 20 g Substanz mit Wasser (etwa 1 L incl. der zur Verhütung einer Abscheidung zugesetzten Salpetersäure) ausgezogen (A), der Rückstand mit 400 ccm Citratlösung zunächst bei 40° (B), dann mit ebensoviel Citrat bei 90° (C) extrahirt und der Rest endlich nach der Veraschung mit Salzsäure erschöpft (D). Im Auszug (A) bestimmte man die Gesamtposphorsäure, Schwefelsäure, Kalk und die an Eisen und Aluminium gebundene Phosphorsäure, und zwar letztere derart, dass ein Theil des Auszugs (A) mit Natriumacetat versetzt 1 Stunde stehen blieb, der Niederschlag abfiltrirt, und in einem Theil des Filtrates die Phosphorsäure bestimmt wurde, welche alsdann von der Gesamtposphorsäure abgezogen den im Niederschlag verbliebenen Antheil ergab. In den Auszügen (B) und (C) wurde die gesammte und die an Eisen und Aluminium gebundene Phosphorsäure, und in (D) nur erstere ermittelt. — Aus den übersichtlich zusammengestellten Resultaten der Analysen erklärt Verfasser den Process des Zurückgehens wie folgt: Die freie Phosphorsäure des Superphosphats reagirt auf Eisenoxyd, Thonerde, unaufgeschlossenes Tricalciumphosphat (oder Calciumcarbonat?), wobei sich citratlösliches Eisen- und Aluminiumsulfat und wasserlösliches Calciumphosphat bilden. Mit der Abnahme der freien Phosphorsäure scheidet sich allmählich ein Aluminium-, Eisen-, Calciumphosphat aus der Gruppe der die wasserlösliche Phosphorsäure bildenden Phosphate ab. Während der ersten Monate des Lagerens bleiben die in Wasser unlöslich gewordenen Phosphate im Citrat von 40° löslich, so dass die Zunahme an citratlöslicher Phosphorsäure sich deckt mit der Abnahme an wasserlöslicher; später aber wird ein Theil der zurückgegangenen Phosphorsäure in 40° warmem Citrat unlöslich und kann auch durch 90° warmes Citrat nicht in Lösung gebracht werden. Letzterer Satz kann allerdings nur als wahrscheinlich hingestellt und muss weiter geprüft werden.

Gabriel.

Ueber die Bestimmung von sogenannter zurückgegangener Phosphorsäure von Clifford Richardson (*Amer. chem. Journ.* 4, 183 bis 185). Verfasser zeigt an einer Reihe von Beispielen, dass die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure in manchen Superphosphaten verschiedene Resultate giebt, je nachdem man Citratlösung oder die (von Fabrikanten empfohlene) Oxalatlösung in Anwendung bringt. Die gelöste Phosphorsäuremenge hängt ausserdem von der Digestions-Dauer und -Temperatur sowie von der Concentration der Oxalatlösung ab. Letztere verdient der sonst üblichen Citratlösung gegenüber nicht den Vorzug, wirkt allerdings schneller, doch liesse sich dasselbe auch durch grössere Concentration u. s. w. der Citratlösung erreichen.

Gabriel.

Ueber die Ursachen des Chlorgehalts des aus chlorsaurem Kali bereiteten Sauerstoffgases von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 507). Chemisch reines chlorsaures Kali liefert ein von Chlor völlig freies Sauerstoffgas, wenn jede Einwirkung von organischen Substanzen ausgeschlossen ist. Aber schon Kohlensäure kann chlorsaures Kali in der Hitze so zersetzen, dass etwas Chlor frei wird. Eine gleiche Wirkung haben organische Substanzen. Das käufliche chlorsaure Kali lieferte stets auch ohne Beimengung von Braunstein chlorhaltiges Sauerstoffgas. Die von Pettenkofer und Voit (*Zeitschr. für Biologie* 16, 529) angewandte Methode zur Bestimmung der hierbei auftretenden Chlormenge, wonach das Sauerstoffgas durch eine Suspension von kohlensaurem Silber in Wasser geleitet, und nach Zusatz von Salpetersäure das zurückbleibende Chlorsilber gewogen wurde, ist unzulässig, weil das gebildete Chlorkalium in der Hitze sehr merklich flüchtig ist.

Will.

Die Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser von J. W. Mallet (*Chem. News* 46, 63 ff.). Zur Vergleichung der Methoden von Frankland und Armstrong, (Verbrennungsmethode), des sogenannten Albuminoidammoniakverfahrens von Wanklyn, und der Bestimmung mittelst Permanganat nach Tidy wurden vom Verfasser Proben verschiedener Wasser einer grösseren Anzahl Chemiker zugleich zur Untersuchung gegeben. Der Bericht unterwirft auf Grund der erhaltenen Resultate die Fehler der einzelnen Methoden einer Discussion und bespricht, gestützt auf die mit denselben Wassern angestellten mikroskopischen und physiologischen Versuche, die Zulässigkeit von Schlüssen aus den Resultaten der Analyse auf die Branchbarkeit eines Trinkwassers. Die Abhandlung eignet sich nicht zum Auszuge.

Schertel.

Ueber Ammoniakbestimmung bei der Wasseranalyse von Charles W. Marsh (*Amer. chem. Journ.* 4, 188—192). Verfasser zeigt an einer Reihe von Analysen, dass die Summe von freiem Ammoniak (durch Kochen abtreibbar) und Albuminoid-Ammoniak (nach Entfernung des freien Ammoniaks und Zusatz von Permanganat durch Kochen abtreibbar) stets geringer gefunden wird, als das Gesamt-Ammoniak (nach Zusatz von Permanganat abtreibbar). Das Deficit ist dadurch zu erklären, dass beim Abtreiben des freien Ammoniaks ein Theil der stickstoffhaltigen Substanz, welche mit Permanganat Ammoniak zu liefern vermag, mitverflüchtigt wird. In der That erhielt man, als die das freie Ammoniak enthaltenden Destillate nochmals und zwar nach Zusatz von Permanganat destillirt wurden, einen grösseren Betrag von Ammoniak, welcher das Deficit völlig oder beinahe verschwinden macht.

Gabriel.

Nachweisung von Chlorkalk in Wasser von A. Anthony Nesbit (*Chem. News* 46, 43). Verfasser bedient sich zur Entdeckung geringer Mengen Chlorkalks in Abfallwassern eines Jodkaliumstärkekleisters. Da ein Ueberschuss dieses Reagens den Eintritt der blauen Färbung vereiteln soll (wohl in dem Falle, dass das Jodkalium alkalisch ist? Der Referent), so lässt er den Kleister aus einer Bürette in kleinen Mengen zufließen.

Schertel.

Untersuchungen des Mineralwassers von Gruben bei Scharfenberg unweit Meissen von H. Fleck (*X. u. XI. Jahresber. der K. chem. Centralstelle für öffentl. Gesundheitspflege zu Dresden* 1882, 58—62). Das Brunnenwasser zeigte eine Temperatur von $+9.5^{\circ}\text{C}$. bei einer äusseren Lufttemperatur von $+11.4^{\circ}\text{C}$.; das specifische Gewicht betrug 1.0022 bei $+15^{\circ}\text{C}$. Ein Liter des Wassers liefert 2.3059 g Verdampfungsrückstand, bestehend aus:

1.4545 g	schwefelsaurem Kalk,
1.0115 »	doppeltkohlensaurem Kalk,
0.0081 »	» Zink,
0.0004 »	» Kupfer,
Spur von	» Kobalt,
0.1751 g	» Eisen,
0.0865 »	» Mangan,
0.0011 »	» Baryt,
0.0116 »	» Strontian,
0.0690 »	» Magnesia,
0.0015 »	» Ammoniak,
0.2345 »	Chlormagnesium,
0.0282 »	Chlorkalium,
Spur von	Chlorlithium,
0.2767 g	Chlornatrium,
0.0305 »	kieselsaurem Natrium,
0.0101 »	Kieselsäure.

Die Brunnenquelle ist zur Zeit als die Eisen- und Mangan-reichste Mineralquelle unter allen bis jetzt bekannten Heilquellen zu betrachten.

Proskauer.

Ueber die Analyse von Dynamiten von G. Lunge (*Dingler's polyt. Journ.* 245, 171—173). Nitroglycerin, ganz rein oder Feuchtigkeit, Harz u. dergl. gleichmässig durch seine Masse vertheilt enthaltend, wie man es nach dem Verdunsten des ätherischen Auszugs aus Dynamit erhält, lässt sich leicht, schnell und genau im Nitrometer (Lunge, *diese Berichte* XI, 434 u. s. w.) analysiren, und zwar können im früheren Apparat 0.12 g, im neueren 0.3—0.35 g angewandt werden. Man verfährt dabei so, dass man die betreffende Menge Substanz, dann 2 cem concentrirter Schwefelsäure in den Becher des Instruments tropft,

diese einsaugt und mit etwa 2 und 1 ccm Säure nachspült, darnach schüttelt und nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen die Menge des Stickoxydes abliest. Enthält die Dynamitsorte nur noch Nitrocellulose neben Nitroglycerin, so wird ein abgewogenes Stück im Becher mit Schwefelsäure gelöst, eingesogen u. s. w., und man erfährt den Gesamtstickstoff; den davon auf Nitroglycerin entfallenden Betrag ergibt die Analyse des Aetherextraktes. Dagegen lösen sich cellulosehaltige Dynamite zu langsam in Schwefelsäure; sie müssen mit Aether extrahiert werden. Letzteres ist auch unentbehrlich, wenn der Dynamit Salpeter enthält. Ein Dynamit, welcher Nitroglycerin, Cellulose und Salpeter enthielt, sogenannter Trauzl'scher, wurde wie folgt analysirt: ca. 10 g der Substanz gaben durch Wägung vor und nach 24 stündigem Verweilen im Exsiccator die Feuchtigkeit. Man extrahirt mit Aether, verdunstet den Auszug bei mässiger Wärme; sein Gewicht und das des Rückstandes sollen sich nahezu ergänzen zu 10 g. Eine Probe des Extrakts, im Nitrometer analysirt, giebt das Reinglycerin. Den Rückstand befreit man durch Waschen mit Wasser vom Salpeter, der entweder direkt in Waschwässern bestimmt wird, oder man findet ihn aus der Differenz, wenn man den unlöslichen Rest einige Stunden bei 70–80°, dann mindestens 24 Stunden im Exsiccator trocknet und sein Gewicht von dem des ersten Rückstands abzieht. Aus dem Reste, der aus Cellulose und 1 bis 2 pCt. Nitrocellulose besteht, kann letztere mit Schwefelnatrium oder Aetheralkohol extrahiert werden. — Nitrobenzol (und wahrscheinlich auch andere Nitrokörper) geben zum Unterschied von Salpetersäureestern im Nitrometer kein Stickoxyd.

Gabriel.

Ueber die Ursache der sauren Reaktion mancher Papiersorten von Feichtinger (*Dingler's polyt. Journ.* 245, 174–176). Sämmtliche vom Verfasser untersuchten Papiersorten mit Harzleimung [nicht mit thierischer Leimung] reagierten mehr oder weniger sauer. Dies zeigt sich, wenn man feuchtes, blaues Lakmuspapier zwischen das zusammengefaltete Papier legt, schon nach kurzer Zeit, resp. nach $\frac{1}{2}$ –1 Tag. Durch zweimalige, je zweitägige Extraktion mit 90 procentigem, kaltem Alkohol wurde als Ursache der Reaktion freie Schwefelsäure erkannt. Der Gehalt betrug pro Bogen 0.0025, 0.0016, 0.0018 g Schwefelsäure bei drei verschiedenen Sorten. Durch Wasser kann man wegen der Harzleimung nicht einmal durch 4fache Auskochung die Säure völlig eliminieren. Die freie Säure kann entweder von dem nach der Chlorbleiche angewandten Antichlor (Natriumhyposulfit) oder von dem beim Leimen benutzten Alaun, resp. Aluminiumsulfat, herühren. Wahrscheinlich wird durch Verwendung des Alauns bei der Harzleimung freie Schwefelsäure in die Papiermasse gebracht und verbleibt darin.

Gabriel.

Beiträge zur Untersuchung der Fette von H. Yssel de Schepper und A. Geitel (*Dingler's polyt. Journ.* 245, 295—302). Um den Werth eines Fettes zu beurtheilen, muss man kennen: 1. den Nichtfettgehalt (Wasser, Sand u. s. w.), 2. den Gesamtgehalt an Fettsäuren und Glycerin, der sich wesentlich mit dem Gehalt an Neutralfett ändert, 3. die Menge an Kerzenmaterial, d. h. an festen Fettsäuren. — Zur Wasserbestimmung werden 40—50 g Material unter zeitweiligem Rühren 1 Stunde bei 110°, dann 2 Stunden bei 125° getrocknet. (Mitverflüchtigung von freiem Glycerin und Fettsäuren.) Filtrirt man die getrocknete Masse bei 60—70°, wäscht das Filter mit heissem Benzol aus und trocknet es bei 80—90°, so erfährt man den Schmutzgehalt. (Freies Glycerin muss mit Wasser ausgewaschen werden; in seifenhaltigen und daher schlecht filtrirenden Fetten empfiehlt sich überdies noch eine Aschenbestimmung.) Was die Bestimmung der Fettsäuren und des Glycerins angeht, so suchte man zunächst das mittlere Molekulargewicht des bei der Verseifung resultirenden Fettsäurengemisches zu erfahren. Zu dem Zwecke wurden 50 g Fett mit 40 ccm Kalilauge von 1.4 specifischem Gewicht und 40 ccm Alkohol verseift, mit 1 L Wasser $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht, mit Schwefelsäure versetzt und 1—5 g der abgeschiedenen Fettsäuren (A) mit Kalilauge (100 ccm = 10 g Margarinsäure = 37.037 ccm Normalsäure) titrirt. Mit derselben Lauge titrirt man 1 g des getrockneten Fettes [es bedeuten die Anzahl der verbrauchten $\frac{1}{10}$ ccm], wodurch man den Betrag der freien Fettsäuren erfährt; derselbe giebt, vom Gewicht des Fettes abgezogen, den Betrag des Neutralfettes. Verfasser fanden, dass man das Molekulargewicht der Talg- und Palmölfettsäuren ohne zu grossen Fehler gleich 270 setzen darf, und dass alsdann die nachstehenden, empirischen Formeln den Procentgehalt an Glycerin (g) und Fettsäuren (f) zwar nicht absolut, aber für Vergleiche genügend richtig ergeben: $g = 10.5 \frac{(100 - n)}{100}$; $f = 94.5 \frac{(100 - n)}{100} + n$.

Zur Werthbestimmung der Fettsäuren wird eine Probe von A., die völlig frei von Neutralfett sein muss, auf den Erstarrungspunkt (E.-P.) geprüft. Derselbe lässt den Gehalt der Fettsäuren an Olein und Stearin erkennen, wenn man die beigelegten, von den Verfassern angefertigten Erstarrungspunktstabellen für Gemische von Olein (E.-P. 5.4°) und Palmölstearin (E.-P. 55.4°) resp. Talgstearin (E.-P. 54.8°) zu Rathe zieht. Tabellarisch geordnete Analysen von diversen Fetten und Palmölen, sowie eine Tabelle über die Erstarrungspunkte verschiedener Gemenge von Olein (E.-P. 5.4°) mit gemischtem Stearin (E.-P. 48°) beschliessen die Arbeit.

Gabriel.

Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Alkalisulfocarbonaten von E. Lombard de Bouquet (*Monit. scientif.* 1882, 994—996). Ein Viertelliterkolben wird mit 25 g des betreffenden Sulfocarbonats

(Schwefelkohlenstoff-Schwefelkali), 25 g Kupfersulfat und 50 cem Wasser beschickt und durch ein den Korkstopfen durchsetzendes Ableitungsrohr mit einer in Kältemischung stehenden gläsernen Kühle-
 schlinge verbunden, an welche sich der Reihe nach ein in $\frac{1}{10}$ cem ge-
 theiltes, kalt gehaltenes Sammelrohr, 2 Liebig'sche Apparate (der
 eine mit alkoholischem Kali, der andere mit Olivenöl gefüllt), ein
 schwerschmelzbares, mit Drahtnetz gefülltes, zur Rothgluth erhitztes
 Rohr, endlich zwei, Salzsäure und Bromwasser enthaltende Flaschen
 schliessen. Der durch Erhitzen des Kolbeninhaltes entweichende
 Schwefelkohlenstoff condensirt sich zum Theil im Sammelrohr (nebst
 Wasser), theils wird er in den Liebig'schen Röhren absorbirt, der
 Rest wird in dem glühenden Rohr durch einen Sauerstoffstrom zu
 schwefliger Säure verbrannt und durch das Bromwasser zu Schwefel-
 säure oxydirt. Der Schwefelkohlenstoffgehalt lässt sich auch indirekt
 bestimmen, wenn man den Gewichtsunterschied des Viertelliterkolbens
 sammt Inhalt vor und nach der Destillation bestimmt und von der
 Differenz das Gewicht des im Sammelrohr befindlichen Wassers abzieht.

Gabriel.

Nachweis organischer Säuren im Phenol von W. Bachmeyer
 (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 548). Ein wässeriger Auszug von Rothholz
 wird zur Prüfung des Phenols auf einen Gehalt an organischen Säuren
 empfohlen, insofern ersteres die Farbe desselben nur sehr wenig ver-
 ändert, letztere diese dauernd auslöscht.

WIII.

Ueber die Beziehung zwischen dem specifischen Gewicht, dem Fettgehalte und dem Gehalte an Nichtfett in der Trockensubstanz der Milch von O. Hehner (*The Analyst* VII, 129—135).
 Verfasser sucht vor Allem in der vorliegenden Abhandlung zu er-
 mitteln, ob das specifische Gewicht der Trockensubstanz, welche
 nicht aus Fett besteht, hinreichend constant ist, um für die Milch-
 analyse verwerthet werden zu können; man würde alsdann, wie dies
 auch von F. Clausnitzer und Adolph Mayer (*Forsch. auf d. Gebiete
 der Viehhalt. u. s. w.* 1879, 265—70) angestrebt haben, im Stande sein,
 aus dem specifischen Gewicht und der Trockensubstanz das
 Nichtfett in der letzteren und somit auch den Fettgehalt zu
 bestimmen. Verfasser geht davon aus, dass, wenn jedes Procent von
 Trockensubstanz ohne Fett (S) das specifische Gewicht der Milch (G)
 über 1.000 (0.001) zu dem Faktor s erhebt, jedes Procent Fett (F)
 dasselbe zu der Zahl f erniedrigt. Ist T der Gesamttrückstand,
 so würde S gleich sein $\frac{G + T \cdot f}{s + f}$. Während Clausnitzer und Mayer
 den Werth für f zu 1.00 (0.001) angeben, berechnet Hehner den-
 selben nach den Untersuchungen von Wynter Blyth (Das speci-
 fische Gewicht der Fette, *Analyst* V, 76) und von Wigner (Berech-
 nung der Ausdehnung von Butterfett, *Analyst* IV, 184) nur zu 0.725

(0.000725). Aus einer Reihe von Versuchen hat Verfasser ferner festgestellt, dass jedes Procent der festen Bestandtheile, die nicht aus Fett bestehen (also s), das specifische Gewicht der Milch um 3.605 (0.003605) erhöht; dieser Faktor kann selbst für abgerahmte und sehr fettreiche Milch gelten. Nach Einschaltung dieser Werthe würde die obige Formel lauten: $S = \frac{G + T \cdot 0.725}{4.33}$, d. h. man erhält die Trockensubstanz minus Fett, sobald man den Gesamttrückstand mal 0.725 zum specifischen Gewicht der Milch addirt und die Summe durch 4.33 (3.605 + 0.725) dividirt; aus dieser Grösse ergibt sich nach Subtraktion vom Gesamttrückstand der Fettgehalt. Eine Differenz von 0.1 (0.0001) im specifischen Gewichte bewirkt eine Differenz von 0.023 pCt. bei dem berechneten Resultate, und ein Fehler von 0.1 pCt. beim Gesamttrückstand einen solchen von 0.017 pCt. an Nichtfettfixum. Verfasser giebt schliesslich folgende Tabelle zur Berechnung des Nichtfetts in der Trockensubstanz aus dem specifischen Gewichte und dem Gesamttrückstand (siehe umstehend S. 2936 u. 2937):

Gesamt -

Spec. Gewicht	11.0	11.2	11.4	11.6	11.8	12.0	12.2	12.4	12.6	12.8
1029.0	8.54	8.57	8.61	8.64	8.67	8.70	8.74	8.77	8.80	8.84
2	8.59	8.62	8.66	8.69	8.70	8.73	8.77	8.80	8.83	8.87
4	8.63	8.66	8.70	8.73	8.76	8.79	8.83	8.86	8.89	8.93
6	8.68	8.71	8.75	8.78	8.81	8.85	8.89	8.91	8.94	8.98
8	8.72	8.75	8.79	8.82	8.85	8.88	8.92	8.95	8.98	9.02
1030.0	8.77	8.80	8.84	8.87	8.90	8.93	8.97	9.00	9.03	9.07
2	8.82	8.85	8.89	8.92	8.95	8.98	9.02	9.05	9.08	9.12
4	8.86	8.89	8.93	8.96	8.99	9.02	9.06	9.09	9.12	9.16
6	8.91	8.94	8.98	9.01	9.04	9.07	9.11	9.14	9.17	9.21
8	8.95	8.98	9.02	9.05	9.08	9.11	9.15	9.18	9.21	9.25
1031.0	9.00	9.04	9.07	9.10	9.13	9.16	9.20	9.23	9.26	9.30
2	9.05	9.09	9.12	9.15	9.18	9.21	9.25	9.28	9.31	9.35
4	9.09	9.13	9.16	9.19	9.22	9.25	9.29	9.32	9.35	9.39
6	9.14	9.18	9.21	9.24	9.27	9.30	9.34	9.37	9.40	9.44
8	9.18	9.22	9.25	9.28	9.31	9.34	9.38	9.41	9.44	9.48
1032.0	9.23	9.27	9.30	9.33	9.36	9.39	9.43	9.46	9.49	9.53
2	9.28	9.32	9.35	9.38	9.41	9.44	9.48	9.51	9.54	9.58
4	9.33	9.37	9.40	9.43	9.46	9.49	9.53	9.56	9.59	9.63
6	9.37	9.41	9.44	9.47	9.50	9.53	9.57	9.60	9.63	9.67
8	9.42	9.45	9.49	9.52	9.55	9.58	9.62	9.65	9.68	9.72
1033.0	9.47	9.50	9.54	9.57	9.60	9.63	9.67	9.70	9.73	9.77
2	9.51	9.54	9.58	9.61	9.64	9.67	9.71	9.74	9.77	9.81
4	9.56	9.59	9.63	9.66	9.69	9.72	9.76	9.79	9.82	9.86
6	9.60	9.63	9.67	9.70	9.73	9.76	9.80	9.83	9.86	9.90
8	9.65	9.68	9.72	9.75	9.78	9.81	9.85	9.88	9.91	9.95

Rückstand.

13.0	13.2	13.4	13.6	13.8	14.0	14.2	14.4	14.6	14.8
8.87	8.90	8.94	8.97	9.00	9.03	9.07	9.10	9.13	9.17
8.90	8.93	8.97	9.00	9.03	9.06	9.10	9.13	9.16	9.20
8.96	8.99	9.03	9.06	9.09	9.12	9.16	9.19	9.22	9.26
9.01	9.04	9.08	9.11	9.14	9.17	9.21	9.24	9.27	9.31
9.05	9.08	9.12	9.15	9.18	9.21	9.25	9.28	9.31	9.35
9.10	9.13	9.17	9.20	9.23	9.26	9.30	9.33	9.36	9.39
9.15	9.18	9.22	9.25	9.28	9.31	9.35	9.38	9.41	9.45
9.19	9.22	9.26	9.29	9.32	9.35	9.39	9.42	9.45	9.49
9.24	9.27	9.31	9.34	9.37	9.40	9.44	9.47	9.50	9.54
9.28	9.31	9.35	9.38	9.41	9.44	9.48	9.51	9.54	9.58
9.33	9.36	9.40	9.43	9.46	9.49	9.53	9.56	9.59	9.63
9.38	9.41	9.45	9.48	9.51	9.54	9.58	9.61	9.64	9.68
9.42	9.45	9.49	9.52	9.55	9.58	9.62	9.65	9.68	9.72
9.47	9.50	9.54	9.57	9.60	9.63	9.67	9.70	9.73	9.77
9.51	9.54	9.58	9.61	9.64	9.67	9.71	9.74	9.77	9.81
9.56	9.59	9.63	9.66	9.69	9.72	9.76	9.79	9.82	9.86
9.61	9.64	9.68	9.71	9.74	9.77	9.81	9.84	9.87	9.91
9.66	9.69	9.73	9.76	9.79	9.82	9.86	9.89	9.92	9.96
9.70	9.73	9.77	9.80	9.83	9.86	9.90	9.93	9.96	10.00
9.75	9.78	9.82	9.85	9.88	9.91	9.95	9.98	10.01	10.05
9.80	9.83	9.87	9.90	9.93	9.96	10.00	10.03	10.06	10.10
9.84	9.87	9.91	9.94	9.97	10.00	10.04	10.07	10.10	10.14
9.90	9.92	9.96	9.99	10.02	10.05	10.09	10.12	10.15	10.19
9.94	9.96	10.00	10.03	10.06	10.09	10.13	10.16	10.19	10.23
9.99	10.01	10.05	10.08	10.11	10.14	10.18	10.21	10.24	10.28

Proskaner.

Bemerkung zu der Berechnung von MilCHFett nach der Formel von Clausnitzer und Mayer von Wynter Blyth (*Analyst* VII, 136). Verfasser hat nach dieser Methode in 41 Milchproben das Fett bestimmt (vgl. obiges Referat über die Abhandlung von O. Hehner, *Analyst* VII, 129) und gelangt zu dem Schluss, dass für praktische Zwecke in der Mehrzahl von Fällen hinreichend genaue Resultate erhalten werden.

Proskauer.

Extraktbestimmungen in Kaffee von J. Skalweit (*Repert. d. analyt. Chemie* 1882, No. 15, 227—229). Verfasser weist darauf hin, dass man aus dem specifischen Gewichte der Kaffeeauskochen die Extraktmengen ermitteln könnte. Die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche ergaben, dass dieselbe Kaffeesorte verschieden — braun, hellbraun und schwarz — gebraut bei derselben Extraktionsweise — 50 g Kaffee mit 250 ccm Wasser drei Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, nach dem Erkalten auf dasselbe Gewicht gebracht — gleiche Extraktmengen liefert und dass deren Lösungen gleiches specifisches Gewicht besitzen. Dampft man aber eine Kaffeeextraktlösung ein, so scheiden sich bald organische Salze ab, und die analytischen Resultate im Vergleich mit dem specifischen Gewicht werden verändert; der Aschengehalt nimmt zu, der Kaffeingehalt vermindert sich im Verhältniss zu dem bei 100° getrockneten Extrakt. Skalweit giebt am Schlusse seiner Arbeit die folgende, zur Ermittlung des Kaffeeextraktes aus dem specifischen Gewichte aufgestellte Tabelle (siehe nebenstehend Seite 2939):

Verbessertes Verfahren der Theobrominbestimmung in Cacao und Chocolate von L. Legler (*X. und XI. Jahresber. der königl. chem. Centralstelle für öffentl. Gesundheitspflege zu Dresden* 1882, S. 33 bis 43). Verfasser hat nach der von Wolfram angegebenen Theobrominbestimmung (*diese Berichte* XII, 1135) keine günstige Resultate erhalten und aus diesem Grunde und noch anderen Gründen das Verfahren in folgender Weise modificirt. Der Cacao (20—25 g) oder die Chocolate (50 g) wird nach der vollständigen Entfettung mit 500 ccm einer 4—5 procentigen Schwefelsäure auf dem Wasserbade einige Stunden digerirt und das Theobromin aus der abfiltrirten sauren Lösung durch einen Ueberschuss von phosphorwolframsaurem Natrium gefällt. Den Niederschlag, welcher auch Proteinsubstanzen, Farbstoffe u. s. w. enthält, soll man erst nach dem vollständigen Absetzen (24 Stunden) filtriren, mit einer 6—8 procentigen Schwefelsäure auswaschen und dann in chlorfreier Natronlauge oder in einer Natriumcarbonatlösung auflösen. In der Lösung wird das Alkali durch Schwefelsäure so weit abgestumpft, dass die Reaktion der Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch bleibt, die Flüssigkeit unter Zusatz von Quarzsand vollkommen eingedampft und der Rückstand, nachdem der-

Tabelle zur Ermittlung des Kaffeeextraktes aus dem spec. Gewicht.

Spec. Gew. bei 17.5° C.	Extrakt aus 100 g	Spec. Gew. bei 17.5° C.	Extrakt aus 100 g	Spec. Gew. bei 17.5° C.	Extrakt aus 100 g	Spec. Gew. bei 17.5° C.	Extrakt aus 100 g
1.001	0.36	1.022	6.13	1.065	15.82	1.165	36.79
1.002	0.71	1.024	6.58	1.070	16.26	1.170	37.65
1.003	1.03	1.026	7.03	1.075	18.10	1.175	38.50
1.004	1.34	1.028	7.48	1.080	19.14	1.180	39.33
1.005	1.65	1.030	7.93	1.085	20.17	1.185	40.16
1.006	1.95	1.032	8.38	1.090	21.20	1.190	40.98
1.007	2.25	1.034	8.83	1.095	22.22	1.195	41.79
1.008	2.55	1.036	9.28	1.100	23.24	1.200	42.60
1.009	2.84	1.038	9.73	1.105	24.26	1.205	43.41
1.010	3.13	1.040	10.18	1.110	26.26	1.210	44.22
1.011	3.40	1.042	10.63	1.115	27.24	1.215	45.03
1.012	3.66	1.044	11.08	1.120	28.22	1.220	45.84
1.013	3.91	1.046	11.53	1.125	29.20	1.225	46.65
1.014	4.16	1.048	11.98	1.130	30.28	1.230	47.45
1.015	4.41	1.050	12.43	1.135	31.25	1.235	48.25
1.016	4.66	1.052	12.88	1.140	32.22	Grenze der Eindamp- barkeit.	
1.017	4.91	1.054	13.33	1.145	33.17		
1.818	5.17	1.056	13.78	1.150	34.11		
1.019	5.41	1.058	14.23	1.155	35.02		
1.020	5.65	1.060	14.68	1.160	35.91		

Prokauer.

selbe bei 110° wohl getrocknet worden ist, mit Amylalkohol auf dem Wasserbade bei 70—90° C. extrahirt. Es empfiehlt sich für diese Extraktion des Alkaloids einen vorher mit Alkalien behandelten, dann rektifizirten und schliesslich von Wasser befreiten Amylalkohol zu verwenden. Das Extrakt wird, nach der Entfernung des grössten Theiles des Amylalkohols durch Abdestilliren, in einer tavirten Platinschale abgedunstet, getrocknet und gewogen; man glüht dann gelinde, wägt zurück und bringt die Aschenmenge von der ersten Wägung in Abzug; der Rest ist Theobromin. Die Aschen, deren Menge meist sehr gering ist, besteht aus Kochsalz, herrührend von der unreinen Natronlauge. Statt des Amylalkohols lässt sich auch gewöhnlicher Alkohol anwenden; derselbe löst zwar das Theobromin schneller auf als der erstere, das Alkaloid ist aber nicht so rein und hinterlässt mehr Asche. — Die Eigenschaft der meisten Alkaloide, mit phosphorwolframsaurem Natron unlösliche Niederschläge zu geben, hat dem Verfasser auch dazu gedient, einige andere Alkaloide qualitativ nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, z. B. Morphin in Arzneimitteln, Veratrin im Schneeberger Schnupftabak. Ein allgemeines Verfahren aber darauf zu gründen, dürfte an dem Umstande scheitern, dass nicht alle Alkaloide, und manche nicht vollständig, durch das Reagens gefällt werden, und dass die Methode eine gewisse Constanz und Widerstandsfähigkeit der Basen voraussetzt, die aber nur bei der Minderzahl derselben vorhanden ist.

Proskauer.

Tafeln zur schnellen Ermittlung des Alkoholgehaltes geistiger Flüssigkeiten nach Gewichtsprocenten bei der Destillationsmethode (berechnet auf Grund der Hönner'schen Tafeln) von G. Dahm (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 21, 485). In den gebräuchlichen Alkoholtafeln findet man nach Ermittlung des specifischen Gewichtes des Destillates den Alkoholgehalt der zu prüfenden Flüssigkeit in Volumprocenten angegeben. — Die Unbequemlichkeit einer Umrechnung ist die Ursache, dass man noch meist den Alkoholgehalt in Wein, Bier u. s. w. nach Volumprocenten angiebt, während die anderen Bestandtheile in Gewichtsprocenten ausgeführt sind. — Der Verfasser hat deshalb Tafeln zusammengestellt, aus welchen ohne umständliche Rechnung der Alkoholgehalt bei Benutzung der gewöhnlichen Bestimmungsmethode in Gewichtsprocenten gefunden werden kann.

Witt.

Nachweis von Soda in Milch von W. Bachmeyer (*Zeitschr. f. anal. Chemie* 21, 548). Nach dem Verfasser wird ein Sodagehalt der Milch (bis zu 0.3 pCt. im Liter) durch die grüne Färbung erkannt, welche dieselbe nach Zusatz von 3—5 ccm Tanninlösung zu etwa 15 ccm Milch nach 8—12stündigem Stehen annimmt. Untrüglich ist der Nachweis, wenn durch Zusatz von etwas verdünnter Essig-

säure die grüne Farbe in ein vorübergehendes Roth verwandelt wird. Die zu untersuchende Milch muss alkalisch reagiren. viii.

Ueber den Nachweis von Benzoëssäure und Borsäure in der Milch von E. Meissl (*Zeitschr. f. anal. Chemie* 21, 531). Zur Prüfung auf Benzoëssäure werden 250—500 cem Milch mit einigen Tropfen Kalk- oder Barytwasser alkalisch gemacht, auf $\frac{1}{4}$ eingedampft, mit Gypspulver (oder Sand) zu einem Brei angerührt und auf dem Wasserbade eingetrocknet. (Von condensirter Milch nimmt man 100 bis 150 g). Die trockne Masse wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit 50 pCt. Alkohol kalt ausgeschüttelt, das Filtrat abermals mit Barytwasser eingedampft und mit Aether ausgeschüttelt, der beim Verdunsten die Benzoëssäure nahezu rein hinterlässt. Der Gewichtsverlust des bei 60° getrockneten Rückstandes nach dem Verjagen der Benzoëssäure durch Sublimation giebt die Menge derselben. — Borsäure findet man am sichersten, wenn 100 cem Milch durch Kalk alkalisch gemacht und verascht werden. — Die Asche wird in wenig concentrirter Salzsäure gelöst und zur Trockne bis zum völligen Verjagen der überschüssigen Salzsäure eingedampft. Der Krystallbrei wird mit ganz verdünnter Salzsäure und Curcumatinktur durchfeuchtet und im Wasserbade eingetrocknet. Bei Gegenwart von Borsäure wird er zinnober- bis kirschroth gefärbt. 0.001 pCt. Borsäure in der Milch sollen sich dadurch noch nachweisen lassen. — Concentrirte Salzsäure giebt mit Curcumatinktur auch eine kirschrothe Färbung, aber dieselbe verschwindet auf Wasserzusatz und geht beim Trocknen in eine braune Farbe über, während die Borsäurefärbung erst beim Trocknen hervortritt und erst durch viel oder kochendes Wasser aufgehoben wird. viii.

Methoden zur Bestimmung der fixen organischen Säuren im Wein nebst einer genauen, auf neuer Grundlage beruhenden Methode zur Bestimmung der freien Weinsäure von C. Schmitt und C. Hiepe (*Zeitschr. f. anal. Chemie* 21, 534). Nach einer Kritik der Kayser'schen Methode (welche unter anderem namentlich deshalb als unbrauchbar bezeichnet wird, weil die Aepfelsäure beim Eindampfen mit Salzsäure einer Zersetzung unterliegt) wird eine Methode empfohlen, die auf folgenden Principien beruht.

1. Möglichst vollständige Abscheidung der gesammten Weinsäure aus dem concentrirten, neutralisirten Wein als Kalksalz und Berechnung derselben aus der Menge Normalsalzsäure, welche der durch Glühen des weinsäuren Kalkes erhaltene Aetzkalk zur Sättigung erfordert, unter Anwendung einer Correktion für die im Filtrat gelöst gebliebene Weinsäure.

2. Fällung der gemischten Kalksalze der Aepfelsäure und Bernsteinsäure aus dem Filtrat vom weinsäuren Kalk mittelst Alkohols.

3. Ueberführung dieser gewogenen Kalksalze in neutrale Alkalisalze, Fällung der Bernsteinsäure, Umrechnung derselben in Kalksalz und Berechnung der Aepfelsäure aus der Differenz des Gewichtes der gesammten Kalksalze und des bernsteinsäuren Kalkes. Die Fällung der Bernsteinsäure geschieht durch Chlorbaryum in der Siedehitze.

Da namentlich extraktreiche Weine beim Concentriren stark gefärbte, schlecht filtrirende Flüssigkeiten liefern, so werden die Säuren zunächst in Form ihrer Bleisalze abgeschieden und nach Zerlegung derselben durch Schwefelwasserstoff die wässrige Lösung concentrirt. — Die genauere Beschreibung des Verfahrens, sowie die analytischen Belege müssen im Original nachgesehen werden. Zur Bestimmung der freien Weinsäure muss eine möglichst genaue Weinsteinbestimmung ausgeführt werden. Hierzu wurde die Methode von Berthelot und Flenriou zweckmässig befunden. Der ausgeschiedene Weinstein soll in wenig Wasser gelöst und dann unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator mit $\frac{1}{10}$ Natronlauge titirt werden. Das Gewicht des Weinstains mit 0.8 multiplicirt, liefert die demselben entsprechende Weinsäure und durch die Vergleichung mit der ermittelten Gesamtweinsäure ergibt sich die Menge der freien Weinsäure. wiii.

Ueber den Glyceringehalt des Bieres von C. Amthor (*Zeischr. f. anal. Chemie* 21, 541). Der Verfasser hat eine Reihe von Bieren nach der Methode von Clausnizer auf den Glyceringehalt geprüft und gefunden, dass derselbe nicht über 0.3 pCt. steigt und nicht unter 0.05 pCt. fällt. Ein Bier mit 0.3 pCt. Glycerin dürfte darnach schon verdächtig erscheinen. Langsamer vergohrenes Bier scheint mehr Glycerin zu enthalten als das rascher vergohrene. wiii.

Zur Gerbstoffbestimmung von Ferd. Simand (*Dingler's polyt. Journ.* 246, 133—140). Verfasser empfiehlt, auf eine grössere Zahl von Analysen gestützt, statt des zur Fixirung der gelösten Gerbstoffe gebräuchlichen Hautpulvers, welches nicht leicht zu beschaffen ist, leichter erhältliche Stoffe, nämlich das leimgebende Gewebe der Knochen (wie es nach Behandlung der Röhrknochen mit Soda und Salzsäure zurückbleibt) oder Hornschläuche (der knochenartige, Gefässe führende Kern der Hörner vom Rind) zu benutzen, und giebt eine kurze Beschreibung, wie man sich die beiden Ersatzmittel sowie auch Hautpulver bereiten kann. Es ist bezüglich der Gerbstofftitrirung bemerkenswerth, dass alle drei Stoffe an destillirtes Wasser keine durch Chamäleon merklich oxydirbare Substanz abgeben, dass aber die Menge der von (100 g) Wasser gelösten Materien für (10 g) Hautpulver resp. extrahirte Knochen, resp. Hornschläuche sich nach 48stündiger Digestion mit 200 g Wasser stellt auf 0.025 g, resp. 0.008, resp. 0.004—0.005 g, mithin für ersteres am grössten ist. Gabriel.

Zur Bestimmung der Gerbsäure von Ferd. Simand (*Dingler's polyt. Journ.* 246, 41—42). Eine gewisse Menge Eichenrinde wurde mit destillirtem Wasser auf ein bestimmtes Volumen abgekocht und vom erkalteten, filtrirten Extrakt zwei Mal je 100 ccm eingedampft, getrocknet und nach Abzug der Asche die Menge der organischen Stoffe (A) bestimmt. Aus zwei anderen Partien zog Verfasser mit Hornschlächchen den Gerbstoff aus und dampfte das Filtrat ein: [es zeigte nach dem Eindampfen auf $\frac{1}{10}$ seines Volumens mit Leimlösung allerdings noch deutliche Reaktion auf Gerbsäure]: so ergab sich nach Abzug der Asche die Menge der von den Hornschlächchen nicht aufgenommenen Materie (Nichtgerbstoff), welche von A subtrahirt den Betrag der gerbenden Stoffe angiebt. — Um das Aequivalent für Eichengerbsäure gegen Oxalsäure zu controliren, wurden je 100 ccm der obigen Eichenabkochung auf 500, resp. 600, resp. 900 ccm verdünnt und mit Chamäleon (1 ccm = 0.001851 g Eisen) titrirt, sie ergab sich im Mittel aus sechs Versuchen: 56 Eisen = 60.11 Eichengerbsäure [Maximum 60.85; Minimum 59.72], während Oser 62.29 gefunden hat. Verfasser glaubt indess, dass der richtige Werth noch unbedeutend höher als der Oser'sche liegen wird, weil das Hornschlauchfiltrat noch Gerbsäure enthielt (s. o.), aber andererseits von der Haut gewisse Mengen sogenannter Farbstoffe aufgenommen werden, welche gar nicht oder nur wenig bei Gegenwart von Indig und Gerbsäure durch Chamäleon oxydirt werden und daher das Verhältniss vergrössern.

Gabriel.

Zur Ermittlung der Gerbsäure in Gerbmateriellen, Lohbrühen und Gerbstoffabfällen von Gawalowski (*Zeitschr. für analyt. Chemie* 21, 552). Die Bestimmung der Gerbsäure nach der Fleck'schen Methode durch Fällung als Kupfertannat und Berechnung aus dem bei der Verbrennung resultirenden Kupferoxyd (durch Multiplikation mit 1.304) rektificirt der Verfasser dahin, dass er zunächst auf einem gewogenen Filter das getrocknete, gerbsaure Kupferoxyd wiegt, dann verbrennt und die Menge des resultirenden Kupferoxyds vom Gewichte des Kupfertannats abzieht.

Witt.

Die Darstellung des Traubenzuckers nach Neubauer's Vorschrift mittels der Schwarz'schen Methode und seine Reinheit von Worm-Müller (*Journ. f. prakt. Chemie* N. F. 26, 78—87) und **die Darstellung des Traubenzuckers und seine Titrirung mit Knapp'scher Flüssigkeit** von J. G. Otto (*Journ. f. prakt. Chemie* N. F. 26, 87—103). Die Verfasser modificiren die Schwarz-Neubauer'sche Methode der Darstellung des Traubenzuckers in folgender Weise: In 600 ccm 80procentigen Alkohols, dem circa 30 ccm rauchender Salzsäure zugesetzt sind, wird bei etwa 25° unter wieder-

holtem Schütteln im Laufe von 3—4 Wochen so viel fein gepulverten Rohrzuckers zugesetzt als aufgenommen werden kann. Die Lösung wird dann durch ein mit Alkohol angefeuchtetes Filter filtrirt und an einen kühlen Ort gestellt, wo während weiterer 4—6 Wochen circa 50 pCt. des angewendeten Rohrzuckers an Traubenzucker auskrystallisiert. Abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und bei allmählich ansteigender Temperatur getrocknet, ist dieser Zucker nach Analyse, Schmelzpunkt und seinem ganzen Verhalten ebenso rein, wie der aus Alkohol umkrystallisirte. Das Auscheiden des Zuckers als Syrup beim Umkrystallisiren vermeidet man dadurch, dass man die heiss gesättigte, filtrirte Lösung schnell in kaltem Wasser abkühlt, bis die Krystallisation beginnt. An einem kalten Orte vollendet sich dann dieselbe binnen 24 Stunden. Mit Aethylalkohol wird dasselbe gute Resultat erzielt, wie mit Methylalkohol. Nur lässt sich der aus Methylalkohol umkrystallisirte Zucker leichter aus dem Gefäss entfernen. Die Titrirung des Traubenzuckers mit Knapp'scher Lösung liefert, entgegen den Einwendungen von Soxhlet (*Journ. pr. Chem.* 21, 227—318), dann vollkommen genaue Resultate, wenn die Knapp'sche Flüssigkeit geeignet verdünnt und die Zuckerlösung allmählich zugesetzt wird. Bei einem Gehalt von 1—0.5 pCt. Zucker versetzt man die Knapp'sche Lösung mit 4 Volumen Wasser; bei noch geringerem Zuckergehalt mit 3—2 Volumen. Als Endreaktion wird entweder die Pillitz'sche angewendet, welche in der Einwirkung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff auf ein mit der Flüssigkeit befeuchtetes Filtrirpapier besteht, oder noch besser, es wird das Filtrat mit Essigsäure und Schwefelwasserstoff auf Quecksilber geprüft. (Vgl. auch Müller und Hagen in *Pflüger's Archiv* 16, 569 und 23, 220.)

Schotten.

Eine Methode zur schnellen Bestimmung der Salicylsäure in Getränken von A. Rémont (*Compt. rend.* 95, 786) beruht darauf, dass die zu prüfende Flüssigkeit (Wein oder Bier) mit Aether ausgezogen wird, die ätherische Lösung nach dem Verdampfen und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser mit Eisenchlorid geprüft und die Intensität der Färbung verglichen wird mit einer Flüssigkeit, die man durch Extrahiren einer entsprechenden Menge der gleichen, aber sicher salicylsäurefreien Flüssigkeit mit Aether und Zusatz einer Salicylsäurelösung von bekanntem Gehalt zum Rückstand der ätherischen Lösung erhält.

Pinner.

534. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

G. C. Trewby in London. Reinigung von Leuchtgas. (Engl. P. 1167 vom 10. März 1882.) Nach Abscheidung des Theeres kommt das Gas in einen Waschapparat, in welchem durch eine Säurelösung Ammoniak und ein Theil des Schwefelwasserstoffs absorbiert wird. Das Gas wird dann durch Ammoniaklösung geleitet, wo Kohlensäure und ferner Schwefelwasserstoff beseitigt wird, und passiert darauf einen dem ersten gleichen Waschapparat. Darauf kann das Gas in gewöhnlicher Weise weiter gereinigt werden, oder es wird durch Coks gezogen, welche mit Eisenvitriollösung getränkt und dann geglüht worden sind.

Friedr. G. Spornagel und Rich. Jacobsen in Berlin. Verfahren zur Herstellung von mit Wasser verdünnbaren und nach dem Trocknen unlöslichen Farbbindemitteln. (D. P. 20281 vom 22. April 1882.) Es werden eintrocknende Oele oder Wachs mit Alkali oder Alkalicarbonat verseift, oder die genannten Stoffe oder Harz werden mit 5 bis 10 pCt. Natriumphosphat (oder Natriumwolframat oder Natriumborat) zu einer Emulsion zusammengeführt. In diese oder in den Seifenleim wird sodann Casein bis zur Sättigung eingetragen. Die dickflüssige Masse wird vor dem Gebrauch mit Wasser stark verdünnt und mit Körperfarben gemischt.

W. Springer in London. Cellulose aus faserigen Pflanzen. (Engl. P. 1445 vom 25. März 1882.) Seepflanzen werden der Gährung unterworfen. Die homogene Masse wird in Wasser durchgeführt und gewaschen, wird dann in der Wärme mit einer 1- bis 5procentigen Alkalilösung und Seife (1 bis 2 pCt.) behandelt. Nach dem Auspressen wird die Pulpe mit Chlor gebleicht.

C. Scheibler in Berlin. Verfahren zur Zerlegung des in der Siedehitze erhaltenen Strontiumsaccharats in Strontiumhydroxyd und in Strontianhaltige Zuckerlösung. (D. P. 19339 vom 19. Februar 1882.) Das in der Siedehitze aus Melasse oder Säften gefällte zweibasische Strontiumsaccharat soll ohne Wasserzusatz für sich in compacten Massen erkalten. Auch dann findet Zersetzung in Strontiumhydroxyd $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und in Zuckerlösung statt, welche letztere Monostrontiumsaccharat gelöst enthält. Die Massen werden darauf in geeigneten Kästen mit Siebböden einer systematischen Auslaugung mit kaltem Wasser nach dem Gegenstromprincip unterworfen oder durch Ausschleudern in der Centrifuge getrennt.

C. B. Rene in Stettin. Präparationsapparat für Hölzer. (D. P. 20043 vom 16. Februar 1882.) Die Hölzer werden mit

Sauerstoff behandelt, der mittelst einer Holtz'schen Elektrisirmaschine ozonisirt wird. Der Sauerstoff wird durch Weissglühen von Barium-superoxyd gewonnen, welches in bekannter Weise aus Baryt dargestellt wird.

Eug. Turpin in Paris. Verfahren zur Herstellung von Untersalpetersäure und deren Verwendung zu Spreng- und Leuchtstoffen. (D. P. 19576 vom 21. October 1881.) Das Stickstofftetroxyd wird durch Erhitzen von Bleinitrat gewonnen. Die Gase werden erst durch Schwefelsäure geleitet (wobei sich aber wohl Bleikammerkrystalle bilden werden; Ref.) und werden dann in Condensatoren aus emaillirtem Gusscisen, die sich in einem Kühlapparat befinden, verdichtet. Der entweichende Sauerstoff wird aufgefangen. Die Flüssigkeit wird in verzinnnte Blechkannen gebracht. Ein Gemisch von gleichen Theilen Untersalpetersäure und Schwefelkohlenstoff bildet einen kräftigen Explosivstoff (Panklastit genannt), welcher durch Knallquecksilber oder Schiesspulver zur Explosion gebracht wird. Beim Erwärmen auf 200° explodirt derselbe noch nicht. An freier Luft brennt die Mischung mit glänzendem Licht (Selenophanit genannt). Man lässt dabei am besten beide Flüssigkeiten getrennt durch Capillarröhren auf die als Brenner dienende Schale fliessen. Die Brenner müssen durch Wasser gekühlt werden. Bei der Verbrennung entwickelt sich eine bedeutende Menge Wärme. Die Leuchtkraft der Mischung wird durch Phosphor, der in dem Schwefelkohlenstoff gelöst wird, erheblich erhöht (Heliophanit genannt). Es sind verschiedene Apparate zur Verwendung dieser Mischungen in der Patentschrift beschrieben.

Ludw. Roth in Wetzlar. Verfahren zur Herstellung von Cement durch Brennen von Bauxit mit kieselensäurehaltigen Materialien und Kalk. (D. P. 19800 vom 2. Februar 1882.) Zur Herstellung eines Cements, welcher 58 bis 63 pCt. Kalk, 22 bis 26 pCt. Kieselensäure und 6 bis 10 pCt. Thonerde enthält, werden Hohenofenschlacken oder ähnliche kieseläurereiche Stoffe verwendet, deren Kalkgehalt durch Zusatz von Kalk, deren Thonerdegehalt durch Zusatz von Bauxit auf die normale Höhe gebracht wird.

Leplay und An. Cuisinier in Paris. Neuerungen an dem Verfahren der Umwandlung stärke-mehlhaltiger Körper in Maltose und Maltosesyrup. (D. P. 19125 vom 27. März 1881.) Die Erfinder nehmen im Malz zwei verschiedene Fermente an, die »Dextrinase«, welche Stärkemehl in Dextrin umwandelt und die »Maltase«, welche Dextrin in Zucker (Maltose) umwandelt. Um reine krystallisirte Maltose oder reinen Maltosesyrup herzustellen, soll die Malzmenge 40 bis 50 pCt. des angewendeten Stärkemehl betragen und das Einmaischen in dem 15- bis 20 fachen Gewicht Wasser bei 70° er-

folgen. Durch ein Osmoseverfahren kann dann die Maltose von nicht krystallisirbaren Stoffen getrennt werden. Oder besser verfährt man so, dass das Stärkemehl mit dem 12- bis 20 fachen Gewicht Wasser auf 70° erwärmt wird und dann mit einem Malzaufguss, welcher 25 bis 30 pCt. des Gewichtes der angewendeten Stärke an Malzmehl enthält, vermischt wird. Die Temperatur der Mischung soll nicht über 50° gehen. Die Umwandlung in Maltose wird dann vollständig, eine Osmose ist nicht nöthig, die Lösung kann gleich eingedampft werden.

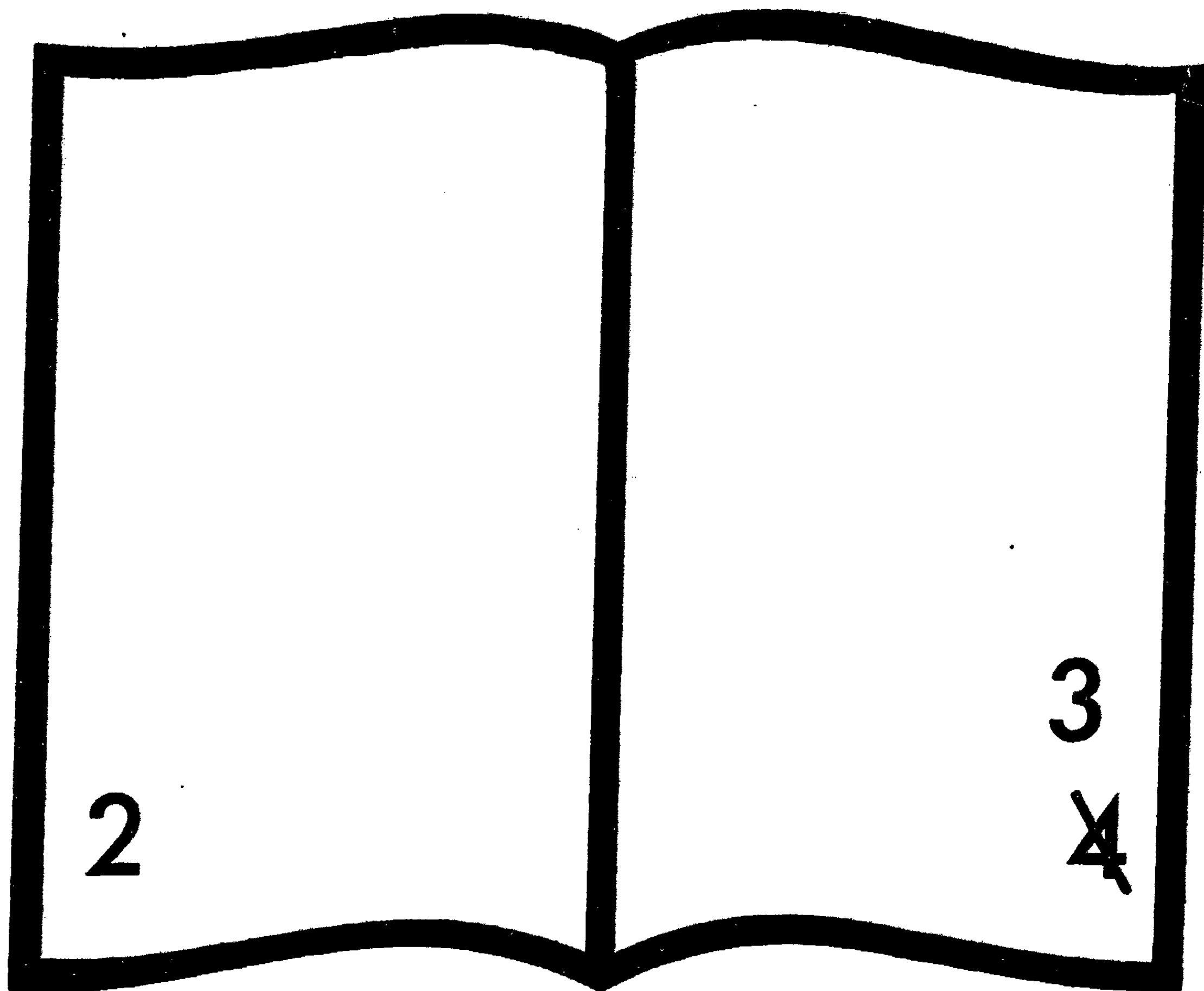
Julius Nagel in Galgocz, Ungarn. Platten aus feuersicherer Masse, das ein Drathnetz bedeckt. (D. P. 19108 vom 25. Februar 1882.) Ein Gemisch von frisch geglühtem Zinkoxyd und im Holländer zerkleinertem Asbest wird in halbfeuchtem Zustand auf ein Eisendrathnetz aufgewalzt. Die beiden letzteren Operationen werden wiederholt. Um die Platten wasserdicht zu machen, tränkt man dieselben mit einer Wasserglaslösung, dann mit abgerahmter Milch, wodurch sich eine unlösliche, die Poren verkittende Casein-Wasserglasverbindung bildet.

Fr. J. O. Farrell in Dublin. Ausscheiden von Glycerin aus gebrauchten Seifenlaugen, salzhaltigen und andern Substanzen. (D. P. 20275 vom 20. Januar 1882.) Der Inhalt der Patentschrift stimmt mit dem auf S. 1097 erwähnten Engl. P. 3284 vom 27. Juli 1881 überein.

Berichtigungen:

- Jahrgang XV, No. 15, S. 2603, Z. 10 v. o. lies: »Jodthallium« statt »Jodka-
lium«.
- » » » 15, » 2607, » 21 v. o. lies: »Jodäthyl« statt »Jodmethyl«.
- » » » 15, » 2609, » 5 v. u. lies: »Quecksilberoxyd«
statt »Quecksilberchlorid«.
- » » » 15, » 2610, » 16 v. o. lies: »erhitzte Kaliumsalz« statt »er-
hitzte Salz«.

Nächste Sitzung: Montag, 11. December 1882 im Saale der
Bauakademie am Schinkelplatz.



Sitzung vom 11. December 1882.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Richard Neumeister,	}	Rostock i./Mecklb.;
Heinrich Meyer,		
Bruno Löwenstein,		
Emil Edler,		
Philippe Auguste Guye, St. Jean la Tour, Genf;		
George J. Hartshorn, Taunton, Mass., U. S. A.;		
Edward K. Stevens, Newport, Rh. J., U. S. A.;		
Georg Peine,	}	Berlin;
Dr. H. vom Baur,		
Dr. Julius Oppermann,		
Dr. Léo Vignon, Lyon;		
B. Westenberger, Zürich;		
Dr. Carl Bedall, München;		
Dr. Julius Moser,	}	Karlsruhe;
Robert Edler,		
Dr. H. Kronberg, Adlershof bei Berlin;		
Prof. Dr. Leone Pesci, Ravenna.		

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

C. Ennes,	}	Chem. Institut der Universität, Strassburg i./E. (durch R. Fittig und L. Wolff);
H. Rasch,		
Th. Momm,		
Fr. Langguth,		
Ed. Spiegler,		
Stephan Haller,	}	Berlin (durch Ferd. Tiemann und W. H. Max Müller);
Stephan Wertheim,		
A. M. Comey, Somerville,	}	(durch Arthur Michael und C. Loring Jackson);
Mass., U. S. A.,		
J. S. Pearson, College Hill,		
Mass., U. S. A.,		

Joseph Bierer, St. Ludwig i./E. (durch Carl A. Mayer und N. Juvalta);

Paul Keller,
Carl Beyer,
Ulrich Gensken,
Richard Hoffmann,
Otto Henzold,
Carl Riess,
Max von Stojentin,
Ernst Kauder,

Universitäts-Laboratorium, Leipzig
(durch H. Oat und A. Weddige);

Autrik, stud. phil., Berlin (durch O. Liebreich und C. Liebermann);

Otto Jacoby, stud. phil., Berlin, Univers.-Laborat. (durch G. Deumelandt und W. Will);

Otto Jung, stud. phil., Berlin, Univers.-Laborat. (durch C. Schotten und W. Will);

W. J. Kemp, J. C. S., A. d. C., Copyhold House, Redhill, Surrey (durch H. E. Armstrong und D. A. Louis);

Franz Pfaff, Zürich, (durch Victor Meyer und G. H. Bostock, Manchester, (E. Constam);

Robert Emden, stud. rer. nat., Strassburg i./E. (durch Sgd. Levy und A. Beer);

Dr. Bronislas Lachowicz, Bern (durch M. Nencki und L. Brieger);

Dr. Reinke, Berlin, Louisenplatz 9 (durch C. Bischoff und H. Roemer);

Ludwig Gattermann, stud. chem., Berlin (durch C. Liebermann und P. Jacobson);

Célestin Geissmann,
Théobald Baumann,
Josef Birnbaum,
Xavier Weber,
Eugène Zuber,
Adolf Kertesz,
Eduard Weingärtner,
Victor Gastiger,

Chemie-Schule, Mülhausen i./E.,
(durch E. Nölting und Ch. de la Harpe);

Káro Bayer,
Bonislaus Setlick,
Serge Nazarov,
Frédéric Trimbach,
Benjamin Dietsch,
Adolf Geitel, Gonda in Holland (durch A. Lange und P. Seidler);

Theodor Salzer, Apotheker, Worms (durch Carl Böttlinger und H. Wichelhaus);

Robert Schüpphaus,

stud. chem.,

Eduard Broemme,

stud. chem.,

Göttingen (durch H. Hübner und P. Jannasch).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1389. vom Baur, Heinrich. Ueber Dimethyl-Xylidine, -Toluidine und -Aniline. Inaug.-Diss. Tübingen 1882. (Verf.)
 1390. Chandelon, Th. Action des hypochlorites alcalins sur le phénol. Sep.-Abdr. (Verf.)
 1391. Komnenos, Telemachos. Ueber die Einwirkung der Fettaldehyde auf Malonsäure und Aethylmalonat. Inaug.-Diss. Bonn 1882. (Verf.)
 1392. Reber, Burkhard. Le Térébène. Sep.-Abdr. Schaffhouse 1882. (Verf.)

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Mittheilungen.

535. Heinrich Kiliani: Ueber Saccharin und Saccharinsäure. (Eingegangen am 4. December; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Resultate, welche ich bei der Oxydation des Saccharins durch Silberoxyd erhalten habe¹⁾, veranlassten mich, auch das Verhalten des Saccharins zu Salpetersäure einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen, da Peligot²⁾ hierüber nur angiebt, dass das Saccharin durch sehr concentrirte Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt werde. Als ich mir zu diesem Zwecke eine grössere Menge der Substanz nach den Angaben von Scheibler³⁾ darstellen wollte, erhielt ich sehr unbefriedigende Ausbeuten; bessere Resultate ergab mir das nachfolgend beschriebene Verfahren, das andererseits allerdings mehr Zeit beansprucht. Das so gewonnene Ausgangsmaterial habe ich zugleich zu einigen Versuchen über die Existenzfähigkeit der freien Saccharinsäure, sowie zur Darstellung und Analyse einiger Salze derselben benutzt, über welch' letztere Scheibler seinerzeit nur Andeutungen gegeben hat.

¹⁾ Diese Berichte XV, 701.

²⁾ Compt. rend. 90, 1141.

³⁾ Diese Berichte XIII, 2212.

Darstellung von Saccharin.

Eine kalte Auflösung von 1 kg invertirtem Rohrzucker in 9 L Wasser wird mit 100 g gepulvertem Kalkhydrat versetzt und in einer verschlossenen Flasche, unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach ca. 14 Tagen giebt man zu der jetzt klaren, rothgelben Lösung noch 400 g Kalkhydrat, worauf sich nach wiederholtem Umschütteln nach und nach ein Theil der Zersetzungsprodukte als schwer lösliches, voluminöses, basisches Kalksalz abscheidet. Sobald eine Probe der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit alkalische Kupferlösung nur mehr schwach reducirt, was nach 1—2 Monaten der Fall ist, wird die ganze Lösung filtrirt, mit Kohlensäure gesättigt, der Rest des Kalks durch Oxalsäure genau ausgefällt und das Filtrat nicht ganz bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Beim Erkalten bezw. mehrtägigen Stehen der concentrirten Lösung bildet sich dann eine reichliche Krystallisation von Saccharin, von welchem die Mutterlange durch Abtropfenlassen ziemlich vollständig getrennt werden kann. Das ausgeschiedene Saccharin wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt; die Mutterlange liefert bei weiterer Concentration kaum noch nennenswerthe Mengen der Substanz. Ich erhielt so aus 1 k Rohrzucker ca. 100 g reines Saccharin.

Bildung von freier Saccharinsäure aus Saccharin und saccharinsauren Salzen.

Nach Scheibler ist die freie Saccharinsäure überhaupt nicht existenzfähig; sie soll vielmehr sofort in ihr Anhydrid, das Saccharin, übergehen, sobald man sie aus ihren Salzen frei zu machen sucht. Dies ist nicht ganz richtig; es geht vielmehr gerade umgekehrt das Saccharin ziemlich leicht in Saccharinsäure über.

Bringt man eine Probe von gepulvertem, reinem Saccharin auf feuchtes blaues Lakmuspapier, so zeigt sich keine Spur einer Reaction; dampft man aber die wässrige Lösung desselben Saccharins ein, oder erhitzt man sie kurze Zeit zum Kochen, oder lässt man sie einige Tage stehen, so wird sie stark sauer; neutralisirt man sie dann genau und behandelt sie hierauf ebenso wie vorher, so wird sie wieder sauer, welches Experiment man noch öfter wiederholen kann, bis endlich das Saccharin vollständig in saccharinsaures Salz übergeführt ist. Das Saccharin geht demnach unter diesen Bedingungen unter Aufnahme von Wasser wenigstens theilweise in Saccharinsäure über. Durch Zusatz einer anderen Säure, z. B. Oxalsäure zu der Lösung, wird auffallenderweise diese Umwandlung begünstigt.

Zersetzt man saccharinsauren Kalk bei gewöhnlicher Temperatur mit der äquivalenten Menge Oxalsäure, so wird die Saccharinsäure frei, die bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, rascher — aber auch nicht vollständig beim Erhitzen in das Anhydrid übergeht.

Ich habe die Menge der in den einzelnen Fällen gebildeten Saccharinsäure durch Titration mit Kalilauge bestimmt, wobei das Verschwinden der sauren Reaktion durch Tüpfelprobe ermittelt wurde.

Ich fand so, dass 1. bei zweitägigem Stehen einer 10procentigen Saccharinlösung 9 pCt., 2. beim Eindampfen derselben 10 pCt., 3. beim Eindampfen unter Zusatz einer abgewogenen Menge Oxalsäure 35 pCt. des in der Lösung enthaltenen Saccharins in Säure übergingen.

Ferner wurden bei der Zersetzung des saccharinsauren Kalkes mit Oxalsäure erhalten 98 pCt. der berechneten Menge Saccharinsäure, von welcher durch 10 Minuten langes Kochen der Lösung 67 pCt., beim Verdunsten derselben im Vacuum¹⁾ 35 pCt., bei 16stündigem Stehenlassen 47 pCt. in das Anhydrid verwandelt wurde.

Ich wurde zu diesen Versuchen durch die Beobachtung veranlasst, dass man beim Umkrystallisiren des Saccharins, auch des reinsten, immer wieder stark saure Mutterlaugen erhält. Das Saccharin verhält sich also in dieser Beziehung wie das von Wolff²⁾ beschriebene Anhydrid (»Lactin«) der δ -Oxycapronsäure.

Salze der Saccharinsäure.

Das Kaliumsalz wurde erhalten durch Erhitzen einer Saccharinlösung mit der entsprechenden Menge von kohlensaurem Kali. Aus der stark concentrirten Lösung scheiden sich grosse, luftbeständige Krystalle ab, welche bei 100° kein Wasser abgeben und der Formel $C_6H_{11}O_6K$ entsprechen. Zwischen 120 und 130° erweicht das Salz unter theilweiser Zersetzung.

0.1673 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.1878 g $PtCl_6K_2$, entsprechend 0.0299 g oder 17.87 pCt. K. Ber. 17.88 pCt.

Hr. Prof. Haushofer hatte die Güte, mir über die Krystallform Folgendes mitzuthellen:

Saccharinsaures Kalium.

Krystallsystem: monoklin.

$$a:b:c = 1.2893:1:1.8861 \quad \beta = 85^\circ 25'.$$



Dicktafelförmige Krystalle der Combination:

$-P(o)$, $P(w)$, $\infty P\infty(a)$, $oP(c)$, $\frac{1}{2}P\infty(r)$, $P\infty(s)$; die Flächen des Klinodomas (s) fehlen oft oder sind sehr untergeordnet.

Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene; im Polariskop erscheint auf der Fläche c das Interferenzbild einer Axe im spitzen Winkel β .

¹⁾ Hierbei erhält man eine trockene Krystallmasse; demnach ist die Saccharinsäure selbst krystallisirbar.

²⁾ Inauguraldissertation. Strassburg 1882.

Gemessen	Berechnet
c : o = 115° 9'	— —
o : o = 88 40	— — (vorn)
c : a = 94 35	— —
ω : c = 110 16	110° 21'
o : a = 125 55	125 57
c : r = 38° appr.	37 45
r : ω = — —	128 20
o : ω = 110° 0'	111 2 (seitlich)
o : ω = 134 35	134 30 (Basiskante)
s : c = 117 43	118 1

Die concentrirte Lösung des Salzes giebt weder mit neutralem noch mit basisch-essigsaurem Blei einen Niederschlag.

Das Kalksalz kann man erhalten durch anhaltendes Kochen einer Saccharinlösung mit kohlensaurem Kalk, der nicht frisch gefällt zu sein braucht, oder rascher durch Erhitzen des Saccharins mit überschüssigem Kalkwasser, Sättigen mit Kohlensäure und Eindampfen des Filtrates. Es bleibt eine gummiartige, spröde Masse, welche, bei 100° getrocknet, der Formel $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$ entspricht.

0.2804 g bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0.0394 g oder 14.05 pCt. CaO. Berechnet 14.07 pCt.

Das Zinksalz, dargestellt durch Kochen der Saccharinlösung mit Zinkcarbonat, ist ebenfalls amorph. Dasselbe nahm erst bei 110° constantes Gewicht an, zeigte aber dann zu hohen Zinkgehalt.

0.1497 g gaben 0.0305 g oder 20.3 pCt ZnO. Berechnet für $(C_6H_{11}O_6)_2Zn$ 19.14 pCt.

Während das Kali- und namentlich das Kalk-Salz sich beim Zersetzen sehr stark aufblähen, verglimmt das Zinksalz ganz ruhig, ohne zu schmelzen.

Das Kupfersalz, erhalten durch Kochen der Saccharinlösung mit Kupfercarbonat, krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in blauen Warzen, welche erst bei 120° ihr Krystallwasser vollständig verlieren und hierbei sehr schwer constantes Gewicht annehmen. Das wasserfreie Salz ist grün. Beim starken Erhitzen schmilzt das Salz unter Zersetzung.

I. 0.1418 g lufttrocknen Salzes gaben 0.0228 g oder 16.07 pCt. CuO. Berechnet für $(C_6H_{11}O_6)_2Cu \cdot 4H_2O$ 16.99 pCt.

II. 0.6287 g lufttrocknen Salzes verloren bei 120° 0.0934 g oder 14.86 pCt. H_2O . Berechnet 14.59 pCt.

III. 0.1163 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.0224 g oder 19.26 pCt. CuO. Berechnet 18.84 pCt.

Aus den Analysen der Salze ergibt sich somit, dass die (nicht isolirte) Saccharinsäure einbasisch ist und dass ihr die schon von Scheibler angenommene Formel, $C_6H_{12}O_6$, zukommt.

Oxydation des Saccharins durch concentrirte Salpetersäure.

Wenn man 1 Theil Saccharin mit 3 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.375 auf 35° C. erwärmt, so ist oft erst nach 24—36stündiger Digestion eine Einwirkung bemerkbar. Dann findet eine ganz ruhig verlaufende Oxydation statt, welche mehrere Tage andauert. Als eine Entwicklung von Untersalpetersäure nicht mehr stattfand, prüfte ich einen Theil der Flüssigkeit in bekannter Weise auf Essigsäure und konnte die Anwesenheit derselben durch Analyse des Silbersalzes nachweisen:

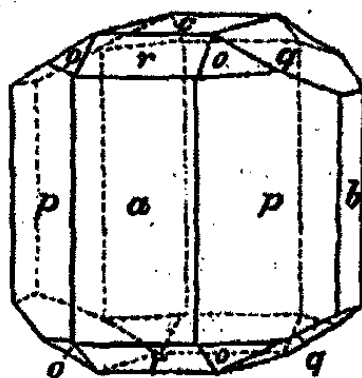
0.1176 g des Salzes gaben 0.0761 g Ag oder 64.71 pCt. Berechnet 64.66 pCt.

Die Hauptmenge der Flüssigkeit wurde eingedampft, bis eine abermalige Entwicklung von Untersalpetersäure bemerkbar wurde, dann verdünnt, wieder verdampft und dies so oft wiederholt, bis schliesslich ein völlig salpetersäurefreier Syrup verblieb, welcher beim Erkalten krystallisirte. Zur Entfernung der in der Masse enthaltenen Oxalsäure wurde die verdünnte wässrige Lösung mit der entsprechenden Menge von kohlensaurem Kalk gekocht; das Filtrat lieferte beim Eindampfen einen schwach gelb gefärbten Syrup, der sich bei mehrstündigem Stehen in eine faserige, pulverisirbare Krystallmasse verwandelte.¹⁾ Diese löste sich ziemlich schwer, aber fast vollständig in kochendem Aether, bei dessen freiwilliger Verdunstung sich das Oxydationsprodukt theils in verwachsenen Tafeln, theils in hübsch ausgebildeten rhombischen Krystallen ausschied. Die Krystalle wurden auf einem Filter mit kaltem Aether abgewaschen und noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, wobei sich dicke, über 15 mm lange, stark glänzende Prismen bildeten.

Die reine Substanz reagirt stark sauer und ist im Geschmacke von der Citronensäure kaum zu unterscheiden. Auch ihre Krystallform nähert sich sehr derjenigen der letzteren Säure; Hr. Prof. Haushofer theilte mir hierüber gütigst Folgendes mit:

Krystallsystem rhombisch.

Axenverhältniss $a:b:c = 0.6903:1:0.5280$.
Prismatische, meist zugleich durch Vorwalten von a oder eines Flächenpaares von p tafelförmige Krystalle der Combination $\infty P(p)$; $\infty \bar{P}(a)$, $oP(c)$, $\bar{P}(r)$, $\check{P}(q)$, $\infty \check{P}(b)$, $P(o)$. Die Krystalle zeigen oft einen asym-



¹⁾ Aus 10 g Saccharin wurden 8 g Rohprodukt erhalten.

metrischen Habitus durch das Fehlen eines Flächenpaares von q , r oder durch das vereinzelte Auftreten einer Fläche o . Sehr vollkommen spaltbar nach c .

Gemessen	Berechnet
$p : a = 145^\circ 23'$	— —
$c : q = 152^\circ 10'$	— —
$p : b = 124^\circ 40'$	$124^\circ 37'$
$p : p = 110^\circ 50'$	$110^\circ 46'$
$b : q = 117^\circ 55'$	$117^\circ 50'$
$q : q = 124^\circ 37'$	$124^\circ 20'$
$o : c = 137^\circ 16'$	$137^\circ 6'$
$o : p = 133^\circ 4'$	$132^\circ 54'$
$r : q = 134^\circ 38'$	$134^\circ 37'$
$a : r = 127^\circ 23'$	$127^\circ 25'$
$r : c = 142^\circ 43'$	$142^\circ 35'$
$p : q = 105^\circ 27'$	$105^\circ 23'$
$r : p = 119^\circ 52'$	$120^\circ 0'$

Die höchst merkwürdige Aehnlichkeit des Axenverhältnisses mit jenem der Citronensäure kommt zum Ausdrucke, wenn man die Axe c verdreifacht; dann werden die Zahlen $a : b : c = 0.6903 : 1 : 1.5840$; für die Citronensäure ist $a : b : c = 0.6740 : 1 : 1.6621$.

Mehrere Elementaranalysen der lufttrockenen Substanz ergaben sehr annähernd, aber nicht ganz scharf die Formel: $C_6H_{10}O_7$. Ich werde noch mehrere Analysen ausführen, sobald ich wieder reine Substanz dargestellt habe. Die lufttrockene Substanz erweicht unter Abgabe von Wasser zwischen 90 und $100^\circ C$. Sie verliert einen Theil ihres Krystallwassers schon im Vacuum über Schwefelsäure, den Rest bei 100° , ohne dann noch zu erweichen.

I. 0.1784 g lufttrockene Säure verloren 0.0166 g oder 9.30 pCt. Wasser.

II. 0.3646 g lufttrockene Säure verloren 0.0348 g oder 9.54 pCt. Wasser. Ber. f. $C_6H_8O_6 + H_2O$ 9.28 pCt. Wasser.

Die bei 100° getrocknete Substanz beginnt bei ca. 145° zu erweichen, zersetzt sich, wie es scheint, dabei, und ist erst bei 156° völlig geschmolzen; beim Erkalten krystallisirt sie dann nicht mehr.

Beim Versetzen der Substanz mit Normalkalilauge wurde bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ziemlich genau soviel Alkali verbraucht, als dem Verhältnisse, $C_6H_{10}O_7 : KOH$, entspricht. Der neue Körper ist also eine einbasische Säure, zugleich aber noch Lacton; denn wenn man die neutralisirte Lösung erhitzt oder einige Tage stehen lässt, so wird sie wieder stark sauer. Zur völligen Sättigung eines Moleküls, $C_6H_{10}O_7$, sind $2 KOH$ nöthig.

Hiermit steht im Einklange die Metallbestimmung in einem Kalksalze, das durch Kochen der Säure mit Kalkwasser, Sättigen mit Kohlensäure und Eindampfen der Lösung dargestellt wurde. Dasselbe ist amorph.

0.1200 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.0288 g oder 24.0 pCt. CaO. Ber. f. $C_6H_8O_7Ca$ 24.13 pCt.

Die Säure ist schwach linksdrehend; bei einer wässerigen Lösung, für welche $(p + q) = 14.3902$, $l = 1$ dm, $p = 1.7857$, $d = 1.0451$, $t = 18^\circ$ C. war, fand ich $\alpha = -0.8^\circ$ oder $[\alpha]_D = -6.1^\circ$.

Die Säure reducirt alkalische Kupferlösung nicht; aus den Lösungen der Salze wird durch essigsaures Blei ein flockiger Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung erhalten.

Ueber die Beziehungen dieser Substanz zum Saccharin dürfte die Thatsache Aufschluss geben, dass dieselbe bei der Oxydation mit Silberoxyd wohl noch Essigsäure, aber keine Glycolsäure mehr liefert. Demnach wäre das im Saccharin enthaltene Radikal CH_2OH bei der Oxydation in $COOH$ verwandelt worden, welche Auffassung mit der Formel, sowie mit den Eigenschaften der neuen Verbindung völlig übereinstimmt.

Für diese Substanz dürfte wohl der schon einmal von Scheibler gebrauchte Name »Saccharon« eher passend sein, als für das von Scheibler erhaltene Reduktionsprodukt. Denn erstens steht das letztere in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Saccharin jedenfalls weit ferner als der von mir erhaltene Körper und zweitens dürfte dasselbe, wenn es wirklich die von Scheibler vermuthete Constitution besitzen sollte, einfach als Lacton der β -Oxycaprönsäure zu bezeichnen sein. Die dem Saccharon, $C_6H_8O_6$, entsprechende Säure $C_6H_{10}O_7$ erhielte dann den Namen Saccharonsäure.

Eine genauere Untersuchung beider Körper, sowie weitere Versuche, welche zur Aufklärung der Constitution des Saccharins beitragen sollen, bin ich auszuführen im Begriffe.

Léon Cuisinier¹⁾ hat vor einiger Zeit eine Abhandlung publicirt, welche mit den merkwürdigen Worten beginnt: »Das Studium der Glycose ist vollständig von Neuem zu beginnen.« Sie gipfelt in dem Satze, dass die Glycosen als äther- (ester-)artige Verbindungen des Saccharins mit einem noch nicht isolirten, alkalische Kupferlösung stark reducirenden Alkohol zu betrachten seien, welche durch Alkalien wie durch Säuren zerlegt beziehungsweise verseift würden in Saccharin und den betreffenden Alkohol. Die gleiche Hypothese hat schon

¹⁾ La sucrerie indigène XIX, 337.

Peligot¹⁾ aufgestellt, nur im umgekehrten Sinne, indem er das Saccharin als den Alkohol ansah und die Säure für noch nicht isolirt hielt. Cuisinier stützt seine Hypothese hauptsächlich auf 2 Versuche: Bei dem ersten will er gefunden haben, dass eine mit Kalk gesättigte Glycoselösung nach längerem Stehen neben dem neutralen, stark reducirenden Körper nur saccharinsauren Kalk enthält, bei dem zweiten, dass beim Kochen von Glycose (namentlich Levulose) mit verdünnten Säuren ebenfalls Saccharin entsteht. Beide Beobachtungen stehen jedoch mit den von mir erhaltenen Resultaten im direkten Widerspruch. Vor Allem müsste — die Richtigkeit von Cuisinier's Hypothese vorausgesetzt — bei der von mir angewendeten Darstellungsweise weit mehr Saccharin entstehen als dies in Wirklichkeit der Fall war. Ferner müsste dann wohl auch durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Glycose bei gewöhnlicher Temperatur Saccharin zu gewinnen sein. Bei zwei Versuchen, die ich in dieser Richtung anstellte, wurde zwar der Zucker vollständig zersetzt, unter den Reaktionsprodukten konnte ich aber keine Spur Saccharin auffinden. Ausserdem habe ich durch einen besonderen Versuch constatirt, dass eine weitere Zersetzung des einmal gebildeten Saccharins selbst dann nicht stattfindet, wenn man dasselbe mit concentrirter Kalilauge (1:1) im kochenden Wasserbade stundenlang erwärmt. Endlich enthält die mit Kalk behandelte Glycoselösung neben saccharinsaurem Kalk noch eine erhebliche Menge von milchsaurem Kalk, wie ich früher zeigte, neben dem Kalksalze einer noch nicht genauer bestimmten Säure.

Dass beim Kochen von Glycose mit verdünnter Säure kein Saccharin entsteht, geht eigentlich schon aus der ausführlichen Untersuchung von Grote und Tollens²⁾ über diesen Gegenstand hervor. Trotzdem habe ich selbst 60 g Levulose mit 800 g 2procentiger Schwefelsäure ca. 50 Stunden gekocht und in der abfiltrirten Flüssigkeit durchaus kein Saccharin entdecken können. Ich glaube also, dass vorläufig wenigstens noch kein Grund vorliegt, in unseren Anschauungen über die Constitution der Glycosen eine solche radicale Umwälzung eintreten zu lassen, wie sie Cuisinier für nöthig hält.

München, den 25. November 1882.

¹⁾ Compt. rend. 89, 921.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 181.

536. W. Demel: Ueber den Dopplerit von Aussee.

(Eingegangen am 4. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Auszug aus einer der k. k. Akademie der Wissenschaften zu Wien vorgelegten Abhandlung.]

Der Dopplerit ¹⁾ ist bereits wiederholten Untersuchungen unterzogen worden; so studirte besonders v. Schrötter den Dopplerit von Aussee, während sich Kaufmann mit demjenigen von Obbürgen (in Unterwalden) näher beschäftigte.

Einige Reaktionen, die ich im Vereine mit Hrn. J. Schüler an dem Dopplerit beobachtete, veranlassten uns, den Dopplerit von Aussee abermals zu untersuchen. Eine grössere Partie von Dopplerit verdanken wir der Güte des Hrn. Hofraths Prof. Dr. v. Hochstetter. Das zur Untersuchung verwendete Material war ein sehr sorgfältig ausgewählter, von anhängendem Torf ganz befreiter, völlig homogener Dopplerit. Es wurden zunächst Totalanalysen des reinen Dopplerits vorgenommen, und dieser daher getrocknet. Die Temperatur von 100° C. reicht indessen nicht aus, um ein constantes Gewicht des Doppleritpulvers herbeizuführen; über 120° jedoch darf die Trockentemperatur nicht steigen, da sich sonst empyrheumatische Dämpfe entwickeln, obzwar die Gewichtsabnahme nur gering zu nennen ist. Den Verbrennungsanalysen ging die Bestimmung des Aschengehaltes voran; er wurde im Mittel zu 5.1 pCt. gefunden.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs diente theils das gewöhnliche Verfahren unter Anwendung von Bleichromat, theils die Methode von Kopfer.²⁾ Der verwendete Dopplerit erwies sich als völlig stickstofffrei, der von Schrötter untersuchte enthielt 1.03 pCt. Stickstoff. Nach Abzug von 5.1 pCt. Asche ergaben die Analysen folgende Procentzahlen, die hier mit den von Schrötter sowie von Kaufmann und Mühlberg erhaltenen zusammengestellt erscheinen:

	I.	II.	Schrötter	Kaufmann und Mühlberg
C	56.42 pCt.	56.51 pCt.	51.63 pCt.	55.94 pCt.
H	5.80	5.73	5.34	5.20

Trachtet man für die im Dopplerit enthaltene organische Substanz eine Formel zu berechnen, so zeigt sich genügende Uebereinstimmung zwischen den gefundenen Zahlen und denjenigen der chemischen Formel $C_{12}H_{14}O_6$. Der einfachste Ausdruck würde $C_6H_7O_3$ lauten; mit Rücksicht auf die später zu beschreibende Calciumverbindung nehme ich die Anzahl der Kohlenstoffatome zu 12 an, da eine bestimmte An-

¹⁾ Literatur: v. Schrötter, Wien. Ak. Ber. 1849, Nov.-Dec. S. 285. — Gumbel, Leonh. Jahrb. 1858, p. 278. — Deicke, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1858, S. 383. — Kaufmann, Jahrb. d. geolog. Reichsanst. 1865 (XV), S. 283.

²⁾ Diese Berichte IX, 1377.

nahme der Molekulargrösse bei Besprechung dieser Verbindungen gemacht werden muss.

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₂	143.64 pCt.	56.69 pCt.	56.42 pCt.	56.51 pCt.
H ₁₄	14.00 »	5.52 »	5.8 »	5.73 »
O ₆	95.76 »	37.79 »	— »	— »
	253.40 pCt.	100.00 pCt.		

Da bisher die Zusammensetzung der Asche des Dopplerits nicht berücksichtigt wurde, so hat Hr. J. Schüler Aschenanalysen ausgeführt, welche die folgende Zusammensetzung der Asche ergaben:

Ca O	72.67 pCt.
Mg O	2.03 »
K ₂ O + Na ₂ O	0.99 »
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ . . .	12.02 »
SO ₃	4.36 »
Cl	1.09 »
Unlöslich	6.80 »
	99.96 pCt.

Der hohe Kalkgehalt der Asche liess vermuthen, dass das Calciumoxyd im unveränderten Dopplerit möglicherweise an Kohlensäure gebunden sei. Die direkten Kohlensäurebestimmungen ergaben 0.16 pCt. Kohlensäure im bei 110° getrockneten Dopplerit. Diese geringe Menge von Kohlensäure ebenso wie die ganz unzureichenden Quantitäten von Schwefelsäure und Chlor im Verhältnisse zu der vorhandenen Kalkmenge lassen wohl den Schluss zu, dass der Kalk mit der organischen Substanz des Dopplerits chemisch verbunden sei.

Bestärkt wird diese Ansicht durch das Verhalten des Dopplerits gegen Kalilauge. Versetzt man in wenig Wasser aufgeschlämmtes Doppleritpulver mit concentrirter Kalilauge, so wird die Masse breiig dick und erwärmt sich stark. Die Kalilauge erscheint, wie schon Kaufmann beobachten konnte, abgesättigt und zieht aus der Luft keine Kohlensäure an. Beim Kochen löst sich der Dopplerit bis auf einen sehr geringen Rückstand zu einer braunrothen, dunklen Flüssigkeit, aus welcher nach erfolgter Filtration Säuren einen braunen, flockigen Niederschlag fällen. Derselbe wird nach vollständigem Auswaschen und Trocknen schwarz, glänzend und spröde, dem ursprünglichen getrockneten Dopplerit sehr ähnlich.

Die Analyse dieser bei 110° getrockneten Substanz ergab nach Abzug von 0.73 pCt. Asche folgende Daten:

	I.	II.
C	56.86 pCt.	56.99 pCt.
H	4.90 »	4.97 »

Der Vergleich mit den bei der Analyse des Dopplerits erhaltenen Zahlenwerthen lehrt, dass der Kohlenstoffgehalt des alkalischen Extraktes grösser ist als derjenige der organischen Substanz des Dopplerits; doch beträgt bei allen durchgeführten Analysen diese Differenz nur etwa 0.5 pCt., während sie bei den von Kaufmann und Mühlberg angestellten Analysen des Dopplerits von Obbürgen und seines alkalischen Extraktes bis zu 2.5 pCt. reicht.

Unstreitig übt die Kalilauge einen verändernden Einfluss auf die organische Substanz des Dopplerits aus, denn die Berechnung der eben gegebenen Zahlenwerthe führt zu der Formel $C_{12}H_{12}O_6$ für den alkalischen und gefüllten Extrakt.

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₂	143.64 pCt.	57.13 pCt.	56.86 pCt.	56.99 pCt.
H ₁₂	12.00 »	4.77 »	4.90 »	4.97 »
O ₆	95.76 »	38.10 »	— »	— »
	251.40 pCt.	100.00 pCt.		

Die alkalische Lösung des Dopplerits giebt mit Kalksalzlösungen einen braunen, kalkhaltigen Niederschlag; zur Darstellung dieser Substanz wurde eine solche Lösung des Dopplerits nach starker Verdünnung und Filtration mit einer Lösung von reinem Chlorcalcium versetzt, und der gebildete braune, amorphe Niederschlag durch Decantation längere Zeit ausgewaschen, bis die über der Fällung stehende klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit neutrale Reaktion angenommen hatte. Die gefällte Calciumverbindung bildete nach dem Trocknen eine schwarzbräunliche, dem trocknen Dopplerit ähnliche Masse.

Obzwar während des Auswaschens die Kohlensäure der Luft möglichst abgehalten wurde, so war doch zu befürchten, dass sich in der Flüssigkeit Calciumcarbonat gebildet haben könnte; die Analyse des Niederschlages wurde daher so durchgeführt, dass zunächst ein Gehalt an Calciumcarbonat ermittelt wurde. Die durch Zersetzung mittelst Salzsäure ausgeführte direkte Kohlensäurebestimmung ergab Zahlen, die einem Gehalte von 2.71 pCt. Calciumcarbonat entsprechen. Die Verbrennungsanalysen und Calciumbestimmungen führten nach Abzug von 2.71 pCt. Calciumcarbonat zu folgenden Procentzahlen, die auf die chemische Formel $C_{24}H_{22}CaO_{12}$ schliessen lassen.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₂₄	287.28 pCt.	53.52 pCt.	53.56	53.34	—	— pCt.
H ₂₂	22.00 »	4.09 »	4.40	4.32	—	— »
Ca	39.90 »	7.43 »	—	—	7.52	7.52 »
O ₁₂	187.52 »	34.96 »	—	—	—	— »
	536.70 pCt.	100.00 pCt.				

Unzweifelhaft ist die aus dem Dopplerit isolirte Substanz $C_{12}H_{14}O_6$ als Säure aufzufassen, welche Ansicht aus dem Verhalten gegen Kali-

lauge und aus der salzartigen Verbindung mit Calcium wohl zur Genüge hervorgeht.

In der Erwartung, durch Verschmelzung des Dopplerits mit Alkalien nennenswerthe Resultate erzielen zu können, wurden je 30 g Dopplerit mit der sechsfachen Menge Aetzkali in der Silberschale verschmolzen; nach dem Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure schied sich ein schwarzer, körniger Rückstand vollständig aus. Davon wurde die wässrige, braungefärbte Lösung getrennt, hierauf mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgelaugt, wobei sich ein braunes Harz ausschied; das Filtrat hiervon giebt mit Bleizucker und auch mit Bleiessig schmutziggelbe Niederschläge, die mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Durch wiederholte Darstellung und Zersetzung der Bleiverbindung erhält man schliesslich weisse Krystallblättchen, die durch ihren Wassergehalt, durch das Verhalten gegen Eisenchlorid und Natriumcarbonatlösung und durch die vor dem Schmelzpunkte (199—201° uncorr.) erfolgende theilweise Sublimation als Protocatechusäure erkannt wurden.

Die quantitative Analyse der harzartigen und der anderen bei der Verschmelzung erhaltenen, dunkel gefärbten Substanzen ergab zwar keine constanten, jedoch sehr hohen Zahlen für den Kohlenstoffgehalt (über 70 pCt.)

Ein mit Ulin (aus Rohrzucker) auf gleiche Weise ausgeführter Schmelzversuch mit Aetzkali gab ganz analoge Resultate; auch hier wurde Protocatechusäure als Schmelzprodukt nachgewiesen. Die letztere fand ich als Zersetzungsprodukt der Humussubstanzen bei der Kalischmelze in der Literatur nirgends angeführt. Ausserdem bildeten sich beim Verschmelzen des Ulin's ebenfalls schwarzgefärbte, amorphe organische Massen von hohem Kohlenstoffgehalte.¹⁾

Für den Dopplerit selbst ist es, mit Rücksicht auf die chemische Beschaffenheit seiner Asche, nicht möglich, eine chemische Formel aufzustellen, ohzwar die in ihm enthaltene organische Substanz eine constante Zusammensetzung besitzt; indessen geht aus den mitgetheilten analytischen Bestimmungen hervor, dass diese organische Substanz im Dopplerit jedenfalls an Calcium gebunden ist.

Aus der Aehnlichkeit der hier beschriebenen Verbindungen mit den Humussubstanzen im Allgemeinen, sowie auch aus der Entstehungsweise des Dopplerits in den Torflagern kann man den Dopplerit wohl als das Calciumsalz einer oder mehrerer Säuren aus der Reihe der Humussubstanzen betrachten.

¹⁾ In Uebereinstimmung mit Mulder: Gmelin-Kraut's Handbuch d. organ. Chemie, IV. B., II. Abth., S. 1861.

537. Robert Schiff: Ueber die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte.

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

Die Versuche, welche bisher gemacht wurden, um eine Beziehung zwischen dem Werthe der Capillaritätsconstanten und der Natur und Constitution der Flüssigkeiten aufzudecken, haben kaum zu einem günstigen Resultate geführt.

Meiner Ansicht nach liegt die Ursache dieses Misserfolges darin, dass nicht darauf geachtet wurde, jene Constanten, welche mit der Temperatur sehr veränderlich sind, nur bei für die verschiedenen Substanzen vergleichbaren Temperaturen zu bestimmen.

Dieser Bedingung entspricht wohl nur der Siedepunkt der Flüssigkeiten, weshalb ich mich bemüht habe, eine einfache Methode aufzufinden, welche gestatte, die Capillarascension der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte zu messen.

Bevor ich zur Beschreibung des Verfahrens übergehe, erlaube ich mir einige allgemeine Bemerkungen über die Messung der Capillaritätsconstanten in engen Röhren und besonders über die bisher übliche und, wie mir scheint, nicht genaue Correction für das vom Meniskus über das Niveau gehobene Flüssigkeitsgewicht voranzuschicken.

Die allgemeine Gleichung für das Gewicht der in einer Röhre vom Radius r gehobenen Flüssigkeit ist:

$$h \cdot s \cdot q + m = H \cdot \cos \theta \cdot \frac{q}{r},$$

worin bedeutet:

h = Höhe der Flüssigkeitssäule,

s = specifisches Gewicht bei t^0 ,

q = Querschnittsfläche der Röhre,

m = Gewicht des Meniskus,

θ = Randwinkel nach der Seite der Flüssigkeit hin,

H = der auf die Flächeneinheit einer Kugeloberfläche vom Radius 1 in Folge der Oberflächenspannung resultirende Druck.

Unter der Annahme $\theta = 0$ und somit, der Meniskus sei eine Halbkugel, gelangt man, nach Subtraktion des Gewichts der Halbkugel vom Radius r , von dem Gewichte des Cylinders von Höhe r und unter der Voraussetzung $\frac{H}{s} = a^2$ (Poisson) zu der einfachen Formel

$$a^2 = r \left(h + \frac{r}{3} \right).$$

Dieselbe wird, wenn $r = 1$ mm:

$$a^2 = h + \frac{1}{3}.$$

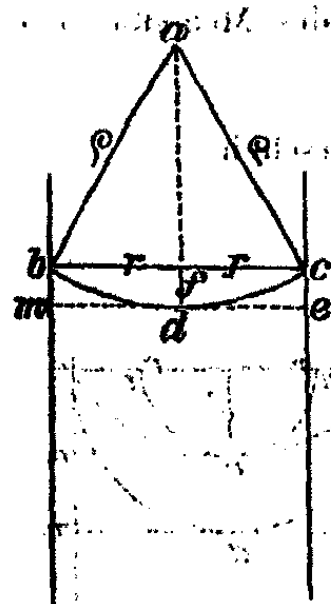
Oder mit Worten: die Poisson'sche Capillaritätsconstante a^2 ist gleich der um ein Drittel des Radius vermehrten Steighöhe in einer Röhre von 1 mm Radius.

Dieses Correctionsverfahren, welches bisher fast ausschliesslich angewandt wurde, bringt einen nicht ganz unbedeutenden Fehler mit sich, und die Beobachtung Quincke's, dass die Ergebnisse der Versuche mittelst Capillarröhren stets bedeutend geringer sind, als jene, welche man aus der Beobachtung von Blasen herleitet, ist wohl zum grossen Theil auf jene Correction zurückzuführen.

Schon die Thatsache, dass die Curvature des Meniskus von der Temperatur sehr beeinflusst wird und bei der kritischen Temperatur gleich Null ist, genügt, um das für beliebige Temperaturen angewandte Correctionsverfahren als sehr zweifelhaft erscheinen zu lassen.

Ich habe eine Reihe von Beobachtungen mit vielen Flüssigkeiten und bei verschiedenen Temperaturen angestellt und aus der mittelst Kathetometer gemessenen Höhe den Randwinkel θ und den Krümmungsradius ρ der Meniskusschwe bestimmt und unter Anwendung mehrerer Röhren von 0.2—1.8 mm Durchmesser stets ρ bedeutend grösser als den Radius des Rohres und θ von Null sehr verschieden gefunden. Weiter unten werde ich einige dieser Messungen anführen.

Unter der von der Wirklichkeit wohl nicht sehr entfernten Annahme, die Curve des Meniskus sei irgend ein Kreissegment, lässt sich auf folgende einfache Weise ein Ausdruck für das vom Meniskus gehobene Flüssigkeitsvolum gewinnen.



Sei r der Radius der Röhre, f = Höhe des Meniskus, ρ = der Krümmungsradius desselben, so ist:

$$\text{Volum des Kugelausschnitts } abc = \frac{2\pi\rho^2 f}{3},$$

$$\text{Volum des Kegels } abc = \frac{\pi\rho^2(\rho-f)}{3}, \quad \text{Volum}$$

$$\text{des Segments } bed = \frac{2\pi\rho^2 f}{3} - \frac{\pi\rho^2(\rho-f)}{3},$$

$$\text{Volum des Cylinders } mecb = \pi r^2 f,$$

$$\text{Differenz der beiden letzteren} = \pi\rho^2 f - \frac{2\pi\rho^2 f}{3}$$

$$+ \frac{\pi\rho^2(\rho-f)}{3}. \quad \text{Hieraus erhält man, indem man}$$

$$\text{bedenkt, dass stets } r < \rho, \quad \frac{\pi}{8} (r^2\rho - 2f(\rho^2 - r^2)).$$

Setzt man diesen Werth gleich einem Cylinder von der Basis πr^2 und der Höhe x , so giebt uns diese Gleichung, nach x aufgelöst, die Grösse an, um welche wir die beobachtete Steighöhe in einem Rohre

mit dem Radius r zu vermehren haben, um dasselbe für das Volum des Meniskus zu corrigiren

$$\frac{\pi}{3} (r^2 \varrho - 2f(\varrho^2 - r^2)) = \pi r^2 x$$

$$x = \frac{\varrho}{3} - \frac{2f(\varrho^2 - r^2)}{3r^2}$$

Diese Formel enthält r , den bekannten Radius der Röhre, f die leicht zu messende Höhe des Meniskus und ϱ den Krümmungsradius, welcher leicht zu berechnen ist.

Es ist nämlich:

$$\frac{f}{r} = \operatorname{tg} x$$

$$\varrho = \frac{r}{\cos(90 - 2x)}$$

Die hier angegebene Formel für die Correktion der Steighöhe ist jedoch für die Praxis immerhin etwas complicirt. Man kann statt ihrer mit Vortheil ein anderes Verfahren anwenden, welches durchaus angenähert genug ist und die dritte Decimale der Constanten noch völlig richtig berechnen lässt. Eine grössere Annäherung wäre hier überhaupt illusorisch.

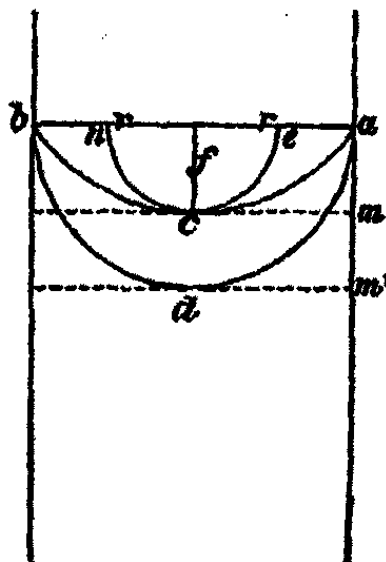
Bildete der Meniskus eine Halbkugel, so wäre die Correktion $x = \frac{r}{3}$, es ist dies jedoch niemals der Fall und $\frac{r}{3}$ ist ein zu grosser Werth; würde man hingegen, wie dies Frankenheim gethan hat, $x = \frac{f}{3}$ d. h. gleich ein Drittel der wahren Höhe des Meniskus nehmen, so wäre dies ein viel zu kleiner Werth.

Es ist dies leicht aus beiliegender Skizze zu ersehen.

Es sei acb der Meniskus in Form eines Kreissegments und f seine Höhe.

Die übliche Correktion $\frac{r}{3}$ wird durch den Halbkreis adb dargestellt, ist aber offenbar zu gross; die Correktion $\frac{f}{3}$ entspricht auf der Zeichnung dem kleinen Halbkreise ecn und ist offenbar zu gering. Der richtige Werth liegt stets zwischen jenen beiden Werthen $\frac{r}{3}$ und $\frac{f}{3}$, und habe ich gefunden,

dass man keinen nennenswerthen Fehler begeht, wenn man aus denselben das geometrische oder auch das arithmetische Mittel als anzubringende Correktion anwendet.



Ist h die beobachtete, h_c die für den Meniskus corrigirte Steighöhe, so ergibt sich:

$$h_c = h + \left(\frac{\frac{r}{3} + \frac{f}{3}}{2} \right).$$

Handelt es sich darum, die Steighöhe von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen zu bestimmen, so liegt es natürlich am nächsten, die Beobachtungen in U-förmigen Röhren mit Schenkeln verschiedener Weite vorzunehmen, und zwar muss der eine Schenkel entweder so weit sein, dass alle Capillarwirkung verschwindet, oder beide eng genug, um das Gesetz der umgekehrten Proportionalität der Durchmesser und Steighöhen in cylindrischen Röhren als richtig annehmen zu können. Nur die letztere Methode ist zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte geeignet.

Es sei in einer U-Röhre

d der Durchmesser der engeren,

d' der Durchmesser der weiteren Röhre,

h die beobachtete Höhendifferenz und

n die Steighöhe in einer Normalröhre von 1 mm Durchmesser, so ergibt sich:

$$n = h \frac{dd'}{d' - d}.$$

Die Höhe h entsteht aber aus der Differenz der Höhen H und H' , um welche die Flüssigkeit in denselben Röhren aufsteigen würde, wenn dieselben unverbunden in die Flüssigkeit tauchten:

$$h = H - H'.$$

Sind m und m' die Correkturen für die Menisken, welche den beiden Höhen H und H' zukommen würden, so folgt:

$$h_c = (H + m) - (H' + m') \text{ oder}$$

$$h_c = H - H' + m - m',$$

und setzt man für $H - H'$ seinen Werth h ein:

$$h_c = h + m - m'.$$

Ist nun:

r = der Radius der engen Röhre,

f = Höhe des Meniskus in derselben,

R = der Radius der weiteren Röhre,

F = Höhe des Meniskus in derselben,

so kann man an Stelle von m und m' die oben besprochenen Correktionsglieder setzen und erhält so den Ausdruck zur Berechnung von n :

$$n = \frac{dd'}{d' - d} \cdot \left(h + \frac{\frac{r}{3} - \frac{R}{3} + \frac{f}{3} - \frac{F}{3}}{2} \right).$$

Die Versuche wurden nun in folgender Weise ausgeführt.

Eine U-Röhre von besonderer Form, wie sie die beigegebene Skizze in natürlicher Grösse zeigt, wurde genau auskalibriert, um sicher zu sein, dass keine Caliberveränderungen vorhanden sind, und hierauf durch Abwägen einer Reihe von Quecksilberfäden von genau gemessener Länge die inneren Durchmesser der beiden Röhren bestimmt. Folgendes waren die Resultate der Bestimmungen: (die Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie oben)

In der engen Röhre:

$$r = 0.3383 \text{ mm,}$$

$$d = 0.6766 \text{ mm.}$$

In der weiteren Röhre:

$$r = 0.6519 \text{ mm,}$$

$$d' = 1.3038 \text{ mm,}$$

somit ist

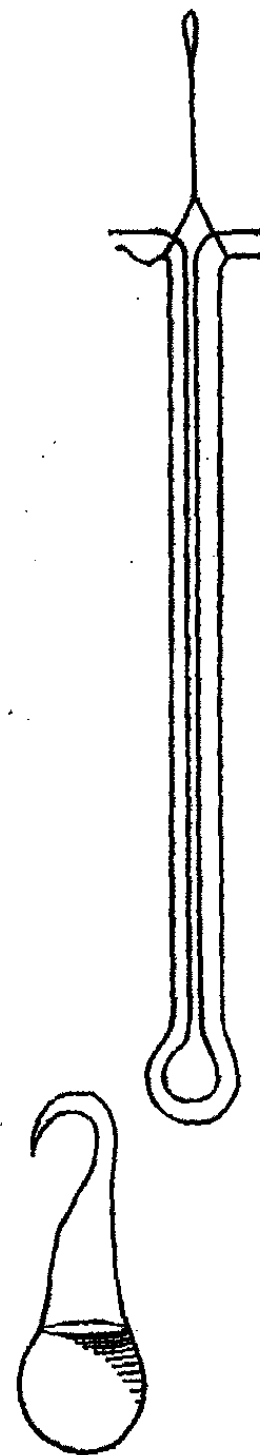
$$\frac{dd'}{d' - d} = 1.4064 = \text{Const.}$$

Bei allen Bestimmungen wurde diese Constante benutzt und die Ausdehnung des Glases, die doch von verschwindend kleinem Einfluss ist, unberücksichtigt gelassen.

Nach Füllung des U-Rohres mit der zu untersuchenden Flüssigkeit wird dieselbe mittelst eines langen Hakens aus dickem Platindraht in einen Glasmantel eingehängt, auf dessen Boden eine kleine Menge derselben Substanz siedet. Um die kleine Röhre ruhig und senkrecht zu erhalten, wird in die untere Rundung derselben ein hohler, mit Quecksilber gefüllter Glashaken (siehe Zeichnung) eingehängt.

Nachdem die Röhre einige Zeit in den Dämpfen der Flüssigkeit verweilt hat und sicher die Siedetemperatur der eingeschlossenen Flüssigkeit angenommen hat, wird mittelst des Kathetometers der Höhenunterschied der Menisken und die Höhen der Menisken selbst in den beiden Röhren gemessen. Hieraus lässt sich leicht, wie oben gesagt, die Korrektion für die Menisken, die Constante n , die Krümmungsradien ρ und ρ' und endlich auch die Nebenwinkel θ und θ' , oder, wie ich es gethan, ihre Complements φ und φ' berechnen.

Die Constante $\frac{1}{2}a^2s = \alpha$ ($s = \text{spec. Gewicht}$) ist die in neuerer Zeit vorzüglich angewandte Capillaritätsconstante. Ihre Bestimmung



wurde mir durch den Umstand erleichtert, dass ich aus meinen Studien über die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte den Werth von s für eine ziemlich grosse Anzahl von Flüssigkeiten kenne.

Hier ist noch daran zu erinnern, dass ich als Normalröhre eine Röhre von 1 mm Durchmesser gewählt habe. Meine Constante n ist somit gleich $2a^2$ und nach Multiplikation der Steighöhen beim Siedepunkte mit dem specifischen Gewichte bei derselben Temperatur, bezogen auf Wasser von 4°C ., ergibt sich meine Constante $C = 4\alpha$.

Vor allen Dingen suchte ich mich der Genauigkeit meiner Methode zu versichern, indem ich die Steighöhe des Wassers bei einer genau bekannten Temperatur maass und die Resultate mit denjenigen Frankenheim's verglich, welche derselbe in folgender Formel ausdrückt:

$$15.336 - 0.02751t - 0.000014t^2.$$

Wasser. $t = 8.9^\circ \text{C}$.

$$\begin{array}{rcl} h = 2.156 \text{ cm} & 2.155 \text{ cm} & \\ 2.156 > & 2.156 > & \\ 2.155 > & 2.156 > & \text{Mittel} = 2.155, \\ 2.155 > & 2.155 > & \end{array}$$

nach der Correktion nach Frankenheim für den Meniskus

$$\begin{aligned} h_c &= 2.146 \text{ cm} \\ n &= 30.181 \text{ mm} \end{aligned}$$

nach Frankenheim berechnet:

$$n = 30.180 \text{ mm}.$$

Hiernach stimmen also unsere Resultate auf's Beste überein.

Die im Folgenden angewandten Zeichen haben die ihnen bisher beigelegte Bedeutung. Die hauptsächlichsten sind:

- h = beobachtete Steighöhe,
- h_c = dieselbe für die Menisken corrigirt,
- n = Steighöhe in einem Rohre von 1 mm Radius $= 2a^2$ (Poisson),
- f, F = Höhen der Menisken,
- ϱ, ϱ' = Krümmungsradien der Menisken,
- S_t = specifisches Gewicht bei t° ,
- $C = ns_t = 2a^2s_t$. Quincke's $\alpha = \frac{C}{4}$.

Bei allen Flüssigkeiten habe ich die Steighöhen auch bei niederer Temperatur bestimmt. Ich führe nun als Beispiele einige der bisher bestimmten Werthe an.

I. Methylalkohol. 64.2° C. Ba = 755.8 mm. Kalt t = 7.3° C.

$$h = 0.861-0.864 \left. \begin{array}{l} 0.866-0.864 \end{array} \right\} \text{Mittel} = 0.864 \text{ cm}$$

$$\begin{array}{ll} f = 0.33 & F = 0.56 \text{ mm} \\ \varrho = 0.3384 & \varrho' = 0.6594 \text{ mm} \\ \varphi = 178^{\circ} 84' & \varphi' = 171^{\circ} 20' \\ hc = 0.855 & n = 12.025 \end{array}$$

Beim Siedepunkt. s = 0.7475

$$h = 0.738-0.734 \left. \begin{array}{l} 0.732-0.736 \\ 0.736 \end{array} \right\} \text{Mittel} = 0.735 \text{ cm}$$

$$\begin{array}{ll} f = 0.28 & F = 0.47 \text{ mm} \\ \varrho = 0.3443 & \varrho' = 0.6878 \text{ mm} \\ \varphi = 170^{\circ} 13' & \varphi' = 160^{\circ} 48' \\ hc = 0.726 & n = 10.215 \end{array}$$

$$C = 7.636.$$

II. Aethylalkohol. 78.0° C. Ba = 755.7 mm. Kalt t = 5.5° C.

$$h = 0.856-0.856-0.856 \text{ cm}$$

$$\begin{array}{ll} f = 0.32 & F = 0.51 \text{ mm} \\ \varrho = 0.339 & \varrho' = 0.672 \text{ mm} \\ \varphi = 176^{\circ} 49' & \varphi' = 166^{\circ} 4' \\ hc = 0.847 & n = 11.912 \end{array}$$

Beim Siedepunkt. s = 0.7381.

$$h = 0.690-0.690 \left. \begin{array}{l} 0.691-0.690 \end{array} \right\} \text{Mittel} = 0.690 \text{ cm}$$

$$\begin{array}{ll} f = 0.26 & F = 0.45 \text{ mm} \\ \varrho = 0.350 & \varrho' = 0.681 \text{ mm} \\ \varphi = 165^{\circ} 5' & \varphi' = 159^{\circ} 14' \\ hc = 0.680 & n = 9.584 \end{array}$$

$$C = 7.059.$$

III. Propylalkohol 97-97.1. Ba = 752.2. Kalt t = 5.8° C.

$$h = 0.894 \quad 0.894 \text{ cm}$$

$$\begin{array}{ll} f = 0.30 & F = 0.54 \text{ mm} \\ \varrho = 0.3399 & \varrho' = 0.6635 \\ \varphi = 173^{\circ} 8' & \varphi' = 169^{\circ} 16' \\ hc = 0.885 & n = 12.446 \end{array}$$

Beim Siedepunkt. $s = 0.7365$.

$$h = 0.685-0.689 \quad \left. \begin{array}{l} 0.687-0.680 \end{array} \right\} \text{Mittel} = 0.685 \text{ cm}$$

$$f = 0.22 \quad F = 0.46 \text{ mm}$$

$$q = 0.370 \quad q' = 0.692$$

$$\varphi = 156^\circ 4' \quad \varphi' = 160^\circ 25'$$

$$hc = 0.676 \quad n = 9.507$$

$$C = 7.002.$$

IV. Isopropylalkohol. 81.1°C . $Ba = 753.4$. Kalt $t = 5.3^\circ \text{C}$.

$$h = 0.831-0.831-0.830 \text{ cm}$$

$$f = 0.32 \quad F = 0.55 \text{ mm}$$

$$hc = 0.822 \quad n = 11.560.$$

Beim Siedepunkt. $s = 0.7413$.

$$h = 0.661-0.662-0.660 \text{ cm}$$

$$f = 0.27 \quad F = 0.45$$

$$hc = 0.653 \quad n = 9.184$$

$$C = 6.808.$$

Der absoluten Reinheit des Alkohols bin ich nicht ganz sicher, gebe daher dieses Resultat mit Vorbehalt.

V. Chloroform. 60.6°C . $Ba = 751.2$. Kalt $t = 8.0^\circ \text{C}$.

$$h = 0.559-0.560-0.562 \text{ cm}$$

$$f = 0.31 \quad F = 0.55 \text{ mm}$$

$$q = 0.3396 \quad q' = 0.6613$$

$$\varphi = 175^\circ 0' \quad \varphi' = 170^\circ 18'$$

$$hc = 0.551 \quad n = 7.749$$

Beim Siedepunkt. $s = 1.4081$.

$$h = 0.470-0.471-0.469$$

$$\left. \begin{array}{l} 0.472-0.471-0.474 \\ 0.472 \end{array} \right\} \text{Mittel} = 0.471$$

$$f = 0.26 \quad F = 0.54 \text{ mm}$$

$$q = 0.349 \quad q' = 0.664$$

$$\varphi = 165^\circ 5' \quad \varphi' = 169^\circ 16'$$

$$hc = 0.461 \quad n = 6.484$$

$$C = 9.121.$$

VI. Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 . 75.2°C . $Ba = 751.4$.

Kalt $t = 7.4^\circ \text{C}$.

$$h = 0.521-0.521 \text{ cm}$$

$$f = 0.31 \quad F = 0.53 \text{ mm}$$

$$hc = 0.512 \quad n = 7.201.$$

Beim Siedepunkt. $s = 1.4802$.
 $h = 0.400-0.400-0.402-0.403$ cm
 $f = 0.24$ $F = 0.44$ mm
 $hc = 0.392$ $n = 5.513$
 $C = 8.160$.

VII. Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$. $83.2^\circ C$. $Ba = 753.4$.
 Kalt $t = 8.0^\circ C$.

$h = 0.791-0.791-0.790$ cm
 $f = 0.31$ $F = 0.52$ mm
 $hc = 0.782$ $n = 10.998$.

Beim Siedepunkt. $s = 1.1576$.
 $h = 0.605-0.606$
 $0.606-0.606$
 $f = 0.23$ $F = 0.46$ mm
 $hc = 0.597$ $n = 8.396$
 $C = 9.719$.

VIII. Benzol. $79.8-79.9^\circ C$. $Ba = 757.3$. Kalt $t = 6.7$.

$h = 1.000-1.000$
 $f = 0.28$ $F = 0.54$
 $hc = 0.991$ $n = 13.937$

Beim Siedepunkt. $s = 0.8111$.
 $h = 0.765-0.767-0.770$, Mittel $= 0.767$ cm
 $f = 0.23$ $F = 0.43$ mm
 $hc = 0.758$ $n = 10.66$
 $C = 8.646$.

IX. Toluol. $109.8-109.9^\circ C$. $Ba = 759.4$. Kalt $t = 5.8^\circ C$.

$h = 0.999-0.999$ cm
 $f = 0.30$ $F = 0.54$
 $hc = 0.990$ $n = 13.923$.

Beim Siedepunkt. $s = 0.7780$.
 $h = 0.684-0.686-0.684-0.684$ cm
 $f = 0.24$ $F = 0.48$ mm
 $hc = 0.675$ $n = 9.493$
 $C = 7.383$.

X. Xylol, fast ausschliesslich ortho-. $141.1^\circ C$. $Ba = 756.2$.
 Kalt $t = 5^\circ C$.

$h = 1.012-1.012-1.010-1.010-1.011$ cm
 $f = 0.29$ $F = 0.57$ mm
 $hc = 1.001$ $n = 14.078$.

Beim Siedepunkt. $s = 0.7559$.

$h = 0.638-0.640-0.637-0.641$ cm

$f = 0.23$

$F = 0.52$

$hc = 0.630$

$n = 8.860$

$C = 6.698$.

XI. Metaxylol, rein. 139.2°C . $Ba = 759.7$. Kalt $t = 4.0^{\circ}\text{C}$.

$h = 1.010-1.011-1.011$ cm

$f = 0.30$

$F = 0.56$ mm

$hc = 1.001$

$n = 14.073$.

Beim Siedepunkt. $s = 0.7571$.

$h = 0.636-0.641-0.641-0.642-0.645$, Mittel $= 0.641$ cm

$f = 0.24$

$F = 0.53$

$hc = 0.631$

$n = 8.874$

$C = 6.718$.

XII. Paraxylol (fast ausschliesslich). 138.1°C . $Ba = 761.2$. Kalt $t = 4^{\circ}\text{C}$.

$h = 1.003-1.003$ cm

$f = 0.30$

$F = 0.56$ mm

$hc = 0.994$

$n = 13.980$.

Beim Siedepunkt. $s = 0.7543$.

$h = 0.637-0.638-0.639$ cm

$f = 0.23$

$F = 0.52$

$hc = 0.628$

$n = 8.832$

$C = 6.662$.

XIII. Cymol, para-. 176.2°C . $Ba = 769.3$. Kalt $t = 3.4^{\circ}\text{C}$.

$h = 1.008-1.006-1.006$ cm

$f = 0.31$

$F = 0.57$ mm

$hc = 0.998$

$n = 14.036$.

Beim Siedepunkt. $s = 0.7248$.

$h = 0.558-0.554-0.558$, Mittel $= 0.557$ cm

$f = 0.22$

$F = 0.49$ mm

$hc = 0.548$

$n = 7.707$

$C = 5.586$.

Die angeführten Beispiele werden genügen, um beurtheilen zu können, in wie weit die beschriebene Methode zur Ausführung der beabsichtigten Messung dienlich ist.

Schliesslich will ich es nicht unterlassen, auf die eigenthümliche Regelmässigkeit aufmerksam zu machen, welche sich aus den wenigen

hier angeführten Zahlen für die aromatischen Kohlenwasserstoffe ergibt: Bei niedriger Temperatur zeigen alle jene Kohlenwasserstoffe fast genau dieselbe Steighöhe, während beim Siedepunkte ihre Capillaritätsconstanten mit steigendem Molekulargewichte abnehmen.

Es erinnert dies einigermaßen an die von F. Krafft¹⁾ jüngst entdeckte interessante Thatsache, dass die höheren Kohlenwasserstoffe der Fettreihe dicht oberhalb ihres Schmelzpunktes fast genau gleiches specifisches Gewicht haben.

Ich bin jetzt damit beschäftigt, alle mir zugänglichen Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Aether aller Reihen in Betreff ihrer Capillaritätsconstanten, sowohl bei niedriger Temperatur, als auch bei ihrem Siedepunkte zu untersuchen.

Modena, December 1882.

538. Otto Freiherr von der Pfordten: Notiz zur Reduktion der Wolframverbindungen.

[Aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. November; gelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem vor Kurzem erschienenen fünfzehnten Hefte dieser Berichte²⁾ machen die Herren Mauro und Panebianco vorläufige Mittheilungen über »Fluoride und Oxyfluoride des Molybdäns« um ihr »Untersuchungsgebiet vor fremden Eingriffen zu sichern« und veröffentlichen zugleich noch unvollständige Versuche über ähnliche Verbindungen des Wolframs, weil es ihnen scheint, als berühre eine von mir³⁾ inzwischen publicirte Mittheilung »zur Reduktion der Molybdänverbindungen« ihr Untersuchungsgebiet, das sie sich in ihren an obiger Stelle citirten Arbeiten vorbehalten haben wollen. Nun findet sich aber in keiner der bisher erschienenen Abhandlungen der HH. Mauro, Danesi und Panebianco eine Angabe, dass sie sich mit Versuchen über die Reduktion von Molybdän- und Wolframverbindungen durch Zink oder Zinn und deren analytischer Verwerthung beschäftigen wollten. Auch aus dem Schlusse ihrer diesen Sommer veröffentlichten Abhandlung⁴⁾ war nicht zu ersehen, dass sie zur Darstellung von Wolframfluoriden ein derartiges Verfahren anzuwenden beabsichtigten; daher

¹⁾ Diese Berichte XV, 1711.

²⁾ Diese Berichte XV, 2509. (November 1882.)

³⁾ Diese Berichte XV, 1925. (Oktober 1882.)

⁴⁾ Gazzetta chimica italiana 12, 180 (1882).

erschien mir eine Collision unserer beiderseitigen Arbeiten nicht möglich und ich erwähnte die mir wohlbekannten Untersuchungen der genannten Herren in meiner kurzen Mittheilung nicht. Da mir ein Eingriff in das gegenwärtige Forschungsgebiet derselben (Studien der »Fluoride und der daraus sich ableitenden Oxyde der niederen Oxydationsstufen des Wolframs«) durchaus fern liegt, so möchte ich an dieser Stelle nur die Punkte präcisiren, auf welche sich, gestützt auf Cl. Zimmermann's Vorbehalt¹⁾, meine Arbeit zunächst erstrecken wird. Ich beabsichtige, die Reduktion der Wolframverbindungen in salz- und schwefelsaurer Lösung, sowie die Titration mit Kaliumpermanganat und Dichromat mit den von Zimmermann angewandten Modifikationen, ferner eventuelle Spektralreaktionen der entstehenden Lösungen zu studiren, sowie eine etwaige Verwerthung der gewonnenen Resultate für die Analyse in's Auge zu fassen.

539. R. H. C. Nevile und A. Winther: Ueber Orcin und einige andere Dioxytoluole.

(Eingegangen am 11. December; verlesen i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seitdem von Robiquet 1829 das Orcin zuerst aus Flechtenarten dargestellt worden und später durch die Arbeiten von Gerhardt und Laurent, Stenhouse, Schunk, Strecker, de Luynes und anderen dessen Bildung aus verschiedenen Flechtensäuren, dessen Natur und Zusammensetzung festgestellt worden war, haben sich viele Chemiker mit der Darstellung dieses Stoffes auch aus anderen Substanzen und mit der Ermittlung der Struktur desselben beschäftigt. Hlasiwetz (Jahresbericht 1865, 575) erhielt Orcin neben Paraoxybenzoesäure beim Schmelzen von Aloë mit Kalihydrat. Mannigfache Versuche verschiedener Chemiker, Orcin synthetisch aus Toluol- und Kresolderivaten zu gewinnen, schlugen indess fehl. Vogt und Henninger dagegen ist es geglückt, Orcin künstlich darzustellen (Jahrb. 1872, 410), indem sie auf α -monochlortoluolsulfosaures Kalium Aetzkali bei 280–300° einwirken liessen. Die α -Monochlortoluolsulfosäure (Jahrb. 1872, 590) erhielten sie aus Chlortoluol (Sdp. 157–159°), welches durch Einleiten von Chlor in Toluol bei Gegenwart von Jod entsteht, durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit gewöhnlicher Schwefelsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 314: »Die besprochene Methode ermöglicht jedenfalls die Untersuchung einer grossen Reihe stark oxydabler Verbindungen auf rasche und zuverlässige Weise. Das Studium der niederen Sauerstoffverbindungen des Wolframs und Molybdäns unter Anwendung jenes Verfahrens möchte ich mir vorbehalten.«

Ebensowenig nun, wie die Umwandlung der Flechtensäuren und ätherartigen Verbindungen Evernsäure, Lecanorsäure, Erythrin, Pikeoerythrit, Orsellinsäure einen Anhalt zur Bestimmung der Strukturformel des Orcins geben kann, da die Struktur der Orsellinsäure, der nächsten Muttersubstanz des Orcins, unbekannt ist, ebensowenig erhält man Aufschluss hierüber durch die Bildung derselben aus Aloë. Aber auch die künstliche Darstellung aus Chlortoluol legt die atomistische Molekularformel des Orcins nicht klar. Wir haben weder Sicherheit über die Einheitlichkeit des Chlortoluols und Zugehörigkeit zur Para- oder Orthoreihe noch auch über die Constitution der α -Chlortoluolsulfosäure. Ferner verbietet die Anwendung von schmelzendem Alkali meist einen sicheren Rückschluss bei Feststellung der Constitution. Und die erwähnten Nichtbildungen geben uns nur geringe Hilfsmittel für Muthmaassungen über diese Constitution an die Hand.

Stenhouse und Groves haben nun versucht, durch Vergleichung der Eigenschaften des Orcins und derjenigen der drei Dioxybenzole die Struktur des Orcins aufzuhellen. In diesen Berichten 1880, 1305 zeigen sie die auffallende Aehnlichkeit des Resorcins und Orcins in ihren Reaktionen und Derivaten und kommen zu dem Schluss, dass das Orcin die Constitution $\text{CH}_3(1)\text{OH}(3)\text{OH}(5)$ habe.

Um diese Constitutionsfrage endgültig zu entscheiden, haben wir versucht, die verschiedenen Dioxytoluole und speciell das Orcin synthetisch durch Mittel darzustellen, die eine Atomumlagerung ausschliessen.

Wir hatten die diesbezüglichen Versuche schon geraume Zeit vollendet, als Tiemann und Streng in diesen Berichten 1881, 1999 eine Arbeit veröffentlichten, welche sie zur Erreichung desselben Zieles unternommen hatten und durch welche sie auf anderen Wegen zu denselben Resultaten in Bezug auf diese Constitutionsfrage wie wir gelangten.

Die Ergebnisse unserer Versuche wurden aus verschiedenen Gründen nicht schon früher dem Druck übergeben. In dem nun nahezu zweijährigen Zeitraume nach Vollendung derselben sind verschiedene Theile des von uns bearbeiteten Gebietes auch von anderen Chemikern erforscht worden. Trotzdem haben wir auf die Gefahr der Wiederholung hin im Folgenden auch unsere diesbezüglichen Resultate niedergelegt, weil sie theilweise die Veröffentlichungen dieser Chemiker ergänzen.

Dioxytoluol 1.2.5.

Zur Darstellung desselben gingen wir von dem Nitroorthotoluidin aus, das man durch Nitrirung von Orthonacetoluid erhält und für das

wir¹⁾ die Constitution 1:2:5 nachgewiesen haben. Es wurde successive in Nitrokresol, Amidokresol und Dioxytoluidin umgewandelt.

Metanitroorthoxytoluidin¹⁾ 1, 2, 5²⁾

40 g Metanitroorthotoluidin (Schmp. 127—129) wurden in 300 g einer warmen Mischung von gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser gelöst. Zur erkalteten Mischung wurde Kaliumnitrit zugesetzt, bis die Sulfatkrystalle gelöst waren. Die Lösung wurde mit 1600 g einer Mischung von 1 Volumen Schwefelsäure und 2 Volumen Wasser erwärmt. Die Zersetzung des Diazokörpers vollzieht sich äusserst leicht, bei 70—90°. Ein braunes Oel scheidet sich ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Feine Nadeln durchsetzen die Flüssigkeit beim Erkalten. Die Krystalle werden abfiltrirt. Das Filtrat giebt bei der Extraktion mit Aether ein braunes Oel. Krystalle und Oel werden in Aether gelöst und mit Thierkohle gereinigt. Da bei obiger Operation auch Dinitroorthokresol (84—86°) entsteht, so ist die weitere Reinigung sehr schwierig. Sie wird bewerkstelligt entweder durch Lösen in Kali, Trennung des löslicheren Theils vom weniger löslichen (Dinitroorthokresolkalium ist wenig löslich in kalter, leicht in warmer Kalilauge), Fällung mit Schwefelsäure und Wiederholung dieser Operation oder durch Lösen in heissem Wasser, Filtriren, Abkühlen, Verdampfen des Filtrats und wiederholte Krystallisation aus Wasser.

Es krystallisirt aus Wasser in feinen, seidenglänzenden, sehr hellgelben Nadeln, die bei 30—34° schmelzen, nach dem Trocknen auf Papier aber oder bei 100° oder nach Krystallisation aus Aether den Schmelzpunkt 94.6—95° zeigen. Es ist nicht leicht in Wasser löslich, sehr leicht in Aether und Alkohol. Es zersetzt kohlensaure Alkalien. Die Salze sind mit orangegelber Farbe leicht in Wasser löslich.

Analyse: Angew. 0.2267 g.

Vol. N = 17.5 ccm $t = 7.8^\circ$, $b = 750.3$ mm.

Gefunden Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot OH$

N 9.02 9.15 pCt.

Weit leichter und sofort nahezu rein wird dieses Nitrokresol durch Kochen des Metanitroorthotoluidins mit ziemlich concentrirter Natronlauge bis zur Lösung erhalten. Nebenprodukte scheinen sich ausser etwas pechartiger Masse hierbei nicht zu bilden. Es wird durch Fällung mit Schwefelsäure, Extraktion mit Aether, Schütteln mit Thierkohle und Krystallisation aus Wasser rein erhalten. Die Ausbeute ist eine theoretische. 17 g Nitroorthotoluidin ergaben 17 g

¹⁾ Diese Berichte XIII, 969.

²⁾ CH_3 hat hier und im Folgenden die Stellung 1.

nahezu reines Nitrokresol. Dieses hat ganz dieselben Eigenschaften wie das obige. Sein Schmelzpunkt war $94.6-95^{\circ}$, im feuchten Zustand $32-40^{\circ}$.

Analyse: Angew. 0.2895 g.
Vol. N = 23.25 ccm, $t = 9.6^{\circ}$, $b = 757.8$ mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3.CH_3.NO_2.OH$
N	9.60	9.15 pCt.

Hiernach würde das flüssige Nitroorthokresol, für das A. W. Hofmann und W. v. Miller¹⁾ die Constitution 1.2.5 vermuthen, eine andere Struktur haben.

Metaamidoorthooxytoluol 1.2.5.

Metanitroorthooxytoluol wird leicht durch Zinn und verdünnte Salzsäure reducirt. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff erhält man durch Verdampfen des Filtrats, das sich hierbei etwas bräunt, das Chlorid in gut krystallinischem Zustande im Rückstand. Es wird zur Entfernung von nicht reducirtem Nitrooxytoluol mit Aether gewaschen. Das Chlorid ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich. Wegen der leichten Zersetzlichkeit wurde die Base nicht dargestellt. Die Lösung in Wasser wird bei Zusatz von Ammoniak, Natronlauge oder kohlensaurem Kali bald grüngelb oder rothbraun und der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdampfen eine rothbraune pechartige Masse.

Dioxytoluol 1.2.5.

Die Umwandlung des salzauren Metaamidoorthooxytoluols in Dioxytoluol geschieht in der Weise, dass zur Lösung des Chlorids in viel kaltem schwefelsäurehaltigem Wasser eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Kalium bis zum Auftreten des Geruchs von salpetriger Säure zugefügt und die Flüssigkeit mit mehr Wasser gekocht wird, bis die Gasentwicklung aufhört. Die Flüssigkeit wird filtrirt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleiben rothbraune Krystalle, die durch Sublimation und Krystallisation aus Benzol, in welchem sie schwer löslich sind, gereinigt werden.

Es fällt aus Benzol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die bei $124-125^{\circ}$ schmelzen und leicht in Aether, Alkohol und Wasser löslich sind. Aus Wasser schiesst es in farblosen Krystallen an, die ebenfalls den Schmelzpunkt $123-125^{\circ}$ besitzen, und scheint daher kein Krystallwasser aufzunehmen.

Die Nitrooxytoluole, erhalten auf die obigen zwei Weisen aus Metanitroorthotoluidin, ergaben beide auf diesem Wege dasselbe Dioxytoluol.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 571.

Analyse: angewendet 0.2247, H_2O 0.1480 = 7.31 pCt. H.
 CO_2 = 0.5567 = 67.56 pCt. C.

Gefunden	
H	C
6.45 pCt.	67.74 pCt.

Dieses Dioxytoluol ist identisch mit dem Hydrotoluchinon, welches Nietzki¹⁾ aus Toluchinon (aus Orthoamidoazotoluol, resp. Paradiamidotoluol) und Riedel²⁾ aus Nitrosodimethylmetatoluidin darstellte.

Mit Natronlauge giebt das Dioxytoluol eine prachtvoll blaugrüne Färbung, die sehr schnell in dunkelbraun übergeht. Mit Chlorkalk wird es blaugrün wie mit Alkali, dann braun, mit schwacher Chlorkalklösung bräunlichroth. Chloroform und Natronlauge erzeugen eine braune Farbe, Eisenchlorid eine bräunlichrothe, in verdünnter Lösung eine gelbe. Ammoniak und feuchte Luft verwandeln es in eine dunkelbraune Masse, die in Alkalien mit brauner Farbe löslich ist. Essigsäure fällt aus dieser Lösung braune Flocken.

Dioxytoluol 1.2.4.

Als Ausgangsmaterial diente Orthonitroparatoluidin (Schmelzpunkt 77—78°).

Orthonitroparaoxytoluol 1.2.4.

Zur Darstellung werden 40 g Orthonitroparatoluidin in 300 g eines warmen Gemisches von 1 Volumen Schwefelsäure und 1½ Volumen Wasser gelöst und eine Lösung von Kaliumnitrit zu der erkalteten Mischung zugefügt, bis die Krystalle des ausgeschiedenen schwefelsauren Nitrotoluidins gelöst sind. Die Lösung wird am besten langsam auf den Boden der Mischung eingeführt. Die Lösung der Diazoverbindung wird mit 3 Kilo einer Mischung gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle von Nitrooxytoluol ab. Die Flüssigkeit wird nach Zusatz von Wasser mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers wird eine weitere Quantität Nitrooxytoluol erhalten. Ungefähr 80 pCt. Nitrooxytoluol werden auf diese Weise gewonnen. Zur Reinigung wird die Aetherlösung mit Thierkohle geschüttelt oder die Substanz aus Wasser umkrystallisirt. Bei langsamem Verdunsten des Aethers krystallisirt das Nitrooxytoluol in harten gelben Prismen vom Schmelzpunkt 77—77.4°. Es löst sich in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit orangerother Farbe. Die wässrigen Lösungen der Salze zersetzen sich theilweise beim Kochen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohohl und Aether.

¹⁾ Diese Berichte X, 834.

²⁾ Diese Berichte XIII, 126.

Analyse: angewendet 0.3813.

Vol. N 25.5 ccm, $t = 8^{\circ}$. $b = 747.5$ mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3.CH_3.NO_2.OH$.
N	9.14	9.15 pCt.

Orthoamidoparaoxytoluol 1.2.4.

Die Reduktion des Nitroxytoluols gelingt leicht bei Anwendung von Zinn und verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung des vom Zinn mittelst Schwefelwasserstoff befreiten Reduktionsprodukts bräunt sich beim Verdampfen. Der Verdampfungsrückstand ist krystallinisch und in trockenem Zustande beständig.

Das Chlorid ist sehr leicht löslich in Wasser. Zusatz von Kali, kohlensaurem Natrium oder Ammoniak verursacht Bräunung oder Grünfärbung der Flüssigkeit. Die freie Base wurde nicht dargestellt.

Dioxytoluol 1.2.4.

Zur Gewinnung von Dioxytoluol wird das Chlorid von Orthoamidoparaoxytoluol (1 g) in einer warmen Mischung von gleichen Volumen Schwefelsäure (13 g) und Wasser aufgelöst. Indem man das Chlorid in die warme Schwefelsäuremischung einträgt, wird ein grosser Theil der Salzsäure, die schädlich zu wirken scheint, entfernt. Die Lösung wird mit 100g Wasser verdünnt, in einer Kältemischung abgekühlt und mit einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit bis zum Auftreten des Geruchs von salpetriger Säure versetzt. Ueberschuss von salpetrigsaurem Kalium ist schädlich. Die Lösung wird auf $90-95^{\circ}$ erwärmt, filtrirt und mit Aether extrahirt. Der Aether hinterlässt ein rothbraunes Oel, das mit Benzol ausgekocht wird. Der Verdunstungsrückstand der Benzollösung wird destillirt. Das ölige Destillat erstarrt nach kurzer Zeit zu Krystallen, die durch wiederholte Sublimation und Krystallisation aus Benzol oder Toluol gereinigt werden.

Die so erhaltenen Krystalle haben den Schmelzpunkt $104-105^{\circ}$.
Analyse: angewendet 0.0953 $H_2O = 0.0566 = 6.61$ pCt. $H, CO_2 = 0.2364 = 67.65$ pCt. C.

	Gefunden $C_6H_3CH_3(OH)_2$
H	6.45 pCt.
C	67.74 "

Die Reaktion dieses Körpers mit Ammoniak und feuchter Luft, mit Eisenchlorid, Chlorkalk u. s. w. stimmen nahezu mit den Reaktionen überein, welche Hakansson ¹⁾ für sein α -Isorcin aus α -Toluol-disulfosäure angiebt.

¹⁾ Diese Berichte V, 1087.

	Dioxytoluol aus Dinitro- toluol	Hakanasson's α -Isorcin
Fe_2Cl_6 ,	blau, bald verschwindend,	violettblau, bald ver- schwindend.
Chlorkalk,	gelb,	gelb.
Chloroform und NaHO beim Erhitzen,	rosenroth,	
NaHO und Luft,	nach kurzer Zeit rosen- roth, dann bräunlich,	an der Luft keine Verän- derung.
NH_3 und feuchte Luft,	gelöst in verdünnter NaHO blau, wird mit Essig- säure roth,	blau, wird mit Essigsäure roth, ohne merkbare Fällung.

Die α -Toluoldisulfosäure, welche Hakanasson durch Erhitzen von Toluolmonosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° erhielt, hat nach Claesson und Berg ¹⁾ sowie nach Fahlberg ²⁾ die Konstitution 1.2.4. Es ist daher anzunehmen, dass trotz der Verschiedenheit der Schmelzpunkte [Hakanasson giebt für α -Isorcin die Schmelzpunkte $87-88^\circ$ (wasserfrei) und 95° (wasserhaltig)] diese beiden Körper identisch sind.

Vor Kurzem hat Knecht (Berichte XV, 298) dasselbe Dioxytoluol in analoger Weise erhalten.

Dioxytoluol 1.3.4.

Die Darstellung dieser Verbindung versuchten wir in ähnlicher Weise wie die des Dioxytoluols 1.2.5, indem wir von dem Metanitroparatoluidin (Schmelzpunkt $114-115^\circ$) ausgingen.

Metanitroparaoxytoluol 1.3.4.

Armstrong und Thorpe ³⁾ erhielten durch Nitriren von Parakresol ein Nitrokresol, identisch mit demjenigen, welches Wagner ⁴⁾ durch Digeriren von Metanitroparacettoluid mit Natronlauge dargestellt hat. Wenn keine Atomumlagerung eintrat, musste dieses die gewünschte Konstitution haben. Wagner erhielt aber dasselbe hierbei nur in geringer Ausbeute. Wir hofften, es leicht in grösserer

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1170.

²⁾ Chem. Soc. Abstr. 1881, 816.

³⁾ Rep. Bo. Assoc. 1875, 112. Jahrb. 1876, 452.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 587.

Menge uns zu verschaffen, indem wir die Diazoverbindung des Nitroparatoluidins benutzten.

10 g Metanitroparatoluidin wurden in 100 g einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde so lange salpetrigsaures Kali zugefügt, bis sie mit Wasser keinen gelben Niederschlag von Nitrotoluidin mehr gab. Durch Erhitzen mit 800 g einer Mischung von 1 Volum Schwefelsäure und $1\frac{1}{2}$ –2 Volumen Wasser wurde die Lösung zersetzt. In dem wässrigen Destillat sowie in dem ätherischen Extrakt des Rückstandes wurde ein Körper vorgefunden, der nur zum kleinen Theil in Natronlauge löslich war. Der unlösliche Theil schmolz nach dem Reinigen bei 15 – 16° (wahrscheinlich Metanitrotoluol). Aus der alkalischen Lösung fällte Schwefelsäure einen hellgelben, krystallinen Körper, der bei 38° schmolz. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem des Wagner'schen Nitrokresols überein. Die Ausbeute war aber so gering, dass wir diese Methode verlassen und die Wagner'sche versuchen mussten. Nach mehreren Experimenten erhielten wir ein sehr günstiges Resultat.

10 g Metanitroparatoluidin werden mit 50–100 g einer Mischung von 100 g Wasser und 20 g Aetznatron gekocht. Nach 15 Stunden wird die Natronlauge erneuert und so fort, bis alles Nitrotoluidin gelöst ist. Bei zu langem Kochen mit Natronlauge zersetzt sich das Nitrooxytoluol. Die vereinigten Lösungen werden mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Man erhält so im Destillat eine nahezu theoretische Ausbeute von Nitrooxytoluol. Aus 20 g Nitroparatoluidin wurden 19 g Nitrooxytoluol gewonnen. Diese gute Ausbeute wie die Analogie mit der Bildung von Metanitrooxytoluol aus Metanitroorthotoluidin, wobei keine Atomverschiebung eintritt, lassen annehmen, dass auch bei dieser Umsetzung die Hydroxylgruppe an die Stelle der Amidogruppe tritt.

Anstatt des Nitrotoluidins kann auch natürlich das Nitroparaacetoluid direkt verwandt werden.

Die Substanz löste sich völlig in Natronlauge, ist in Wasser wenig löslich, sehr leicht in Aether und Alkohol, schießt aus Benzol in gelben Krystallen an, die bei 33 – 33.4° schmelzen.

Dioxytoluol 1.3.4.

Metanitroparaoxytoluol wird mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Das Chlorid ist sehr leicht löslich in Wasser.

Dieses (1 g) wird in Wasser (100 g) und Schwefelsäure (13 g) gelöst, durch Kältemischung abgekühlt und mit Kaliumnitrit (0.6 g)

behandelt. Die Lösung wird erwärmt, filtrirt und mit Aether extrahirt. Bei der Destillation des Aethers bleibt ein Oel im Rückstand. Das Oel ist leicht löslich in Wasser, die wässrige Lösung wird grün durch Eisenchlorid, die Farbe geht bei allmählichem Zusatz von Ammoniak oder Sodalösung durch Blau in Violett über. Wahrscheinlich ist dieses Oel Dioxytoluol 1.3.4. Mangel an Zeit verhinderte uns leider an der weiteren Untersuchung.

Die Eigenschaften der Substanz stimmen mit denen von Homobrenzcatechin überein, welches Tiemann und Nagajosi Nagai (diese Berichte X, 210; XI, 672) durch Erhitzen des Kalksalzes der Alpha-homoprotocatechusäure und aus Coniferylalkohol erhielten. Sie sehen dasselbe als Dioxytoluol an und geben ihm die Constitution 1.3.4.

Dioxytoluol 1.3.5.

Zur Gewinnung desselben musste das noch unbekannte Metanitrometatoluidin beschafft werden. Als Ausgangsmaterial konnte Metadinitroparatoluidin oder Metadinitroorthotoluidin dienen. Letzteres war zur Zeit der Ausführung dieser Versuche noch nicht bekannt. Das Dinitroparatoluidin (Schmelzpunkt 166°) von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ hatte nach den Beobachtungen von Friederici²⁾, welcher dasselbe durch Oxydation in Chrysanissäure³⁾ überführte, die Nitrogruppen in der Metastellung zum Methyl.

Vor einiger Zeit ist diese Constitution von Staedel⁴⁾ (diese Berichte XIV, 901) durch Umwandlung des Dinitroparatoluidins in Cahours Dinitrobenzoësäure⁵⁾ bestätigt worden.

Durch Entfernung der Amidogruppe in diesem Metadinitroparatoluidin und theilweise Reduktion des erhaltenen symmetrischen Dinitrotoluols konnten wir zu dem gewünschten Metanitrometatoluidin gelangen.

Dinitrotoluol 1.3.5.

Das Dinitroparatoluidin wird beim Erhitzen mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, unter Druck nicht zersetzt. Weder ein Diazokörper noch ein Dinitrotoluol bildet sich oder wenigstens nur äusserst geringe Mengen. Ebenso wenig wirkt Einleiten von salpetriger Säure in die essigsaure Lösung des Dinitroparatoluidins und Erhitzen mit Alkohol.

Dagegen gelingt die Ueberführung in die Diazoverbindung leicht, wenn man salpetrige Säure oder eine Lösung von Kaliumnitrit in eine

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 341.

²⁾ Diese Berichte XI, 1976.

³⁾ Diese Berichte X, 1254.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 901.

⁵⁾ Liebig's Jahresber. 1847 48, 533. — Diese Berichte VII, 213, 1223.

Mischung von Dinitroparatoluidin mit Schwefelsäure, die mit einem gleichen Volum Wasser versetzt ist, bis zur Lösung einführt. Diese wird zur Umwandlung in Dinitrotoluol am besten in heissen Alkohol allmählich eingetragen. Die Bildung von braunrothem Farbstoff, welcher beim Vermischen in der Kälte entsteht, wird hierdurch vermieden. Bei Zusatz von Wasser, nach Beendigung der Gasentwicklung, scheidet sich eine krystallinische Substanz ab. Sie wird durch Destillation mit Wasserdämpfen und Krystallisation aus Alkohol, aus welchem sie in hellgelben Nadeln anschiesst, gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei 92.4° .

Analyse: angewendet 0.2503.

Volum N = 32.5 ccm, $t = 11^{\circ}$, $b = 743.5$ mm.

Gefunden	Ber. für $C_6H_3H_3(NO_2)_2$
N 15.13	15.38 pCt.

Auf diese Weise wurden 60—65 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Staedel¹⁾ erhielt in ganz ähnlicher Weise das symmetrische Dinitrotoluol und giebt dafür dieselben Eigenschaften an.

Metanitrometatoluidin 1.3.5.

Dinitrotoluol 1.3.5 löst sich in alkoholischem Schwefelammonium unter Erwärmen. Wasser giebt einen orangeroten Niederschlag, der sich sehr leicht in kalter verdünnter Salzsäure löst. Ammoniak fällt aus dem Filtrat feine Nadeln. Aus Aether und Alkohol krystallisirt die Substanz in rothbraunen, lanzettförmigen Nadeln. Diesen ist meist ein weisser Körper beigemengt, der in Aether und verdünnter Salzsäure schwieriger löslich ist und vermöge dieser Eigenschaften, wenn auch schwer, von den rothen Nadeln getrennt werden kann. Am besten geschieht die Trennung durch Lösung in Salzsäure und zwölfstündiges Stehenlassen der Flüssigkeit in der Wärme. Es setzen sich weisse Flocken ab, welche bei etwa $170-180^{\circ}$ schmelzen. Der weisse Körper oder dessen Muttersubstanz scheint hauptsächlich bei ungenügender Reduktion gebildet zu werden. Vielleicht erzeugt er sich auch in analoger Weise wie die schwefelhaltige Substanz, die nach Hofmann bei Darstellung von Metanitränilin entsteht. Das Filtrat wird sodann durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag getrocknet und aus Aether oder Alkohol krystallisirt. Man erhält rothbraune, starke Nadeln vom Schmelzpunkt $98-98.4^{\circ}$.

Analyse: angewendet 0.2893.

Volum N = 45.5 ccm, $t = 13.25^{\circ}$, $b = 758.6$ mm.

Gefunden	Ber. für $C_6H_3CH_3NO_2NH_2$
N 18.47	18.42 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 901.

Ungefähr 50 pCt. des angewandten Dinitrotoluols wurden als Nitrotoluidin erhalten.

Die Base ist sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol und Benzol und etwas löslich in Wasser. Die Salze scheinen nur im Ueberschuss der Säure beständig zu sein. Das Chlorid verliert einen Theil der Säure schon durch Trocknen an der Luft oder Waschen mit Aether.

Metanitrometaoxytoluol 1.3.5.

Das Metanitrometatoluidin lässt sich sehr leicht in das entsprechende Nitrooxytoluol verwandeln. Man löst jenes in einer warmen Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser, kühlt ab, wobei sich Sulfat ausscheidet und fügt eine Lösung von salpetrigsaurem Kali hinzu, bis alles Sulfat gelöst ist. Die Lösung der Diazoverbindung wird entweder für sich oder wohl am besten nach Zusatz eines gleichen Volums Wasser erwärmt. Die Diazoverbindung zersetzt sich sehr leicht, die Flüssigkeit scheidet ein braunes Oel ab. Das Oel und der ätherische Auszug der Flüssigkeit wird mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Das Filtrat scheidet starke, hellgelbe Nadeln von nahezu reinem Nitrooxytoluol beim Abkühlen ab. Sie werden durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder Benzol gereinigt.

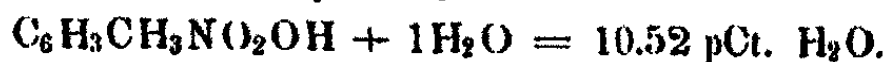
Die hellgelben, glänzenden, starken Nadeln oder Prismen, die auf diese Weise erhalten werden, sind sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, weniger in Benzol und noch weniger in Wasser, leicht löslich mit dunkelgelber Farbe in kohlensauren Alkalien. Die Substanz destillirt nicht mit Wasserdämpfen. Die aus Benzol erhaltenen Krystalle schmelzen bei 90—91°, während die Substanz aus Wasser krystallisirt den Schmelzpunkt 60—62° zeigt. Diese Erscheinung beruht auf einem Krystallwassergehalt, der durch Erhitzen auf 100°, durch Krystallisiren aus Aether oder Benzol oder durch Trocknen über Schwefelsäure entfernt werden kann, während umgekehrt die trockene, bei 90—91° schmelzende Substanz schon durch längeres Liegen an der Luft in die niedriger schmelzende Form übergeführt werden kann.

Krystallwasserbestimmung:

Angewendet: 0.1549 (Schmp. 60—61°) Verlust über SO_4H_2 in 7 Tagen 0.0161 (Schmp. 81—86°) = 10.39 pCt. H_2O ;

0.5307 (Schmp. 60—61°) Verlust über SO_4H_2 in 6 Tagen 0.0534 (Schmp. 81—85°) = 10.06 pCt. H_2O ;

0.3160 (Schmp. 61—62°) Verlust über SO_4H_2 in 5 Tagen 0.0330 (Schmp. 87—89°) = 10.44 pCt. H_2O .



Stickstoffbestimmung der aus Benzol krystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz (Schmelzpunkt 90—91°).

Angewendet 0.2171.

Volum N = 17.5 ccm, t = 12.5°, b = 742.2 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3CH_3NO_2OH$
N	9.31	9.15 pCt.

Die Ausbeute betrug $\frac{2}{3}$ der theoretischen an reinem Metanitrometaoxytoluol.

Metaamidometaoxytoluol 1.3.5.

Die Reduktion des Metanitrometaoxytoluols geht mit Zinn und Salzsäure sehr leicht von statten. Nach Entfernung des Zinns wird die Flüssigkeit verdampft; sie bräunt sich hierbei. Der krystallinische Rückstand wird mit Aether zur Entfernung von nicht reducirtem Nitroxytoluol geschüttelt. Die Base wurde nicht isolirt. Das Chlorid ist äusserst leicht löslich in Wasser.

Dioxytoluol 1.3.5 (Orcin).

Erste Darstellungsmethode. 1 g Chlorid von Metaamido-metaoxytoluol wird in die heisse Mischung von 13 g Schwefelsäure mit dem gleichen Volum Wasser eingetragen. Die Lösung wird mit 100 g Wasser vermischt, in einer Kältemischung abgekühlt und mit ca. 0.6 g Kaliumnitrit versetzt. Schon bei 30—50° tritt die Umsetzung der Diazoverbindung ein. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung beim Erwärmen wird die Flüssigkeit filtrirt und mit Aether extrahirt. Das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende rothbraune Oel wird durch mehrmalige Destillation und Krystallisiren aus Benzol oder Chloroform gereinigt. Die Ausbeute betrug $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der theoretischen.

Die Substanz war rein weiss, erschien aus Chloroform in glänzenden Blättchen und aus Benzol in langen Nadeln oder Prismen.

Die Analyse ergab Zahlen für ein Dioxytoluol.

Die Substanz war im Exsiccator 14 Tage getrocknet worden und schmolz bei 106—108°.

	Gefunden	Theorie
		$C_6H_3CH_3(OH)_2$
I. Angew. 0.1653 $H_2O = 0.0932 =$	6.26 pCt. H	6.45 pCt. H
II. Angew. 0.1611 $H_2O = 0.0911 =$	6.28 pCt. H	6.45 pCt. H
$CO_2 = 0.4007 =$	67.83 pCt. H	67.74 pCt. C.

Wenn die theoretischen Betrachtungen von Stenhouse und Groves ¹⁾ nicht irrthümlich waren, so musste dieses Dioxytoluol

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1305.

identisch mit Orcin sein. In der That stimmen auch beide, wie wir später zeigen werden, in allen Reaktionen und im Wassergehalt mit einander überein. Nur der hohe Schmelzpunkt des synthetisch dargestellten Körpers nach dem Trocknen steht im Widerspruch mit dem bei dem Orcin beobachteten. Lamparter ¹⁾ giebt für wasserfreies Orcin (aus Flechten) den Schmelzpunkt 86° und für das aus Wasser krystallisirte ($C_7H_8O_2 + H_2O$) den Schmelzpunkt 58°. Vogt und Henninger ²⁾ finden bei dem aus α -Chlortoluolsulfosäure erhaltenen Orcin, aus Wasser krystallisirt, den Schmelzpunkt 57.1°. Wir schickten uns deshalb an, die Schmelzpunkte der beiden Körper genauer zu vergleichen. Das Orcin erhielten wir von Hopkins und Williams in London. Es zeigte das Aussehen und die Reaktionen, wie sie für das Orcin angegeben sind. Der Schmelzpunkt dieses Orcins wich aber vielfach von den Angaben ab.

Es änderte sich, je nachdem man Krystalle oder Pulver verwandte, je nachdem die Temperatur langsam oder rasch erhöht wurde. So beobachteten wir die Schmelzpunkte 56°, 56—58°, 55—107°. Dieses langsame Schmelzen und die hierdurch hervorgerufene Verschiedenartigkeit mag wohl dadurch verursacht werden, dass das Krystallwasser theilweise schon bei niedriger Temperatur austritt und an den Wänden des Schmelzpunktröhrchens herabläuft, hierbei wasserfreies Orcin im oberen Theile der Röhre zurücklassend. Dioxytoluol 1.3.5, aus Wasser krystallisirt, zeigte in derselben Weise einmal den Schmelzpunkt 54—56, ein anderes Mal 54—105°.

Durch Destillation zwischen zwei Umrührschalen erhält man ganz weisses, reines Orcin. Bei der fraktionirten Destillation des Orcins in dieser Weise wurden folgende Schmelzpunkte gefunden: erstes Destillat 54—81.6°, zweites 82—83°, drittes 107—108.5°, viertes und fünftes 107—108°. Die Destillate von Dioxytoluol 1.3.5 hatten die Schmelzpunkte 54—55° (erstes Destillat), 90—98° (zweites), 98—103° (drittes), 97—104° (viertes). Die ersten Fraktionen zeigen den niederen Schmelzpunkt, weil sie das im Anfang sich verflüchtigende Krystallwasser enthalten.

Durch einfaches Erhitzen auf 100° kann das Krystallwasser des Orcins nicht völlig vertrieben werden.

Im Exsiccator steigt der Schmelzpunkt des Orcins schon innerhalb 24 Stunden auf 106.5—107.5°, nach 8 Tagen (in *vacuo* über Schwefelsäure) war er 106.5—108°, nach 14 Tagen 106.5—108°. Das Dioxytoluol 1.3.5 zeigte in derselben Weise nach 24 Stunden langem Trocknen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 104—105°, nach 8 Tagen 105—107°, nach 14 Tagen 106—108°.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 134, 243. — Jahrb. 1865, 589.

²⁾ Ann. chim. phys. [4] 27, 129. — Jahrb. 1872, 410.

Die Reinheit des Orcins wurde durch die Analyse einer Quantität geprüft, die 14 Tage lang über Schwefelsäure *in vacuo* getrocknet worden war und den Schmelzpunkt $106.5-108^\circ$ hatte.

	Gefunden	Theorie
		$C_8H_8CH_3(OH)_2$
Angew. 0.2261	$CO_2 = 0.5561 = 67.08 \text{ pCt. C}$	67.74 pCt. C
	$H_2O = 0.1253 = 6.16 \text{ pCt. H}$	6.45 pCt. H.

Aus Vorstehendem geht zur Genüge die Identität der beiden Körper, des Orcins und des Dioxytoluols 1.3.5, in Bezug auf die Schmelzpunkte hervor. Hiernach beginnt das wasserhaltige Orcin bei etwa 56° zu schmelzen, der Endpunkt der Schmelzung ist schwankend. Das wasserfreie schmilzt bei $106.5-108^\circ$ und wird am besten durch fraktionirte Destillation oder längeres Trocknen *in vacuo* erhalten. Uebrigens erfordert es sehr lange Zeit, durch Trocknen den letzten Rest des Wassers zu entfernen, wie folgende Versuche mit Orcin zeigen.

Angewendet 0.3230, Verlust über SO_4H_2 nach 45 Stunden 0.0254 (Schmp. $106.5-107.5^\circ$) = 7.86 pCt. H_2O , nach 5 Tagen 0.0301 = 9.32 pCt. H_2O , nach 12 Tagen 0.0373 (Schmp. $106.5-108^\circ$) = 11.55 pCt. H_2O .

Angewendet 0.3496, Verlust über SO_4H_2 nach 25 Stunden 0.0321 = 9.18 pCt. H_2O , nach 10 Tagen 0.0402 (Schmp. $107-108^\circ$) = 11.5 pCt. H_2O , nach 12 Tagen 0.0411 (Schmp. $106-108^\circ$) = 11.73 pCt. H_2O .

Theorie: $C_8H_8CH_3(OH)_2 + 1H_2O = 12.67 \text{ pCt. } H_2O$.

Auch der Wassergehalt des künstlichen stimmt mit dem des natürlichen Orcins (1 Molekül) überein.

0.100 g Dioxytoluol 1.3.5 wurden zur Krystallwasserbestimmung verwandt, Verlust über SO_4H_2 nach 4 Tagen 0.0104 = 11.4 pCt. H_2O , nach 12 Tagen 0.0125 = 12.5 pCt. H_2O .

Die Identität beider Substanzen findet eine weitere Bestätigung in der vollkommenen Gleichheit der Reaktionen mit Ammoniak und feuchter Luft, mit Eisenchlorid, Chlorkalk und Chloroform.

Reaktionen des Orcins und des Dioxytoluols 1.3.5.

	Orcin	Dioxytoluol 1.3.5
NH ₃ und feuchte Luft,	intensiv rothviolett, in Alkalien mit rothvioletter Farbe löslich; Essigsäure fällt rothe Flocken,	intensiv rothviolett, in Alkalien mit rothvioletter Farbe löslich, Essigsäure fällt rothe Flocken.
Chlorkalk,	tief rothviolett, dann braun und gelb,	tief rothviolett, dann braun und gelb.
Fe ₂ Cl ₆ ,	tief schwarzviolett,	tief schwarzviolett.
Na HO und Luft,	nach einiger Zeit roth,	nach einiger Zeit roth.
Chloroform und NaHO beim Erhitzen,	roth, bei Zusatz von Wasser oder beim Stehenlassen grüne Fluorescenz und gelbbraun bei durchfallendem Licht	rothe, nach einiger Zeit oder bei Zusatz von Wasser grüne Fluorescenz und gelbbraun bei durchfallendem Licht.

Das Orcin ist hiernach symmetrisches Dioxytoluol, und die Richtigkeit der Schlüsse, die Stenhouse und Groves aus der Analogie der Umsetzungserscheinungen von Orcin und Metadioxybenzol zogen, ist hiermit bewiesen.

Zweite Darstellungsmethode. Unsere Aufgabe war nun, das Orcin noch in anderer und ausgiebigerer Weise künstlich darzustellen.

Wir haben vor einiger Zeit eine Bromtoluolsulfosäure¹⁾ beschrieben, für die wir die Constitution 1.3.5 nachgewiesen haben. Orcin musste sich hieraus gewinnen lassen, sobald unter dem Einfluss von schmelzendem Kali das Brom und die Sulfogruppe durch Hydroxyl ohne Atomverschiebung ersetzt wurden.

Viele Versuche wurden in dieser Richtung bei verschiedenen Temperaturgraden und verschiedener Einwirkungsdauer angestellt. Bromtoluolsulfosaures Kalium wurde mit dem doppelten Gewicht Kali im eisernen Tiegel erhitzt. Die Schmelze wurde alsdann in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, filtrirt, mit Benzol zur Entfernung von Nebenprodukten, Oxysäuren u.s. w. und alsdann mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug lieferte ein braunes Oel beim Verdunsten. Durch Erhitzen desselben erhielten wir ein weisses Destillat, das in

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1944. 1948.

derselben Weise wie Orcin langsam beim Berühren krystallinisch erstarrte. Die Umsetzung beginnt schon bei 240°, vollzieht sich aber schneller bei höherer Temperatur. Die beste Ausbeute wurde durch $\frac{1}{2}$ —1stündiges Erhitzen auf 280—300° erhalten.

Die Substanz, aus Wasser krystallisirt, schmolz bei 50—55°. Der Schmelzpunkt stieg bei der Destillation von Fraktion zu Fraktion, erstes Destillat schmolz bei 54—56°, zweites bei 54—100°, drittes bei 98—103°, viertes bei 100—104°. Bei Krystallen, die aus Benzol ausgeschossen waren, wurde der Schmelzpunkt 103—105° beobachtet und nach dem Trocknen über Schwefelsäure hatte der Körper den Schmelzpunkt 103—108°. Nach der Analyse war er ein Dioxytoluol.

Angewendet 0.1863 $\text{H}_2\text{O} = 0.1057 = 6.31 \text{ pCt. H.}$

$\text{CO}_2 = 0.4640 = 67.92 \text{ „ C.}$

Gefunden $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2(\text{OH})_2$

H 6.45 pCt.

C 67.74 „

Er gab alle Reaktionen von Orcin, mit Chlorkalk, Eisenchlorid, Natronlauge und Luft, Natronlauge und Chloroform. Ammoniak und feuchter Luft.

In analoger Weise lässt sich die entsprechende Chlortoluolsulfosäure in Orcin umwandeln.

Dritte Darstellungsmethode aus Metabrommetatoluidin. Metabrommetatoluidin (diese Berichte XIII, 964, Chem. Soc. J. 1880, 432) wurde in einer Mischung von gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser in der Wärme gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat in Krystallen aus. Zu dem Krystallbrei wurde eine Lösung von Kaliumnitrit bis zur Lösung des Sulfates zugesetzt. Beim Erhitzen der Lösung, am besten nach Zusatz von Wasser, schied sich unter Gasentwicklung ein Oel ab, welches mit Wasserdämpfen destillirt und so gereinigt werden konnte. Das Oel im Destillat erstarrte langsam zu Krystallen, welche durch Auflösen in Natronlauge, Filtriren, kurzes Kochen zur Entfernung einer in Natronlauge nahezu unlöslichen und mit Wasserdämpfen flüchtigen Substanz und nochmalige Destillation mit Wasserdämpfen nach dem Ansäuern völlig gereinigt wurden. In dem Destillationswasser blieb ein Theil der Substanz gelöst, welcher durch Aether entzogen wurde.

Die Substanz setzte sich aus Wasser in weissen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 56—57° lag. Sie war sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas in Wasser (1 g in 500 cem).

Analyse: Angewendet 0.4120, AgBr = 0.4097 = 42.32 pCt. Br.

Theorie: $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{BrOH} = 42.78 \text{ pCt. Br.}$

Dieses Metabrommetaoxytoluol wurde mit der doppelten Gewichtsmenge an Kalihydrat auf 280—300° 1 Stunde erhitzt. Die Schmelze

wurde angesäuert und mit Aether extrahiert. Der ätherische Auszug gab ein krystallinisch erstarrendes Destillat, das alle Reaktionen des Orcins zeigte.

Vierte Darstellungsmethode aus Metadibromtoluol. Aus Metadibromtoluol wurde Orcin durch zweistündiges Erhitzen desselben in eiserner, verschliessbarer Röhre mit dem doppelten Gewicht an Kalihydrat, gelöst in sehr wenig Wasser, auf 280—300° Ansäuern der Masse und Extraktion mit Aether erhalten.

Fünfte Darstellungsmethode aus Toluolmetadisulfosäure und Amidotoluoldisulfosäure. Orthoamidotoluolmetadisulfosäure wird dargestellt aus (5 g) Orthoamidotoluolsulfosäure (diese Berichte XIII, 1940, Chem. Soc. J. 1880, 625) und (16 g) stark rauchender Schwefelsäure durch Erhitzen auf 150—170° für $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Die Masse wird in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Baryt behandelt, die Lösung nach Fällung des Baryts mit Schwefelsäure verdampft, der Rückstand mit Alkohol extrahiert, verdampft, nochmals in Alkohol gelöst und verdampft.

Die Disulfosäure ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Benzol.

Analyse: Angewendet 0.4720, $\text{BaSO}_4 = 0.8234 = 59.89 \text{ pCt. SO}_3$.

Amidotoluoldisulfosäure enthält 59.92 pCt. SO_3 .

Die eine Sulfogruppe in dieser Verbindung steht, wie wir gezeigt haben (diese Berichte XIII, 1940, Chem. Soc. J. 1880, 625), in der Parastellung zur Amidogruppe, in der Metastellung zur Methylgruppe. Die Stellung der anderen Sulfogruppe wurde auf folgende Weise ermittelt. Es wurde die Diazoverbindung durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Mischung der Amidodisulfosäure mit wenig Alkohol oder Benzol dargestellt. Die Diazoverbindung wurde mit Wasser gekocht, dann einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt und gekocht, bis sich beim Abkühlen Krystalle ausschieden. Diese wurden abfiltriert und das Filtrat wurde wieder gekocht, wenn nöthig nach erneutem Zusatz von Salpetersäure, und diese Operation mehrfach wiederholt, bis keine Krystalle mehr sich bildeten. So wurden sechs Krystallisationen von gelben, glänzenden Krystallen von den Eigenschaften des Dinitroorthokresols erhalten. Sie hatten alle den Schmelzpunkt 85°. ¹⁾ Das Dinitroorthokresol hat nun nach Städels ²⁾ Angaben sowie nach den

¹⁾ Ebenso wie Nölting und Salis (diese Berichte XIV, 982) fanden auch wir (diese Berichte XIII, 1946) den Schmelzpunkt des reinen Dinitroorthokresols höher als Stadel, nämlich bei 85.8°. Nölting und Salis beobachteten ihn bei 86°.

²⁾ Diese Berichte XIV, 901.

unsrigen ¹⁾ die beiden Nitrogruppen in der Metastellung zu Methyl. Obige Orthoamidotoluoldisulfosäure sowie die nachbeschriebene Toluoldisulfosäure haben daher beide Sulfogruppen in Metastellung zu Methyl.

Die Paraamidotoluoldisulfosäure lässt sich in analoger Weise wie die Orthoamidotoluoldisulfosäure darstellen.

Die Toluolmetadisulfosäure wird durch Erhitzen der Diazo-verbindung der Amidotoluoldisulfosäure mit absolutem Alkohol erhalten. Die Lösung wird mit kohlensaurem Alkali zur Trockne verdampft.

Das Alkalisalz dieser Toluolmetadisulfosäure giebt beim Erhitzen mit kaustischem Alkali auf 280–320° Orcin.

In seinen Berichten über Patente (diese Berichte XV, 2650) stellt Biedermann unsere Darstellungsweise des Orcins aus Metabromtoluolmetasulfosäure als identisch hin mit dem von Vogt und Henninger angegebenen Verfahren.

Die letzteren haben allerdings Orcin aus einer sogenannten Meta-chlortoluol- resp. Metabromtoluolsulfosäure erhalten. Diese Säuren sind aber völlig verschieden von den unsrigen, wie aus den Abhandlungen von Vogt und Henninger selbst hervorgeht.

In den Ann. chim. phys. [4] XXVII, 130 geben Vogt und Henninger an, dass die zur Darstellung von Orcin verwendete α -Chlortoluolsulfosäure durch Erhitzen von Chlortoluol mit gewöhnlicher Schwefelsäure dargestellt wurde. Das Chlortoluol hatte den Siedepunkt 157–159° und wurde erhalten durch Einleiten von Chlor in mit etwas Jod versetztes Toluol. Das Bromtoluol und die Bromtoluolsulfosäure wurden in analoger Weise dargestellt.

Vogt und Henninger sprechen sich nun folgendermaassen (Ann. chim. phys. [4] XXVII, 133 und Compt. rend. Bd. 74, 1147) über die Constitution des Chlortoluols, der Chlortoluolsulfosäure und des Orcins aus:

»Il est impossible d'établir d'une manière certaine une formule rationnelle pour l'orcine. Le toluène chloré à en juger d'après l'analogie avec les toluènes nitrés, bromés et sulfuriques est probablement un mélange de parachlortoluène (1.4) et de métachlortoluène (1.3), qu'on ne peut séparer par distillation. L'orcine dérive-t-elle du premier ou du second de ces deux corps? Nous avons cherché à élucider cette question, et nos expériences semblent indiquer, que l'orcine dérive du métachlortoluène.« Um letzteres reiner zu erhalten, erwärmt man das Chlortoluol mit Chromsäure, wodurch das Parachlortoluol ziemlich leicht oxydiert wird. »Il est très probable que

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1946. Chem. Soc. J. 1880, 631.

la portion non attaquée par l'acide chromique était riche en métachlorotoluène. Transformée en acide sulfoconjugué et en sel de baryum elle nous a fourni le sel de baryum α en grande quantité et une proportion plus petite de sel β que dans les expériences avec le toluène chloré brute. L'acide α chlorocrésylsulfureux et, partant, l'orcine paraissent donc dériver du métachlorotoluène. — Si l'on considère en même temps la formation de l'acide salicylique dans la réaction, qui nous a fourni l'orcine, on arrive pour cette dernière à la formule 1.3.5.

Nach diesen den damaligen Kenntnissen angepassten Betrachtungen waren Vogt und Henninger allerdings berechtigt, die Constitution 1.3.5 als wahrscheinlich für Orcin und die α -Chlortoluolsulfosäure aufzustellen. Wir rechnen jedoch gegenwärtig die Salicylsäure nicht zu den Meta-, sondern zu den Orthoverbindungen und es ist jetzt sichergestellt, dass bei jener Art der Chlorierung oder Bromierung Para- und Orthochlortoluol resp. -Bromtoluol entstehen. Ferner bilden sich bei Sulfurierung des Toluols mit Schwefelsäure Ortho- und Paratoluolsulfosäure. Allerdings braucht letztere Gesetzmässigkeit bei der Sulfurierung des Ortho- und Parachlortoluols nicht stattzuhaben, sie ist jedoch auch hier als wahrscheinlich anzunehmen, da nach der umfassenden Arbeit von W. Körner (Gazz. chim. ital. 1874, 305) die Sulfogruppe ein Bestreben hat, in die Metastellung zu Chlor zu treten.

Modifiziert man also die Schlussfolgerungen von Vogt und Henninger's Betrachtungen nach unseren jetzigen Anschauungen, so wäre dem Orcin und der α -Chlortoluolsulfosäure oder Bromtoluolsulfosäure die Constitution 1.2.4 oder 1.2.6 zu geben. Mag nun Vogt und Henninger's α -Chlortoluolsulfosäure von dem Ortho- oder dem Parachlortoluol herkommen, sie ist jedenfalls kein Metametasubstitutionsprodukt des Toluols, sondern hat eine der folgenden Constitutionen: $1(\text{CH}_3)2(\text{Cl})6(\text{SO}_3\text{H})$; $1(\text{CH}_3)2(\text{Cl})4(\text{SO}_3\text{H})$; $1(\text{CH}_3)2(\text{SO}_3\text{H})4(\text{Cl})$.

Die metahalogenisierten Toluolmetasulfosäuren werden dagegen auf die in diesen Berichten XIII, 1940 angegebene Weise dargestellt. Wir haben an dieser Stelle XIII, 962 bewiesen, dass in diesen Säuren das Halogen sowohl als die Sulfogruppe in Metastellung zu Methyl sich befindet.

Das Orcin, welches Vogt und Henninger aus α -Chlortoluolsulfosäure oder Bromtoluolsulfosäure erhielten, verdankt hiernach seine Bildung einer Umlagerung im Molekül.

Reaktionen der Dioxytoluole.

	1.3.5	1.2.5	1.2.4	1.3.4
	Orcin aus Flechten, aus Dinitrotoluol 1.3.5, aus <i>m</i> -Bromtoluol - <i>m</i> - sulfosäure.	—	—	—
NH ₃ und feuchte Luft,	intensiv rothviolett, löslich in Alkalien mit rothviol. Farbe, Essig- säure fällt rothe Flocken,	dunkelbraun, löslich in Alkalien mit brauner Farbe, Essigsäure fällt braune Flocken,	röthlich, dann bräunlich, dann grünlich, dann blau: die Reaktion zeigt sich am besten bei Anwendung einer Lösung in ver- dünnter NaHO; das Blau wird durch Essigsäure roth ohne sichtb. Fällung.	—
Chlorkalk,	tief rothviolett, dann braun und gelb,	blaugrün (wie mit Alkali), dann braun: mit schwacher Chlorkalk- lösung bräunlichroth.	gelb.	—
Fe ₂ Cl ₆ .	tief schwarzviolett,	bräunlichroth, in ver- dünnter Lösung gelb,	blau, bald verschwindend,	grün, die Farbe geht bei all- mählichem Zusatz von NH ₃ oder Sodalösung in Blau und dann in Violett über.
Na HO und Luft,	roth.	prachtvoll blaugrün, bald in dunkelbraun übergehend,	rosenroth, dann bräun- lich.	—
Chloroform,	roth, nach einiger Zeit grüne Fluorescenz und gelb bei durch- fallendem Licht,	braun,	rosenroth.	—

540. Julius Thomsen: Methode zur Bestimmung der Bildungswärme von schwer verbrennbaren, flüchtigen organischen Körpern.

(Eingegangen am 11. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Bildungswärme vieler organischer Körper wird aus der Verbrennungswärme derselben abgeleitet, aber für manche Körper ist diese Methode nicht anwendbar, weil dieselben nicht direkt brennbar sind; für solche Körper fehlte bis jetzt eine allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung der Bildungswärme; in den folgenden Zeilen werde ich nun die Grundzüge einer solchen Methode für sämtliche flüchtige organische Körper beschreiben.

Keine der bis jetzt bekannten calorimetrischen Methoden ist zur Bestimmung der Bildungswärme von Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Chlor, wie Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform u. s. w. geeignet; denn diese Verbindungen lassen sich nicht direkt durch Sauerstoff verbrennen, auch können sie nicht auf nassem Wege in der Art zersetzt werden, dass eine calorimetrische Messung der Zersetzungswärme möglich ist. Dagegen sind Verbindungen von Kohlenstoff mit Chlor, die gleichzeitig eine hinlängliche Menge Wasserstoff enthalten, wie Methylchlorid, Aethylenchlorid u. s. w. durch Sauerstoff verbrennbar, da sich dann Kohlensäure, Chlorwasserstoff und Wasser als Hauptprodukte bilden. Folglich wird es genügen, wasserstofffreie oder wasserstoffärmere Verbindungen mit Wasserstoff zu versetzen, um sie durch Sauerstoff verbrennbar zu machen.

Meine Methode zur Bestimmung der Bildungswärme der Chlorverbindungen des Kohlenstoffs, die auch für andere flüchtige, schwer zu verbrennende Körper anwendbar ist, wird somit in aller Kürze folgende: Die gasförmige oder dampfförmige Verbindung wird mit Wasserstoff gemischt und durch Sauerstoff verbrannt. Die Methode ist demnach in theoretischer Beziehung sehr einfach, aber die praktische Durchführung derselben verlangt grosse Umsicht und gute Apparate, wenn eine hinlängliche Genauigkeit erreicht werden soll, und die nach dieser Methode von mir durchgeführten Versuche gehören gewiss zu den schwierigsten und mühevollsten, welche das Gebiet der Thermochemie aufzuweisen hat. Die folgende summarische Beschreibung der Methode genügt zur vorläufigen Orientierung. Eine vollständige Beschreibung aller Einzelheiten befindet sich in dem kürzlich erschienenen zweiten Bande meines Werkes »Thermochemische Untersuchungen« Seite 339 ff.

Bei jedem Versuche wurde ein gleich grosses Volumen Wasserstoff benutzt; zu diesem Zwecke diente der von mir ursprünglich für meine Untersuchung über die spezifische Wärme wässriger Lösungen con-

struirte Apparat, der im ersten Bande des genannten Werkes beschrieben und abgebildet ist. Der kubische Inhalt des Wasserstoffbehälters war 1762.0 ccm, und aus demselben folgt, mit Berücksichtigung der Temperatur, des Luftdruckes und der Dampfspannung des Wasserstoffs, das wahre Volumen oder das Gewicht des benutzten Wasserstoffs.

Der Wasserstoff wurde über den zu untersuchenden, nöthigenfalls zweckmässig erwärmten Körper geleitet, sättigt sich bei einer näher zu bestimmenden Temperatur mit den Dämpfen des Körpers und tritt in's Calorimeter ein, wo die Verbrennung durch Sauerstoff bewirkt wird.

Die Produkte der Verbrennung sind Kohlensäure, Wasser, Chlorwasserstoff und Chlor. Der Verbrennungsraum des Calorimeters enthält 10 g Wasser; in demselben verdichtet sich das durch die Verbrennung gebildete Wasser mit Ausnahme des Theiles, welches als Dampf von den aus dem Calorimeter fortgehenden Gasen mitgeführt wird; ferner wird der grösste Theil des Chlorwasserstoffs vom Wasser des Verbrennungsraums absorbirt, und derselbe wird nach Beendigung des Versuches durch Ausspülen der Verbrennungsraumes und des spiralförmigen Ableitungsrohres erhalten, und dann quantitativ bestimmt.

Die aus dem Calorimeter tretenden Gase gehen erst durch eine Lösung von Jodkalium, welche Chlor nebst dem geringen Rest des Chlorwasserstoffs absorbirt, und werden dann durch pulverförmiges Jodkalium filtrirt, wodurch der durch die Verbrennung entstehende Nebel völlig zurückgehalten wird. Nach Beendigung des Versuches wird dieser Theil des Absorptionsapparates ausgespült, die absorbirte Chlormenge durch unterschwefligsaures Natron und der Chlorwasserstoff durch Titrirung der so entfärbten Flüssigkeit gemessen. Man findet in dieser Weise die gesammte, dem verbrannten Körper entsprechende Chlormenge.

Der Rest der Gase wird schliesslich getrocknet, durch Kalilauge und über Kalihydrat geführt und dadurch das Gewicht der gebildeten Kohlensäure bestimmt.

Jeder Versuch enthält demnach, ausser einer Messung der Verbrennungswärme, eine quantitative Analyse des verbrannten Körpers; denn aus einer Vergleichung der in den Verbrennungsprodukten nachgewiesenen Mengen von Chlor und Kohlenstoff folgt die Zusammensetzung des verbrannten Körpers.

Durch zweckmässige Vorrichtungen werden die Schwankungen des Luftdrucks, welche durch die Benutzung der Absorptionsapparate entstehen würden, völlig beseitigt, so dass der Druck im Verbrennungs-

raum des Calorimeters constant und zwar gleich derjenigen der Atmosphäre wird.

Wenn aus den beobachteten Daten die Bildungswärme des verbrannten Körpers berechnet werden soll, muss die durch Verbrennung des hinzugefügten Wasserstoffs entstandene Wärme bekannt sein. Dieselbe kann entweder aus dem bekannten Volumen des Wasserstoffs berechnet oder durch besondere Versuche bestimmt werden; ich habe den letzten Weg benutzt und dadurch gleichzeitig eine Revision der Bildungswärme des Wassers durchgeführt. Bezüglich des Details verweise ich auf das citirte Werk, werde aber hier nur mittheilen, dass die Verbrennungswärme des Wasserstoffs bei etwa 18° C. sich dadurch als 1.8448 Cal. für jedes Molekül herausgestellt. Dieser Werth stützt sich auf die Verbrennung von etwa 16 L. Wasserstoff, und das Resultat ist aus dem Volumen des verbrannten Wasserstoffs berechnet; vorher hatte ich durch Versuche, in welchen die Verbrennungswärme des Wasserstoffs aus dem Gewichte des gebildeten Wassers abgeleitet wurde, und in welchen etwa 18 g Wasser gebildet wurden, eine Verbrennungswärme von 68357 Cal. gefunden (vgl. Thermochemische Untersuchungen Bd. 2, S. 44 ff.). Der Unterschied der beiden Bestimmungen ist 91 Cal. oder etwas mehr als 1 pro Mille; die Uebereinstimmung ist demnach eine sehr befriedigende, zumal weil das Resultat nach der Volumenmethode stets um ein Geringes grösser ausfallen muss, als wenn das Gewicht des Wassers als Grundlage für die Berechnung dient (vgl. l. c.).

Am angegebenen Orte habe ich die allgemeine Formel entwickelt, durch welche die Bildungswärme des verbrannten organischen Körpers aus den Versuchsdaten sich berechnen lässt; ich kann hier nicht auf die Einzelheiten dieser Entwicklung eingehen, werde aber schliesslich die Art beschreiben, wie der zu untersuchende Körper in den dampfförmigen Zustand versetzt und mit Wasserstoff gemischt wird, bevor er durch Sauerstoff im Calorimeter verbrannt wird.

Die nachstehende Figur zeigt den zu diesem Zwecke benutzten Apparat um die Hälfte verkleinert. Die zu verbrennende Flüssigkeit befindet sich im kleinen Glasbehälter *a*, durch einen Docht von gereinigter Baumwolle oder Asbest zieht sich die Flüssigkeit in die Röhre *b*, welche die Fortsetzung von *a* bildet, in die Höhe und wird hier erwärmt. Die Röhre *b* ist nämlich von einer etwas weiteren Glasröhre *d* umgeben und zwischen beiden befindet sich eine aus dünnem Platindraht gebildete Spirale, deren Enden *e* und *f* sind. Wird ein elektrischer Strom durch diese Spirale geführt, so kann die Temperatur der Flüssigkeit im Dochte der Röhre *b* auf beliebige Temperatur gebracht werden; die Röhre *d* ist mit einigen Schichten weiches Papier umhüllt, um gegen starke Abkühlung geschützt zu sein. Wenn nun Wasserstoff durch das Rohr *g* geführt wird, so sättigt sich

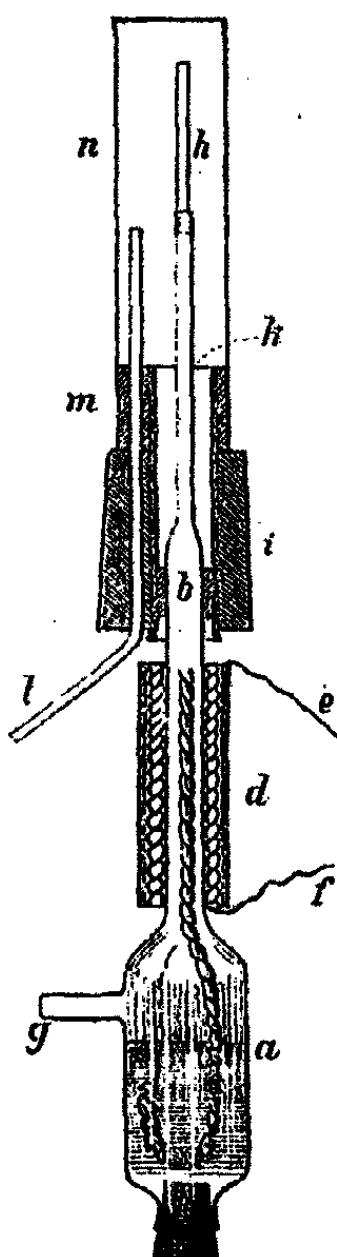


derselbe durch Berührung mit der erwärmten Flüssigkeit des Doctes mit den Dämpfen derselben, wobei seine Temperatur gleichzeitig erhöht wird. Bei constanter Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes und constanter Stärke des galvanischen Stromes bleibt auch das quantitative Verhältniss zwischen dem Wasserstoff und den fortgeführten Dämpfen unverändert; durch eine Verstärkung oder Schwächung des galvanischen Stromes lässt sich dieses Verhältniss in beliebiger Art ändern. Von dem Beginn des Versuches an wird der Strom durch einen Regulator so eingestellt, dass der Wasserstoff im gewünschten Grade mit Dämpfen beladen aus der Brenneröffnung *h* hinaustritt.

Die Befestigung des Apparates im Calorimeter geschieht in folgender Weise. In dem Kautschukstöpsel *i*, der die Oeffnung des Calorimeters schliesst, ist ein kurzes Glasrohr *k* angebracht; der innere Durchmesser desselben ist etwa 1 mm grösser als der äussere Durchmesser der Röhre *b*, und zwischen den beiden Röhren bildet ein dünner Kautschukring eine luftdichte und feste Verbindung. Die Lufthülle zwischen der Röhre *k* und der verjüngten Röhre *b* bildet gleichzeitig eine Isolation für die Wärme der Röhre *b*. Der letzte Theil der Brenneröhre ist eine aus ganz dünnem Platinblech gebildete Röhre *h*.

Durch die Oeffnung im Kautschukstöpsel *i*, ausserhalb der Röhre *h*, ist das Rohr *l* eingesetzt, durch welches der für die Verbrennung nöthige Sauerstoff in den Verbrennungsraum des Calorimeters hineintritt. Die Fortsetzung des Kautschukstöpsels bildet ein durchbohrter Korkcylinder *m* von etwas geringerem Durchschnit, welcher zur Befestigung einer Röhre *n* von dünnem Platinblech dient; letztere umschliesst die beiden Röhren, welche Sauerstoff und Wasserstoff liefern, und bezweckt eine möglichst vollständige Ausnutzung des Sauerstoffs zu erzielen. Die Quantität des Sauerstoffs wird gewöhnlich so regulirt, dass die Gase im Verbrennungsraume etwa 50 pCt. Sauerstoff enthalten.

Die hier beschriebene Vorrichtung kann ganz allgemein für Verbrennungen von flüchtigen organischen Körpern benutzt werden und



man erhält dann sogleich die Verbrennungswärme des Körpers für den gas- oder dampfförmigen Zustand desselben. Sind die Dämpfe unmittelbar trennbar, so wird der galvanische Strom so regulirt, dass die Flüssigkeit im Dochte den Siedepunkt erreicht und die Dämpfe strömen alsdann aus der Mündung *h* mit der dem Siedepunkt entsprechenden normalen Dichte. Wenn aber der Siedepunkt zu hoch liegt, oder wenn der Körper schwer brennbar ist, so benutzt man einen Gasstrom, und zwar entweder Wasserstoff, atmosphärische Luft oder Stickstoff, um die Verdampfungstemperatur herabzudrücken oder um die Verbrennung zu erleichtern. Dieser Apparat hat mir bei meinen Untersuchungen über die organischen Körper sehr gute Dienste geleistet; hier werden wir nur einige Beispiele seiner Anwendbarkeit kennen lernen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1882.

541. Julius Thomsen: Die Bildungswärme des Kohlenstoff-tetrachlorids und des Perchloräthylens.

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

1. Kohlenstofftetrachlorid. In vier Verbrennungsversuchen wurden nach der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Methode 13.05 g Kohlenstofftetrachlorid durch Wasserstoff und Sauerstoff verbrannt. Die Produkte waren

Chlorwasserstoff . . .	0.31006 Moleküle,
freies Chlor	0.02952 Atome,
im Ganzen	0.33958 Atome Chlor,
Kohlensäure	0.08476 Moleküle.

Da die Verbrennung des Kohlenstofftetrachlorides für jedes Molekül Kohlensäure 4 Atome Chlor als Chlorwasserstoff und freies Chlor geben muss, so entspricht die gefundene Chlormenge 0.08489 Molekülen Kohlensäure, während die Verbrennungsprodukte 0.08476 Moleküle enthielten; die Uebereinstimmung ist also sehr befriedigend. Ferner geht aus den mitgetheilten Daten hervor, dass etwa 9 pCt. der Chlormenge als freies Chlor in den Verbrennungsprodukten vorgefunden wurden, während 91 pCt. derselben Chlorwasserstoff gebildet hatten.

Aus den »Thermochemischen Untersuchungen«, Bd. 2, S. 353 ff., mitgetheilten Versuchsdaten geht nun hervor, dass die Bildungswärme des Kohlenstofftetrachlorids im gas- oder dampfförmigen Zustande bei 19° C. 21030° ausmacht; d. h. wenn 1 Molekül Kohlenstoff-

tetrachlorid aus amorphem Kohlenstoff (dessen Verbrennungswärme gleich 96960° angenommen wird) und gasförmigem Chlor gebildet wird, und das Produkt als dampfförmiger Körper von normaler Dichte bei 19° angenommen wird, so wird der Process von einer Wärmeentwicklung von 21030° begleitet sein. Für flüssiges Kohlenstofftetrachlorid würde die Bildungswärme dagegen etwa 28320° betragen. Die Specialresultate der 4 Versuche waren:

$$(C, Cl_4) = \left\{ \begin{array}{l} 20470^\circ \\ 21910^\circ \\ 20810^\circ \\ 20930^\circ \end{array} \right\} \text{Mittelwerth } 21030^\circ.$$

Da die totale Wärmemenge, welche im Verbrennungsversuche entwickelt wird, für 1 Molekül verbranntes Kohlenstofftetrachlorid berechnet, etwa 40 Mal so gross als die Bildungswärme des Körpers ist, kann eine Abweichung zwischen den Specialwerthen von 1400 Cal. nicht befremden.

Die gefundene Bildungswärme des Kohlenstofftetrachlorides bietet ein grosses, theoretisches Interesse dar, denn erstens zeigt dieselbe, dass Kohlenstoff und Chlor eine namhafte Affinität zu einander besitzen und zweitens führt die Vergleichung derselben mit derjenigen des Methans zu dem Schluss, dass Chlor und Wasserstoff gleich grosse Affinität zum Kohlenstoff besitzen. Ich fand nämlich für die Bildung der beiden Körper CH_4 und CCl_4 unter denselben Umständen, nämlich aus amorphem Kohlenstoff gebildet und für gasförmige Produkte bei constantem Druck

$$(C, H_4) = 21750^\circ,$$

$$(C, Cl_4) = 21030^\circ$$

während die Bildung von Kohlenoxyd unter denselben Umständen eine Wärmemenge von

$$(C, O) = 29000^\circ$$

giebt. Schon öfters habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass diese Zahlen bei weitem nicht die wahre Affinität zwischen Kohlenstoff und den fraglichen Elementen ausdrückt; denn die Dissociation des Kohlenstoffmoleküls und die Vergasung desselben erfordert eine so beträchtliche Arbeitsmenge, dass dadurch die beobachtete Wärmeentwicklung um etwa 38380° für jedes Kohlenstoffatom geringer wird als diejenige, welche der Reaktion des gasförmigen Kohlenstoffes entsprechen würde; dieselbe würde für die drei Reaktionen respektive 60130, 59410 und 67380° entsprechen.

2. Perchloräthylen, C_2Cl_4 . Die Bildungswärme des Perchloräthylens habe ich ganz wie diejenige des Perchlormethans oder Kohlen-

stoftetrachlorids durch Verbrennung mit Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt. Aus den am angegebenen Orte mitgetheilten Daten folgt für gasförmiges Produkt

$$(C_2, Cl_4) = -1150^\circ,$$

d. h. die Wärmetönung bei der Bildung eines Moleküls Perchloräthylen beträgt -1150° , wenn das Produkt als gasförmiger Körper mit normaler Dichte angenommen wird, und die Bestandtheile amorpher Kohlenstoff und gasförmiges Chlor sind. Für die Bildung von flüssigem Perchloräthylen würde die Wärmetönung etwa $+6000^\circ$ werden.

Die Bildungswärme des gasförmigen Perchloräthylens nähert sich sehr derjenigen, welche ich für Aethylen gefunden habe; man hat nämlich

$$(C_2, H_4) = -2710^\circ,$$

$$(C_2, Cl_4) = -1150^\circ.$$

Auch hier zeigt sich, dass die Affinität des Chlors zum Kohlenstoff etwa gleich derjenigen des Wasserstoffs ist. Noch deutlicher geht die Gleichheit hervor, wenn man die Bildungswärme der beiden Wasserstoffverbindungen, sowie auch die der beiden Chlorverbindungen unter sich vergleicht. Durch 2 Moleküle Wasserstoff wird nämlich 1 Molekül Aethylen in 2 Moleküle Methan gespalten, ebenso aus einem Molekül Perchloräthylen durch 2 Moleküle Chlor 2 Moleküle Perchlormethan gebildet; die Wärmetönung dieses Processes ist:

$$2(C, H_4) - (C_2, H_4) = 43500 + 2710^\circ = 46210^\circ$$

$$2(C, Cl_4) - (C_2, Cl_4) = 42060 + 1150^\circ = 43210^\circ$$

Unter der Voraussetzung, dass die Wasserstoffatome sowie auch die Chloratome dieser Verbindungen unter sich gleichwerthig sind, werden die gefundenen Differenzen gleich der wahren Affinität von 4 Atomen Wasserstoff oder 4 Atomen Chlor zum Kohlenstoff, um den Werth der sogenannten doppelten Bindung vermindert; die Affinität eines Wasserstoffatoms zum Kohlenstoff ist demnach nur um 750° grösser als diejenige eines Chloratoms. Unter Bezugnahme des wahrscheinlichen Werthes der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome, 14130° (vergl. das angegebene Werk Bd. 1, S. 111) wird also die Affinität eines Wasserstoffatoms respektive Chloratoms zum Kohlenstoff 15080° und 14330° betragen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1882.

542. M. Ballo: Ueber Kohlensäurehydrat.

[Vorgetragen in der ung. Akademie der Wissenschaften am 11. Dec. 1882.]

(Eingegangen am 12. December.)

Im verflossenen Sommer hatte ich Gelegenheit ein bei Srinye-Lipoiz in Saivser Comitae vorkommendes Mineralwasser zu untersuchen, welches seit einiger Zeit im Handel unter dem Namen »Salvator« zu bekommen ist.

Dieses Wasser ist reich an freier Kohlensäure und an kohlensauren Salzen des Kalkes, der Magnesia, Natron und Lithion. Es enthält in einem Liter 2.326 g an Gesamtsalzen, 1.046 g an CaCO_3 , 0.52764 g an MgCO_3 , 0.19267 g an Na_2CO_3 , 4.00365 g an Gesamtkohlensäure, wovon 2.35571 g ganz frei, der Rest (2×0.82397 g) aber an die genannten Basen zu doppeltkohlensauren Salzen gebunden ist. Die der Salvatorquelle reichlich entströmenden Gase bestehen aus 96.4 pCt. Kohlensäure, 3.6 pCt. Stickstoff, ausserdem Spuren von Sumpf- und Sauerstoffgas. Die übrigen Bestandtheile des Wassers sind schwefelsaures Natron und Kali, borsaures Natron, Chlornatrium, Brom- und Jodnatrium, Thonerde und Kieselsäure. Eisen ist in dieser Quelle nicht nachweisbar.

Abgesehen von den selteneren Bestandtheilen, ist das Salvatorwasser als rein alkalischer Sauerling zu betrachten.

Was mich aber an diesem Wasser am meisten überraschte, war das Verhalten der darin enthaltenen Kohlensäure. Trotz der grossen Menge derselben moussirt das Wasser bei 8—10° R. nicht und auch bei höherer Temperatur im Allgemeinen nur schwach. In einem offenen, blos mit einer Glastafel bedeckten Glase scheidet sich nach Tagen, unter Umständen selbst nach Wochen kaum mehr kohlensaurer Kalk ab, als eine dünne an der Oberfläche des Wassers schwimmende Scheibe ab. Beim Erhitzen geschieht dies rascher; doch hatte ich oft Gelegenheit zu beobachten, dass die abgeschiedenen Salze, beim Hinzufügen einer neuen Portion des Mineralwassers sich oft wieder trotz der höheren Temperatur vollkommen lösten.

Dies Verhalten der im Salvatorwasser vorkommenden Kohlensäure war es, welches mich auf die Idee brachte, dass in den wässrigen Lösungen die Kohlensäure als Hydrat vorkommt. Die Thatsache, dass kohlensäurehaltiges Wasser unlösliche Carbonate in Form von Bicarbonaten löst, erinnert zu sehr an die Bildung von sauren Sulfaten aus Schwefelsäurehydrat und den normalen Sulfaten, um in der Lösung die Gegenwart von Kohlensäurehydrat nicht anzunehmen; allein diese Reaktion kann doch nicht als genügender Beweis für die Existenz eines Hydrates in der Kohlensäurelösung gelten, da mit demselben

Rechte angenommen werden kann, dass das Hydrat erst im Momente der Einwirkung auf das Carbonat gebildet wurde.

Ein schlagender Beweis für die Existenz des Kohlensäurehydrates war es jedoch, als es gelang, ein Metall aufzufinden, welches in der Kohlensäurelösung sich unter Wasserstoffentwicklung löst. Als solches eignet sich vorzüglich das Magnesium, welches nach Liebig auf das Wasser selbst bei der Siedehitze nicht einwirkt. Nach Bussy entwickelt das Magnesium bei der Siedehitze aus dem Wasser etwas Wasserstoff; dies ist jedoch, wie aus dem Folgenden ersichtlich; nur auf einen Kohlensäuregehalt des von Bussy verwendeten Wasser zurückzuführen; auf vorher ausgekochtes Wasser übt Magnesium keine Wirkung.

Als ich in einen mit Salvatorwasser gefüllten Cylinder ein Bündel Magnesiumband brachte und über Wasser umstülpte, erfolgte sofort eine starke Entwicklung von Kohlensäureanhydrid; dieselbe liess jedoch alsbald nach, und nun entwickelten sich an der Oberfläche des Metalles stetig und Stunden hindurch eine Menge Gasbläschen, die beinahe aus reinem Wasserstoff bestanden.

Als ich denselben Versuch mit einem gewogenen Magnesiumbündel wiederholte, fand ich, dass in etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden 0.0248 g Magnesium gelöst wurden, wobei ich bemerken muss, dass nach dem Herausnehmen des Magnesiums aus der Flüssigkeit und Trocknen die anhängende kohlensaure Magnesia vor dem Wägen mittelst Hindurchziehens des Bandes zwischen Fliespapier entfernt werden musste. Nachdem das gleichzeitig gebildete Gas mittelst Kali von Kohlensäure befreit wurde, mass ich es auf gewöhnliche Weise und reducirte auf 0° und 760 mm Barometerstand. Es wurden so 22.5 ccm erhalten (Theorie 23 ccm). Ein Atomgewicht Magnesium hatte also, wie erwartet, 2 Atomgewichte Wasserstoff frei gemacht.

Da nun im Salvatorwasser neben Kohlensäure auch saure, kohlensaure Salze vorkommen, so war zunächst die Einwirkung des Magnesiums auf diese, von einander gesonderten Verbindungen zu untersuchen, wobei sich ergab, dass das Metall sowohl auf die Kohlensäure, als auf die sauren Salze derselben, unter Wasserstoffentwicklung einwirkt.

Beim Zusammenbringen des Magnesiums mit gewöhnlichem im Handel vorkommenden Sodawasser sowohl, als auch solchem, welches ich aus destillirtem Wasser selber bereitete, wurden ganz dieselben Erscheinungen beobachtet, wie bei Anwendung des Salvatorwassers: zunächst stürmische Entwicklung von vorwiegend Kohlensäure, später dann langsame aber stetige Entwicklung von beinahe reinem Wasserstoff.

Die anfängliche stürmische Gasentwicklung schreibe ich der auf der Oberfläche des käuflichen Magnesiums befindlichen rauhen Rost-

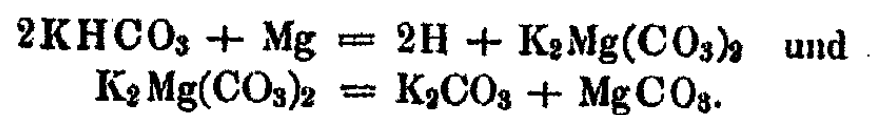
schichte zu, welche erst gelöst werden muss, bevor das Metall zur Wirkung gelangen kann.

Aus diesen Versuchen folgt unzweifelhaft, dass in einer Kohlensäurelösung Kohlensäurehydrat als solches angenommen werden muss. Je verdünnter die Lösung um so stabiler ist bekanntlich die Verbindung, ebenso, je niedriger die Temperatur der Lösung oder je grösser der Druck ist, der auf ihr lastet. Sehr verdünnte Lösungen dissociiren selbst bei höherer Temperatur nur schwierig; aber selbst in den verdünntesten Lösungen lässt sich das Hydrat mit Hülfe von Magnesium nachweisen.

In einer Lösung von Kaliumbicarbonat löst sich das Magnesium, zumal in der Wärme, unter starker Kohlensäureentwicklung. Nach längerer Zeit scheidet sich dann ein Magnesiumsalz ab, welches nach der Formel $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt ist. Ich erhielt bei der Analyse des Salzes:

		Theorie
MgO . . .	28.74	28.99 pCt.
CO ₂ . . .	31.61	31.88 »
3H ₂ O . . .	—	39.13 »

Es gelingt weder in der Kälte, noch in der Wärme das gesammte Bicarbonat zu zersetzen. Nach dem Abfiltriren des oben erwähnten Magnesiumsalzes erhielt ich beim Eindampfen der Lösung viel unzersetztes Bicarbonat, welches neben 46.53 pCt. K₂O aber auch 1.7 pCt. MgO enthielt. Hieraus folgt, dass der Bildung von MgCO₃ die Bildung eines Doppelsalzes vorhergeht:



Die letzten Mutterlaugen trocknen an der Luft selbst nach längerer Zeit nicht ein, zum Beweis, dass darin Kaliumcarbonat vorhanden ist.

Viel energischer ist die Einwirkung des Magnesiums auf das Natriumbicarbonat. Dieses wird schon in der Kälte vollständig in demselben Sinne, wie das Kaliumsalz zersetzt. In dem ausgeschiedenen Magnesiumsalz fand ich einmal 28.55 pCt. MgO, ein andermal 29.33 pCt.; bei 100° getrocknet verlor das erste Salz 11.8 pCt., das zweite 13.26 pCt. an Gewicht. Nach H. Rose beträgt dieser Gewichtsverlust 15.27 pCt. Möglicherweise hatte ich nicht lange genug (2 Stunden) getrocknet. Auf die Differenz kommt es nicht an, da hier nicht einfach ein Wasserverlust, sondern eine Dissociation des Salzes vorliegt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhielt ich beim Eindampfen nur normal kohlensaures Natron, welches etwas magnesiumhaltig war. Durch Titration fand ich in dem getrockneten Salze 59.68 pCt. Na₂O austatt 58.49 pCt.

Auf die normalen kohlensauren Salze des Kaliums und Natriums wirkt das Magnesium nicht ein. Enthalten diese Salze jedoch auch nur Spuren, durch die Bestimmung der Kohlensäure nicht mehr erkennbare Mengen an doppeltkohlensaurem Salz, so entsteht dennoch eine deutlich wahrnehmbare Gasentwicklung, wenn man ein Stückchen Magnesiumband in die Flüssigkeit taucht. Wenn zur Lösung des zu prüfenden Salzes vorher ausgekochtes Wasser verwendet wurde, so lässt sich das Magnesium als Reagens nur Nachweisung von Bicarbonaten anwenden. Ich fand, dass längere Zeit hindurch aufbewahrtes Kaliumcarbonat stets auf diese Art nachweisbare Mengen von Bicarbonat enthält.

Im Verlaufe dieser Arbeit hatte ich Gelegenheit mich zu überzeugen, dass das Natriumbicarbonat nicht allein durch Magnesium, sondern auch durch die Wärme viel leichter zersetzt wird als das Kaliumsalz. Da ich über die Dissociation dieser Salze keine näheren Angaben finde, so mag es mir erlaubt sein, eines approximativen Versuches Erwähnung zu thun, welcher diese Verhältnisse genügend nachweist.

Ich erhitzte die zwei käuflichen Salze gleichzeitig bei langsam sich steigender Temperatur, und wog von Zeit zu Zeit und beobachtete die folgenden Gewichtsverluste:

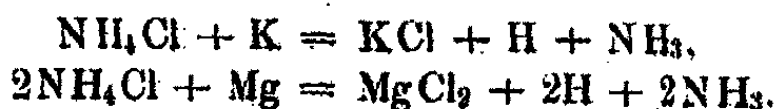
100 Th KHCO_3 verloren an Gewicht:		100 Na HCO_3 verloren an Gewicht:	
1) $1\frac{1}{2}$ Std. bei $97-99^\circ \text{C}$. erhitzt:	0.439		19.091 pCt.
2) 2 » später (Temp. b. 110°):	0.356		7.657 »
3) $3\frac{1}{2}$ » » (Temp. b. 105°):	0.130		5.991 »
4) 2 » » (Temp. b. 135°):	16.860		0.329 »
5) 1 » » (Temp. b. 137°):	6.309		0.015 »

Während demnach das Natriumsalz schon unter 100°C . stark und rasch dissociirt, zersetzt sich das Kaliumsalz bei dieser Temperatur kaum. Das letztere beginnt erst bei einer Temperatur sich zu zersetzen, welche zwischen 110 und 135° liegt.

Hinsichtlich des Verhaltens bei höherer Temperatur sowohl, als auch gegen das Magnesium ist ein weiterer Unterschied zwischen dem sauren kohlensauren Kalium und dem sauren kohlensauren Natrium gegeben.

Ich will noch daran erinnern, dass nach Wöhler (s. Gmelin's Chemie 6. Aufl., II. 1, 426.) das Magnesium sich in Salmiak und kohlensaurem Ammon ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Da mir die näheren Angaben hierüber unbekannt sind, so bin ich auf diese Reaktion nicht weiter eingegangen und erwähne nur, dass auch im Ammoniumcarbonat bei dieser Gelegenheit ein weisser in Wasser unlöslicher Niederschlag (wahrscheinlich ebenfalls $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$)

entsteht, während in der Salmiaklösung Ammoniak frei wird. Das Magnesium wirkt demnach auf Salmiak auf die Art des Kaliums (Davy, Gmelin's Chemie I. 2, 568):



So wie auf die sauren Salze der Kohlensäure, wirkt das Magnesium auf die sauren Salze anderer organischer Säuren. So löst es sich beispielsweise unter Wasserstoffentwicklung in einer Lösung des Weinstein. Auch aus den Lösungen der freien Säuren scheidet es Wasserstoff aus unter Bildung von Magnesiumsalzen.

Endlich fand ich, dass auch in den Lösungen anderer Säuren, welche bisher bloss als Anhydride bekannt waren, das Magnesium sich unter Wasserstoffentwicklung auflöst. So z. B. ist die Wasserstoffentwicklung in der wässrigen Lösung der schwefligen Säure gerade stürmisch. Beim Erkalten krystallisirt schweflige Säure Magnesia heraus. Es unterliegt demnach keinen Zweifel, dass auch in der wässrigen Lösung der schwefligen Säure ein Schwefligsäurehydrat angenommen werden muss.

Die Existenz des Kohlensäurehydrats lässt die kohlensäurehaltigen Mineralwässer und Getränke in einem anderen Lichte wie bisher erscheinen. Man war bisher gewohnt darin eine Verbindung, das Kohlensäureanhydrid, anzunehmen, welchem höchstens »schwach saure« Eigenschaften zugeschrieben wurden. Nun ist aber thatsächlich darin ein Säurehydrat enthalten, welches selbst gewisse Metalle unter Wasserstoffentwicklung aufzulösen vermag, und welchem demnach gar nicht so unbedeutende saure Eigenschaften zukommen.

Die Menge des in einem Mineralwasser vorkommenden Kohlensäurehydrats hängt nicht allein von den Druck- und Temperaturverhältnissen ab, sondern auch von der Menge der gleichzeitig vorhandenen kohlensauren Alkalien. So wie die Schwefelsäure pyro- und überschwefelsaure Salze bildet, ebenso kann in solchen Mineralwässern, wie z. B. dem Salvatorwasser, das Vorhandensein solcher überkohlensaurer Salze angenommen werden, welche als schwieriger dissociirbar das oben geschilderte Verhalten dieses Wassers genügend erklären würden. Indem nun solche Salze im Sodawasser, Biere und im Champagner nicht vorhanden sind, so kann dass Kohlensäurehydrat in diesen Getränken, wenigstens im Augenblicke des Consums nicht in so grosser Menge, wie in den alkalischen Sauerlingen vorhanden sein.

548. O. Hesse: Ueber Hydroconchinin und Conchinin.

(Eingegangen am 13. December.)

Der in diesen Berichten XV, 1656 enthaltenen Mittheilung von Forst und Böhringer »über Hydrochinidin« entnehme ich, dass ich Hydrochinidin und Hydroconchinin auf Grund der Verschiedenheit ihrer Sulfate für verschiedene Alkaloide erklärt haben soll. Diese Beschuldigung, denn als solche muss ich die angeführte Behauptung auffassen, ist jedoch nur dadurch veranlasst, dass beide Chemiker eine Anmerkung zu meiner Mittheilung über Hydroconchinin, diese Berichte XV, 856, nicht verstanden haben, welche wie folgt lautet:

»Das neutrale Sulfat von Forst und Böhringer's Hydrochinidin (Hydroconchinin) bildet dicke, flächenreiche Krystalle, ist also nicht mit meinem Sulfat identisch.«

Zur Ergänzung dieser Anmerkung erlaube ich mir noch anzuführen, dass zu der Zeit (Juni, Juli 1881), zu welcher ich meine Untersuchung über Hydroconchinin ausführte, Forst und Böhringer's erste Abhandlung über Hydrochinidin noch nicht publicirt war; diese erschien erst im Septemberheft des XIV. Jahrganges dieser Berichte. Da ich zu meiner Untersuchung das fragliche Material ganz verbraucht hatte, so war mir nach dem Bekanntwerden jener Mittheilung eine Wiederholung mit dem originalen Sulfat nicht möglich. Nachdem aber das Hydroconchinin von neuem dargestellt und dessen neutrales Sulfat wieder in zarten Nadeln, nicht in derben, flächenreichen Krystallen, erhalten worden war und ich nach allem das Hydrochinidin mit Hydroconchinin für identisch halten musste, so blieb mir bei Veröffentlichung meiner Resultate nichts anderes zu thun übrig, als auf die Verschiedenheit des fraglichen Sulfats von Forst und Böhringer von meinem Sulfat hinzuweisen.

Die neuliche Mittheilung von Forst und Böhringer gab mir übrigens mehrfach Veranlassung, mich weiter mit vorliegendem Gegenstand zu befassen. Dabei ergab sich zunächst in Bezug des neutralen Hydroconchininsulfats, dass dasselbe

1. in feinen Nadeln krystallisirt, wenn seine wässrige Lösung bei 30—50° abgedunstet wird oder wenn es sich aus stark concentrirter Lösung abscheiden kann;

2. in derben Krystallen, wenn die bei etwa 20° gesättigte Lösung bei niedriger Temperatur (ca. 10°) längere Zeit stehen bleibt resp. verdunstet oder wenn das Sulfat sich aus heisser wässriger Lösung bei einer Concentration derselben von 1:20 abscheiden kann.

Krystallisirt das Sulfat aus Lösungen, die schwefelsaures Ammoniak enthalten, so wird es fast durchgehends in Nadeln erhalten. Nimmt man die Mutterlauge weg und wäscht dann die Krystalle mit

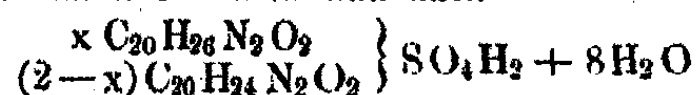
reinem Wasser nach, so beobachtet man, dass die noch feuchten Nadeln sich bei niedriger Temperatur in ein Pulver, in körnige Krystalle, verwandeln. Andererseits findet man aber wieder, dass, wenn man diese körnigen Krystalle mit wenig heissem Wasser überschüttet, sie sich in feine Nadeln zurückverwandeln.

Diese Krystallarten des neutralen Sulfats unterscheiden sich ausser in der Form auch in der Zusammensetzung. Das in feinen Nadeln krystallisirte Salz ist nämlich nach $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2, SO_4H_2 + 2H_2O$ zusammengesetzt, während das in derben Krystallen nach $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2, SO_4H_2 + 8H_2O$. Ein Sulfat mit $12H_2O$, welches Forst und Böhringer wiederholt erhalten haben wollen, konnte ich bis heute nicht gewinnen. Uebrigens sind die derben Krystalle, welche oft von beträchtlicher Grösse erhalten werden, zweifacher Art, nämlich kurze flächenreiche, monokline Prismen und rhombische, meist sechsseitige Tafeln. Von beiden Formen diente zur Wasserbestimmung je ein Krystall von tadelloser Beschaffenheit. Dabei wurden 16.12 beziehungsweise 16.02 pCt. erhalten, während nach der Formel $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2, SO_4H_2 + 8H_2O$ 16.10 pCt. H_2O berechnet werden. Auch das Gemisch beider Formen, wie es bisweilen unmittelbar resultirte, ergab nur $8H_2O$.

Von diesen Salzen löst sich 1 Theil $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2, SO_4H_2 + 2H_2O$ bei $16^\circ C.$ in 92.3 Theilen oder 1 Theil des anderen Sulfats in 81.1 Theilen Wasser. Das Hydroconchininsulfat löst sich somit bei niedriger Temperatur etwas leichter in Wasser als wie das Conchininsulfat. Man sollte daher meinen, dass es in den Mutterlaugen desselben reichlicher enthalten sei als in ihm selbst. Diese Meinung trifft jedoch nur selten zu, da bei der Fabrikation des Conchininsulfats noch andere Faktoren zur Geltung gelangen.

Da ferner das neutrale Hydroconchininsulfat, gleichviel in welcher Krystallform, sein Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator vollständig verliert, während das Conchininsulfat weder unter solchen Verhältnissen noch bis zu $80^\circ C.$ sein Krystallwasser abgibt, so hoffte ich auf Grund dieses verschiedenen Verhaltens das Hydroconchinin direkt im käuflichen Conchininsulfat nachweisen zu können, namentlich als Krystallisationsversuche von 90 Theilen Conchinin- und 10 Theilen Hydroconchininsulfat ein günstiges Resultat in Aussicht stellten. Allein auch hier zeigte es sich, dass das Hydroconchinin in dem fabricirten käuflichen Conchininsulfat, ähnlich wie das Cinchonidin im käuflichen Chininsulfat, gewisse Eigenschaften nicht äussert, also darin latent ist. Da auch anderweite Versuche, welche die Bestimmung des einen Alkaloids ohne Zersetzung des anderen bezweckten, nicht zum Ziele führten, so blieb mir schliesslich nichts anderes übrig, als diese Bestimmungen mittelst Kaliumpermanganat vorzunehmen. Dabei geht freilich das Conchinin verloren und, wenn

man nicht mit peinlichster Sorgfalt arbeitet, auch ein Theil des Hydroconchinins. Meine bezüglichen Bestimmungen ergaben nun, dass deutsches Conchininsulfat von verschiedener Herkunft bis zu 11 pCt. (meist gegen 5 pCt.) Hydroconchininsulfat enthält, während ein englisches Sulfat (Sulphate of Quinine von Howard, 1877) davon 19 pCt. ergab. Ein grösserer Gehalt des Conchininsulfats an Hydroconchininsulfat verräth sich übrigens schon durch eine mangelhafte Krystallisation. Steigt dieser Gehalt auf 30 pCt., so bildet dann das Gemenge kurze Nadeln, während bei 40 pCt. Hydroconchininsulfat ausser diesen noch rhombische Tafeln beobachtet werden können, die Hydroconchinin sowohl, wie Conchinin enthalten und nach



zusammengesetzt sind.

Ich habe die fragliche Base Hydroconchinin genannt, weil dieselbe ohne Zweifel ein Hydrür des Conchinins ist.

In Bezug auf letzteres Alkaloid behaupten Forst und Böhringer, anscheinend gestützt auf eine an dem von Friedr. Jobst gelieferten Conchininsulfat gemachte Beobachtung, dass das zu meinen Versuchen verwandte Conchinin Hydroconchinin enthalten habe. Indess gestattet dieses Sulfat, weil aus anderem Rohmaterial und in anderer Weise dargestellt, keinen Schluss auf die Qualität des von mir 1865 dargestellten und später (bis etwa 1880) zu meinen Versuchen gebrauchten Alkaloides. Da ich jedoch das originale Material 1872 gelegentlich einer andern Untersuchung auf sein Verhalten gegen Kaliumpermanganat prüfte und dabei eine Base, welche der Einwirkung des genannten Oxydationsmittels Widerstand leistete, nicht bemerken konnte, so wird wohl Forst und Böhringer's Behauptung als gegenstandslos zu betrachten sein. Zu derselben Kategorie gehört auch beiläufig bemerkt eine Behauptung Pasteur's¹⁾, nach welcher ich das Conchinin für ein neues Alkaloid gehalten haben soll.

Das Conchinin wird ziemlich leicht frei von Hydroconchinin erhalten, wenn man das neutrale Chlorhydrat oder saure Sulfat wiederholt aus Wasser oder Alkohol krystallisirt. Bisweilen genügt schon eine einmalige Krystallisation. Dieses Ziel wird dagegen nicht erreicht, wenn man das neutrale Sulfat aus Wasser oder die freie Base aus heissem Alkohol oder Benzin krystallisiren lässt.²⁾

¹⁾ Moniteur scientifique [3] 7, 501 [1877].

²⁾ Bei dieser Gelegenheit mag angeführt werden, dass das Conchinin aus Benzin meist in wasserfreien Nadeln krystallisirt, die natürlich luftbeständig sind, aus Alkohol dagegen stets in glänzenden, verwitternden Prismen, welche $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ enthalten, die wie ich schon 1868 hervorhob, rasch $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verlieren und dabei weiss, opak werden. Ein Conchinin, das in unverwitterter Form $2\text{H}_2\text{O}$ enthalten und dabei die Eigenschaft besitzen soll, zu verwittern, wie Flückiger in seinen Schriften angiebt, scheint nicht zu existiren.

Da das Hydroconchinin dem Conchinin in manchen Krystallisationen hartnäckig folgt, wie wir soeben gesehen haben, so war es von Interesse, ältere Präparate, welche früher für rein angesprochen wurden, auf fragliche Hydrobase zu prüfen. Von solchen stand mir 1) eine Probe von dem »Quinidine« zu Gebote, über welches 1853 Pasteur berichtete und 2) ein später von Delondre dargestelltes »Quinidine«. Beide Proben in geeigneter Weise mit Kaliumpermanganat geprüft ergaben Hydroconchinin und zwar erstere rund 3 pCt., letztere 10 pCt.

Weiter habe ich mich bemüht, das Hydroconchinin in den Remijarinden aufzusuchen, aus welchen neuerdings das Chinin und sein steter Begleiter in denselben, das Conchinin, hauptsächlich dargestellt wird. Bei Vermeidung von allem, was möglicherweise die Umwandlung des Conchinins in sein Hydrür verursachen möchte, gelang es mir, allerdings nicht ohne Anwendung von Kaliumpermanganat, aus den genannten Rinden wirklich Hydroconchinin zu gewinnen; allein die Menge desselben war relativ so gering, dass ich im Hinblick auf den Hydroconchiningehalt des fertigen Sulfats glaube zu der Annahme berechtigt zu sein, dass ein grosser Theil, wenn nicht die ganze Menge des Hydroconchinins erst bei der Gewinnung des Conchinins aus den betreffenden Rinden resp. während seiner Fabrikation entsteht. Das Gleiche scheint bei den andern Hydrobasen, dem Hydrochinin, Hydrocinchonidin und Hydrocinchonin stattzufinden.

544. August Bernthsen: Ueber die aus dem Benzenylisodiphenylamidin durch Ammoniakabspaltung entstehende Base $C_{19}H_{13}N$ und deren Gewinnung aus Benzoyldiphenylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]
(Eingegangen am 16. December.)

Wenn man Benzonitril mit salzsaurem Diphenylamin längere Zeit auf 180—190° erhitzt, so resultirt bekanntlich¹⁾ das salzsaure Salz

des Benzenylisodiphenylamidins, $C_6H_5 \cdots C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$
(Benzimidiphenylamid), welches mit dem schon von Hofmann²⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 1 ff.

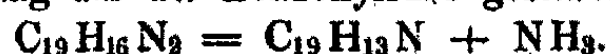
²⁾ Zeitschr. f. Chemie 1866, 161.

beschriebenen Benzenyldiphenylamidin, $C_6H_5 \cdots C \begin{matrix} \nearrow NC_6H_5 \\ \searrow NHC_6H_5 \end{matrix}$

(Benzophenylimidphenylamid) isomer ist.¹⁾

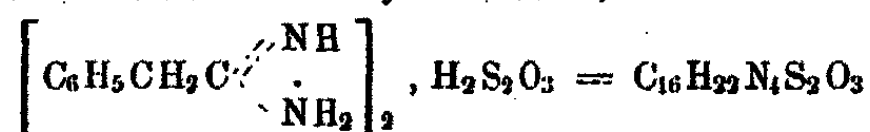
Hält man indess beim Erhitzen des obigen Gemisches eine höhere Temperatur ein (230—250°), so resultirt eine von obigem Amidin völlig verschiedene Base, welcher die Formel $C_{19}H_{13}N$ als wahrscheinlichste zuerkannt wurde. Dieselbe schmilzt bei 182—183°, ist in Benzol leicht, in Alkohol weniger löslich; aus Benzol krystallisirt sie entweder in (ein Molekül) Krystallbenzol enthaltenden centimeterlangen, dicken, schwachgelblichen Prismen, welche sehr schnell verwittern oder in mehr tafelförmigen kein Benzol enthaltenden luftbeständigen Formen. Ihr schwer lösliches salzsaures Salz bildet rothgelbe, nadelförmige, lange Prismen; es zeigt in wässriger Lösung, auch in sehr verdünnter, starke grüne Fluorescenz und wird wie das Nitrat durch reines Wasser dissociirt.

Die zur Aufklärung der Entstehungsweise dieser Base angestellten Versuche ergaben, dass sie auch aus reinem salzsaurem Benzenylisodiphenylamidin durch Erhitzen auf 240—250° neben Salmiak entsteht (während der grössere Theil des Amidosalzes rückwärts in seine Componenten zerfällt), so dass man sie als durch Ammoniakabspaltung aus der Benzenylbase gebildet betrachten darf:



Die geringen Ausbeuten an dieser Base $C_{19}H_{13}N$ gestatteten damals keine ausführlichere Untersuchung.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möge eine Beobachtung von Heinecke (Inaug.-Dissert., Berlin 1880) besprochen werden, welche sich auf Grund meiner früheren Untersuchungen über Amidine und Thiamide mit Leichtigkeit erklären lässt. Bekanntlich setzen sich Phenylacetothiamid, $C_6H_5CH_2CSNH_2$ und Schwefelammonium beim Stehen an der Luft in der Weise um, dass S gegen NH ausgetauscht und, unter gleichzeitiger Oxydation des so gebildeten H_2S , das thioschwefelsaure Salz des Phenylacetamidins,



gebildet wird. Hr. H. hat nun bei ganz analoger Behandlung des β -Cyan-naphtalins eine schön krystallisirende Substanz $C_{22}H_{22}N_4S_2O_3$ erhalten, welche mit Salzsäure Schwefel abscheidet und das HCl-Salz einer Base giebt, die beim Behandeln mit Alkali das Amid der Naphtoësäure liefert. Die beobachteten Erscheinungen sind die normalen nach allen Analogien zu erwartenden Amidinreaktionen, und es erscheint mir daher kaum zweifelhaft, dass Hr. H. das Thiosulfat des Naphtamidins,

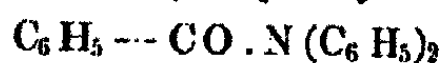


unter Händen gehabt hat.

Eine derartige Ammoniakabspaltung aus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}$ erscheint nun deswegen besonders interessant, weil zwei zur Ammoniakbildung erforderliche Wasserstoffatome den Benzolresten entnommen werden müssen und demgemäss eine complicirtere Bindung zwischen den entsprechenden Phenylresten, dem Stickstoff- und dem von der Benzoesäure herrührenden einzelnen Kohlenstoffatom eintreten muss.

Eine bessere Darstellungsmethode schien sich durch die Betrachtung darzubieten, dass, wenn $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ aus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}$ durch Abspaltung von NH und H_2 sich bildete, es vielleicht auch aus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}$ durch Eliminirung von O und H_2 würde entstehen können.

Demgemäss wurde Benzoyldiphenylamin,



mit dem gleichen Gewicht gepulverten Chlorzinks erst einige Stunden auf $210\text{--}230^\circ$, dann 10 Stunden lang auf $260\text{--}280^\circ$ erhitzt. Die grün gefärbte Schmelze enthielt alsdann in reichlicher Menge die gewünschte Base. Dieselbe lässt sich daraus relativ in reinem Zustand gewinnen und zeigt die grösste Uebereinstimmung mit dem aus Benzenylisodiphenylamidin früher erhaltenen Körper. Aus Benzol schiessen beim Verdunsten dicke verwitternde anscheinend rechtwinklige Prismen mit schiefer Endfläche, beim Erkalten concentrirter Lösungen hingegen mehr tafelförmige monokline, gelbe Krystalle mit meist sechseckiger Basis an, welche kein Krystallbenzol enthalten — genau die Verhältnisse, welche die Base aus Benzenylisodiphenylamidin zeigt. Nur der Schmelzpunkt wurde vorläufig bei $179\text{--}180^\circ$ statt wie früher $182\text{--}183^\circ$ gefunden. Die Verbrennung bestätigte die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$:

	Gefunden	Berechnet
C	89.52	89.41 pCt.
H	5.28	5.10 »

Das salzsaure Salz krystallisirt aus salzsaurer Lösung in prachtvollen, goldgelben, dünnen Prismen, welche in der Kälte schwer löslich sind und mit reinem Wasser übergossen undurchsichtig werden, indem sich Salzsäure abspaltet. Die Analyse ergab die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}, \text{HCl}$:

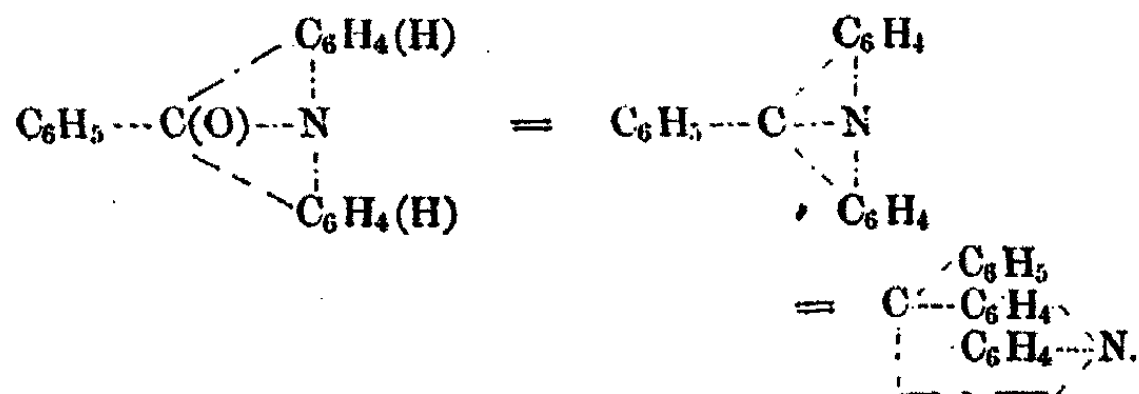
	Gefunden	Berechnet
HCl	12.42	12.52 pCt.

Das in Wasser kaum lösliche citronengelbe Platinsalz zeigt die normale Zusammensetzung.

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.86	21.18 pCt. (Pt = 194.5).

Es sollen grössere Mengen dieser Base auf obigem Wege zum Zweck eingehender Untersuchung dargestellt werden. Auf ihre grosse Beständigkeit ist bereits hingewiesen worden. Indess tritt doch beim längeren Kochen mit Chromsäure und Eisessig Oxydation ein, welche zu einem gelben stickstoffhaltigen aus heissem Wasser, in welchem er schwer löslich ist, in breiten Nadeln oder Blättern krystallisirenden Körper führt. Durch Kochen der salzsauren Lösung mit Zinkstaub scheint eine Reduktion stattzufinden, da die gelbe stark fluorescirende Lösung dabei farblos wird. Mehrstündiges Erhitzen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure (3 Volumen Schwefelsäure, 1 Volumen Wasser) verändert das Sulfat der Base nicht.

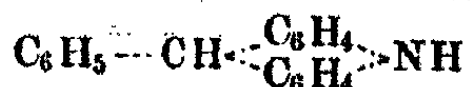
Zur Beurtheilung der Constitution der Base, $C_{19}H_{13}N$, (die natürlich, weil ihre Dampfdichte noch nicht bestimmt worden ist, auch z. B. die doppelte Molekularformel haben kann) liegen also noch keine genügenden Anhaltspunkte vor. Immerhin drängt sich schon jetzt die Vermuthung auf, dass dieselbe zu dem Triphenylmethan in näherer Beziehung steht. Es spricht dafür z. B. ihre Neigung, mit Benzol sich zu vereinigen, welche man bekanntlich auch beim Triphenylmethan und verschiedenen seiner Derivate beobachtet hat, ferner ihre Bildungsweise, welche man sich etwa nach folgendem Schema verlaufend denken könnte:



Hiernach würde die Substanz als ein Nitrilotriphenylmethan aufzufassen sein. Indessen darf die Möglichkeit anderen Verlaufs, z. B. die einer molekularen Umlagerung, wie sie bei den alkylirten Anilinen bekannt und auch bei der Bildung des neuerdings¹⁾ beschriebenen Flavanilins anzunehmen ist, nicht ausser Betracht gelassen werden. So könnten z. B. drei Phenylreste einerseits an N, andererseits an CH gebunden werden. Die experimentelle Untersuchung wird hoffentlich zur Beurtheilung der Frage das erforderliche Material liefern. Z. B.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1500.

dürfte von einem Nitrilotriphenylmethan obiger Formel zu erwarten sein, dass es durch Reduktionsmittel in eine Leukobase



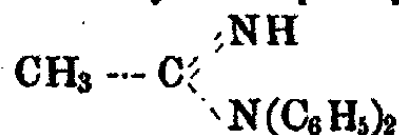
übergehen könne. Es ist bereits versucht worden, eine solche aus salzsaurem Benzaldehyd, salzsaurem Diphenylamin und Chlorzink bei 110 bis 120° zu erhalten, indess resultierte eine nicht basische, grün gefärbte, in Benzol leicht, in Alkohol wenig lösliche Verbindung, die noch nicht krystallisiert erhalten worden ist. Ihre Analysen deuten auf ein Condensationsprodukt aus 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + 2 \text{ Mol. } (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2$

	Gefunden		Berechnet
C	87.78	87.50	87.5 pCt.
H	6.04	6.12	6.1 „

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$: C = 88.8, H = 5.8 pCt.). Man darf auch hoffen, eine Leukobase obiger Formel zu erhalten durch Erhitzen von Diamidotriphenylmethan mit seinem salzsauren Salz, nach einer Reaktion, welche der Darstellung des Diphenylamins aus Anilin nachgebildet sein würde.

Die Bildung der Base $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ — welche voraussichtlich direkt aus Benzoesäure und Diphenylamin erfolgen wird — aus Benzoyldiphenylamin steht in interessanter Beziehung zu anderen neuerdings mitgetheilten Versuchen über die Wasserentziehung aus substituirten Amiden. Sie ist indessen von denselben wesentlich verschieden durch die Verwendung eines völlig substituirten Amids R---CO.NR_2 , welches nur Benzolreste, keine Wasserstoffatome fetter Gruppen enthält. Aus diesem Grunde ist z. B. die Bildung eines Chinolinkerns, wie sie bei der Entstehung des Flavanilins anscheinend stattfindet, hier nicht anzunehmen. Auch die Entstehung der Wallach'schen Basen aus Säureamiden und Phosphorpentachlorid ist von jener der Base $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ wesentlich verschieden, da nach den Versuchen des Genannten¹⁾ die Entstehung von basischen Körpern durch den Eintritt von Phenylgruppen in das Benzamid verhindert wird. Bei der Behandlung von Benzoyldiphenylamin mit Phosphorpentachlorid ist z. B. die Base $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ nicht beobachtet worden.²⁾ Indess ist es nicht unmöglich, dass sie dabei unter den geeigneten Bedingungen dennoch entsteht.

In ganz analoger Weise, wie Benzenylisodiphenylamidin unter Ammoniakabspaltung $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ liefert, entsteht nach meinen früheren Versuchen³⁾ aus dem Aethenylisodiphenylamidin,



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 1.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2613; vgl. Ad. Claus, daselbst 2365.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 29.

eine Base $C_{14}H_{11}N$, deren Platinsalz damals analysirt worden ist. Die Untersuchung dieser Base¹⁾ wird sowohl für sich als mit Beziehung auf die Base $C_{13}H_{13}N$ von hohem Interesse sein und ist bereits begonnen worden.

Die mitgetheilten Versuche sind von Hrn. Dr. Fritz Bender mit hervorragendem Geschick ausgeführt worden.

545. A. Bernthsen: Zur Kenntniss des flüssigen Dinitrotoluols und des daraus sich ableitenden Nitrotoluidins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 16. December.)

Das flüssige Dinitrotoluol ist bereits von Cunerth²⁾ untersucht worden. Bei der partiellen Reduktion desselben durch Schwefelammonium erhielt er zwei verschiedene Nitrotoluidine. Das eine derselben war das auch aus dem festen Dinitrotoluol (Schmelzpunkt 70.5°) durch Reduktion entstehende, bei 77.5° schmelzende Nitrotoluidin, welchem letzterer Bildungsweise gemäss und wegen seiner Ueberführbarkeit in *o*-Nitrotoluol die Constitution $CH_3:NO_2:NH_2 = 1:2:4$ zukommt. Das andere Nitrotoluidin war vorher unbekannt; da offenbar sein Isomeres von im flüssigen Dinitrotoluol aufgelöst enthaltenem festen Dinitrotoluol her stammt, so leitet es sich ab von dem neben letzterem das flüssige Gemisch bildenden Dinitrotoluol, welches in reinem Zustand noch nicht bekannt ist. Obgleich man nicht wissen kann, ob es in reinem Zustand auch noch flüssig ist, sei es der Kürze halber weiterhin als »flüssiges« bezeichnet.

Cunerth hat das neue Nitrotoluidin beschrieben als eine bei 94.5° schmelzende, aus viel Wasser in langen, gelben Nadeln krystallisirende Substanz, die in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich ist. Er hat es von seinem Isomeren getrennt durch Ueberführung des Basengemisches in die Benzoylverbindungen. Letztere sollen sich leicht durch Behandeln mit Alkohol trennen lassen, in welchem jene der bei 77.5° schmelzenden Base sehr schwer, die isomere hingegen leicht löslich sei; für erstere wird der Schmelzpunkt zu 168° , für letztere zu $145-146^{\circ}$ angegeben. Da das bei 94.5° schmelzende

¹⁾ vgl. diese Berichte XV, 1505. Es scheint nicht dieselbe Base zu sein, welche nach Wallach (diese Berichte XIV, 2613) aus Diphenylacetamid und Phosphorpentachlorid entsteht, da letztere ein anders zusammengesetztes Platinsalz bildet. Die empirische Formel beider Substanzen ist dieselbe ($C_{14}H_{11}N$).

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 223.

Nitrotoluidin durch Aethylnitrit in *o*-Nitrotoluol übergeführt worden ist, so lässt sich vermuthen, dass es die Constitution $\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 6$ besitzt.

Als die HHrn. Drews und später Fries in meinem Laboratorium das Cunerth'sche Nitrotoluidin in grösserer Menge darzustellen suchten, stiessen sie auf grössere Schwierigkeiten, als man nach obigen Angaben hätte erwarten sollen. Eine Base, deren Benzoylverbindung den Schmelzpunkt $145-146^\circ$ zeigte, wurde gar nicht erhalten; die Schmelzpunkte der dargestellten Benzoylverbindungen lagen vielmehr, sobald letztere anscheinend einheitlich waren, meist zwischen $166-170^\circ$; und die aus den verschiedenen Krystallisationen durch Verseifung mit Salzsäure (bei 180°) erhaltenen Basen zeigten Schmelzpunkte zwischen etwa 78 und 91° .

Da diese Beobachtungen mit den vorliegenden Angaben nicht recht in Einklang zu bringen waren, so wurde eine Trennung des Basengemisches noch in anderer Weise zu erreichen gesucht. Bis zu einem gewissen Grade konnte hierzu die verschiedene Löslichkeit der salzsauren Salze benutzt werden. Wurde die bei der Reduktion des technischen flüssigen Dinitrotoluols resultirende rohe Base in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst, so krystallisirte zuerst ein salzsaures Salz aus, welches eine bei $89-90^\circ$ schmelzende Base lieferte. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhöhte sich dieser Schmelzpunkt auf 91.5° ($91.2-91.7^\circ$) und blieb dann bei weiterem Umkrystallisiren constant. Diese Base lieferte eine Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt $167-167.5^\circ$, der auch nach vielfachem Umkrystallisiren derselbe blieb; die Verbindung krystallisirte aus heissem Alkohol gewöhnlich in schönen, weissen, dünnen Prismen, welche den grösseren Theil der Flüssigkeit durchsetzten. Beim Verseifen derselben mit concentrirter Salzsäure bei 180° oder mit alkoholischem Kali resultirte wieder die Base vom Schmelzpunkt 91.5° ; ebenso, wenn man sie in das aus salzsaurer Lösung sehr schön in flachen Prismen krystallisirende salzsaure Salz überführte und aus diesem regenerirte.

Das vorliegende Nitrotoluidin ist daher offenbar einheitlich; auch die Analyse bestätigte seine Reinheit.

Das Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 77.5° wurde ebenfalls in die Benzoylverbindung verwandelt, welche etwas höher als angegeben, nämlich bei $170-171^\circ$ statt bei 168° schmilzt. Ein sehr häufig umkrystallisirtes Produkt zeigte den noch ein wenig höheren Schmelzpunkt $171-172^\circ$. Sie krystallisirte in dickeren, compakteren Krystallen (flachen Prismen) als ihr Isomeres, und die Krystalle erfüllten gewöhnlich die alkoholische Mutterlauge nur zu kleinerem Theil. Bei der Verseifung resultirte wieder eine Base vom Schmelzpunkt 78° .

Bei der obigen Verarbeitung des rohen Basengemisches durch Lösen in Salzsäure u. s. w. erhält man aus der Mutterlange der ersten Krystallisation zuweilen noch eine zweite Ausscheidung salzsauren Salzes, dessen Base bei 91.5° schmilzt; die weiteren Krystallisationen aber enthalten gewöhnlich beide Basen. Ihre Trennung kann man durch Benzoylirung bewerkstelligen. Aber zweckmässig bringt man nicht das Benzoylchlorid direkt mit den Basen zusammen, da sonst harte, kaum ohne Zertrümmerung der Kolben verarbeitbare Kuchen entstehen, sondern man fügt besser das Benzoylchlorid allmählich zur ätherischen Lösung des Basengemisches. Unter mässiger Erwärmung, die man leicht durch Einstellen in kaltes Wasser reguliren kann, scheidet sich das Gemisch der Benzoylverbindungen und die Hälfte der angewandten Basen in Form der salzsauren Salze ab. Im Aether bleibt relativ wenig der ersteren gelöst. Zur Trennung der Basen kommt hierbei der Umstand zu statten, dass die Benzoylirung zunächst beim 1.2.4 = Nitrotoluidin und erst später bei seinem Isomeren vor sich geht. Daher bleibt, nachdem man eventuell die aus den dabei gebildeten salzsauren Salzen regenerirten Basen wiederholt mit Benzoylchlorid behandelt hat — wobei stets die Hälfte unbenzoylirt bleibt — schliesslich das salzsaure Salz reinen Nitrotoluidins vom Schmelzpunkt 91.5° zurück. Man trennt dasselbe von den Benzoylverbindungen leicht durch Ausziehen mit verdünnter heisser Salzsäure, welche die letzteren wenig löst. Die Benzoylverbindungen endlich lassen sich durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Alkohol trennen, in welchem die Verbindung vom Schmelzpunkt $167-167.5^{\circ}$ sich leichter als die isomere löst; die Löslichkeitsunterschiede sind anscheinend nicht sehr gross, und auch die Schmelzpunktsbestimmungen sind bei der grossen Nähe der Schmelzpunkte der beiden Isomeren nicht besonders verwendbar, indessen kann man bei einiger Uebung die Reinheit derselben schon nach der Art der anschliessenden Krystallisation beurtheilen. Die löslichere Verbindung erscheint unter dem Mikroskope in langen, dünnen Nadeln, die isomere in kürzeren, breiteren, mit Endfläche versehenen Formen.

Die Verseifung der Benzoylverbindungen erfolgt, wenngleich besonders bei jener vom Schmelzpunkt $167-167.5^{\circ}$ etwas langsam, durch längeres Kochen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis. Man darf dabei nicht zu viel Alkohol zusetzen und muss einen Ueberschuss von Alkali vermeiden.

Das Gemisch der Basen, deren salzsaure Salze aus der rohen salzsauren Lösung der Nitrotoluidine auskrystallisiren, besteht, soweit bis jetzt beobachtet, nur aus den zwei besprochenen Substanzen. Die Mutterlaugen sind vorläufig zurückgestellt worden. Das rohe, flüssige Dinitrotoluol, welches mir durch die Freundlichkeit des Hrn. Witt in grösserer Menge zu Gebote stand, enthält noch beträchtliche Mengen

mononitrirten Toluols. Dasselbe liess sich durch Abdestilliren im Vacuum zum grössten Theil leicht entfernen, wo hingegen der Versuch, auch die Dinitrotoluole im Vacuum überzudestilliren, bei der Ungunst der Heidelberger Wasserleitungsverhältnisse zu einer partiellen Verkohlung derselben führte und daher abgebrochen werden musste. Immerhin aber stehen mir nunmehr (aus etwa 3 Kilo Rohmaterial) einige hundert Gramm reinen Nitrotoluidins vom Schmelzpunkt 91.5° zur Verfügung.

In welcher Beziehung dieses Nitrotoluidin zu demjenigen von Cunerth mit dem Schmelzpunkt 94.5° und der Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt $145-146^{\circ}$ steht, lässt sich natürlich nicht mit Sicherheit sagen; indessen scheint mir, dass sie identisch sind und dass die Differenz in den Angaben darauf zurückzuführen ist, dass Cunerth mit wenig und mit weniger reinem Material gearbeitet hat. Freilich soll das Cunerth'sche Nitrotoluidin sich nur in concentrirten Säuren lösen und damit äusserst unbeständige Salze bilden, während ich mit Leichtigkeit das Sulfat und das salzsaure Salz schön krystallisirt erhalten konnte. Dafür spricht z. B., dass er die Benzoylverbindung (Schmelzpunkt $145-146^{\circ}$) schwierig von einem anhaftenden Oel befreien konnte, während ich ein solches nicht beobachtet habe.

Das Studium der Derivate und der Constitution dieses Nitrotoluidins ist in meinem Laboratorium in Angriff genommen worden. So hat Hr. Dr. Semper durch Diazotirung das entsprechende Nitrokresol als eine in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem wenig lösliche, in prachtvollen, hellgelben Nadeln krystallisirende Substanz gewonnen, welche bei etwa 142° schmilzt und in kleinen Mengen unzersetzt sublimirt. Die Analysen stimmen zur Formel $C_7H_6(NO_2)(OH)$. Beim Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat resultirt kein Baryumsalz, sondern das freie Nitrokresol krystallisirt wieder aus.

Durch Reduktion dieses Nitrokresols und Ueberführung in das entsprechende Kresol u. s. w. wird die noch unbekannte Constitution dieser Reihe von Verbindungen voraussichtlich ohne grosse Schwierigkeit bestimmbar sein. Hr. Semper ist mit den entsprechenden Arbeiten beschäftigt und hat auch das zugehörige Toluylendiamin sowie Dioxytoluol in den Kreis seiner Untersuchung gezogen.

546. O. Wallach und E. Schulze: Ueber einige vom Phenylendiamin abgeleitete Azo- und Dis-Azoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 18. December.)

Im Anschluss an die kürzlich von dem Einen von uns mitgetheilten Versuche¹⁾, betreffend die Ueberführung von Diaminen in Azoverbindungen, haben wir entsprechende Verbindungen aus dem gewöhnlichen, unter dem Einfluss der salpetrigen Säure so ungemein veränderlichen Meta-Phenylendiamin herzustellen gesucht.

Die Gewinnung von Monoacetphenylendiamin bot anfangs recht erhebliche Schwierigkeiten, die aber vollständig überwunden wurden, nachdem wir das Chlorhydrat jener Verbindung als einen leicht isolirbaren Körper kennen gelernt hatten.

Wir verfahren, um zu dem gewünschten Produkt zu gelangen, in folgender Weise:

1 Molekül Phenylendiamin wird mit 2 Molekülen Eisessig während zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, das noch heisse Produkt in eine Schale ausgegossen und nach dem Erkalten mit 1 Molekül Salzsäure (von 1.12 specifischem Gewicht) gut durchgerührt. Man überlässt die Masse einige Zeit sich selbst und saugt nach etwa einer Stunde die ausgeschiedenen Krystalle ab. Die Mutterlaugen liefern nach dem Eindampfen im Vacuum noch weitere Krystallisationen. Die Ausbeute an diesen Krystallen, welche aus salzsaurem Monoacetmetaphenylendiamin, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NHCOCH_3 \end{Bmatrix} \cdot HCl$, bestehen (berechnet 19.47 pCt. HCl, gefunden 19.23 pCt. HCl), ist eine vorzügliche. Die Verbindung ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkoholäther und kann daher auch aus dem nach dem Kochen des Phenylendiamin mit Essigsäure erhaltenen Reaktionsprodukte durch Lösen des letzteren in Alkohol, Hinzufügen der nöthigen Menge concentrirter Salzsäure und Ausfällen mit Aether abgeschieden werden. Vom Phenylendiaminchlorhydrat unterscheidet sich das Salz dadurch, dass es beim Erhitzen auf dem Platinblech vor der Verflüchtigung schmilzt (beiläufig gegen 280°), während ersteres ohne zu schmelzen verdampft.

Das freie Acetphenylendiamin kann aus dem Chlorhydrat gewonnen werden, indem man eine wässrige Lösung von 1 Molekül des letzteren mit 1 Molekül Kaliumbicarbonat versetzt und mit Aether ausschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein unter dem Exsiccator zu blättrigen Krystallen erstarrender Syrup, der in Wasser ungemein löslich ist.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2825.

Phenol-azo-Acet(*m*-)amidobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{N} \equiv \text{N} \end{smallmatrix} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

Die Verbindung wurde genau so erhalten wie die entsprechende, welche aus dem Acetotoluyldiamin neulich dargestellt worden ist. Sie ist von ziegelrother Farbe und schmilzt gegen 208° , beginnt aber schon vorher unter Dunkelfärbung zu sintern.

	Berechnet	Gefunden
C	65.88	65.93 pCt.
H	5.09	5.12 »

Phenol-azo-Amidobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{N} \equiv \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$

entsteht aus der vorigen Verbindung durch kurzes Kochen mit 10—12 Theilen 25procentiger Salzsäure. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein salzsaures Salz in Krystallen aus, aus dessen wässriger Lösung durch vorsichtige Neutralisation mit kohlensaurem Alkali die freie Amido-Oxyazoverbindung in braungelben Krystallschuppen, welche bei 168° schmolzen, gefällt wird.

	Berechnet	Gefunden
C	67.60	67.50 pCt.
H	5.16	5.53 »

Benzol-disazo-Phenol, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{N} \equiv \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{N} \equiv \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{smallmatrix}$

wurde durch Diazotirung des Phenol-azo-Amidobenzol und darauf folgender Paarung mit Phenol in alkalischer Lösung dargestellt. Es wurde in Form eines sehr dunkel gefärbten Pulvers erhalten, das in Natronlauge leicht löslich ist.

	Berechnet	Gefunden
C	67.73	67.75 pCt.
H	4.40	4.59 »

547. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchung über die Chlorverbindungen des Jods.

(Eingegangen am 20. December.)

Die Bildungswärme der Jodchloride habe ich direkt gemessen, indem ich die Wärmemenge bestimmte, welche bei der Einwirkung von trockenem, gasförmigen Chlor auf festes Jod entwickelt wird. Als Chlorgasbehälter diente der früher beschriebene Apparat (Pogg. Ann. 148, 177; auch Thomsen, Therm. Unters. 2, 9), in welchem Chlor über concentrirter Schwefelsäure sich befindet, und der einen Chlorstrom mit constanter und regulirbarer Geschwindigkeit liefert. Die Reaktion zwischen Chlor und Jod geschah in einer dünnwandigen U-förmigen Glasröhre, welche vom Wasser des Calorimeters umgeben

war. Die Menge des absorbirten Chlors wurde durch Wägung der Röhre vor und nach dem Versuche bestimmt.

1. Jodchlorür, JCl.

Die Zuleitung vom Chlor zum Jod wurde unterbrochen, sobald die zur Bildung des Jodchlorürs nöthige Menge Chlor hinzugeführt war, was leicht dadurch erreicht wurde, dass einerseits das Gewicht des Jods bekannt war, andererseits das Volumen des hinzugeleiteten Chlors am Chlorbehälter angenähert abgelesen werden konnte. Die entwickelte Wärmemenge bezieht sich auf die Bildung von flüssigem Jodchlorür.

Aus zwei Versuchen, in welchen 12.255 g Chlor sich mit festem Jod zu Jodchlorür vereinigte, folgt als Bildungswärme des Jodchlorürs

$$(J_2, Cl_2) = 11650,$$

d. h. wenn 1 Molekül festes Jod und 1 Molekül gasförmiges Chlor sich zu flüssigem Jodchlorür verbinden, ist die Wärmeentwicklung 11650°.

2. Jodtrichlorid, JCl₃.

Flüssiges Jodchlorür wurde durch Aufnahme von Chlor in festes Jodchlorid übergeführt und die Wärmeentwicklung gemessen. Zwei Versuche, in welchen 7.585 g Chlor absorbiert wurden, gaben eine Wärmeentwicklung von 15660 Cal. auf 1 Molekül Chlor, d. h.

$$(JCl, Cl_2) = 15660°.$$

Wenn zu diesem Werthe die Bildungswärme des Jodchlorürs oder $\frac{1}{2} \cdot 11650°$ hinzuaddirt wird, findet man die Bildungswärme des Jodtrichlorids,

$$(J, Cl_3) = 21490°$$

Dieser Werth entfernt sich stark von dem von Berthelot auf indirektem Wege gefundenen Werthe, 15500° (Compt. rend. 90, 893); auch findet Berthelot für die Bildung des Chlorürs einen um etwa 20 pCt. zu niedrigen Werth. Die Resultate meiner direkten Bestimmungen können aber unbedingt auf grössere Genauigkeit Anspruch machen, als die indirekten Bestimmungen Berthelot's. Die Resultate meiner Untersuchung, auf festes Jod, gasförmiges Chlor, flüssiges Jodchlorür und festes Jodtrichlorid bezogen, sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Reaktion	Wärmetönung	Erklärungen
(J_2, Cl_2)	11 650°	Produkt: flüssiges JCl.
(JCl, Cl_2)	15 660°	{ Produkt: festes JCl ₃ .
(J, Cl_3)	21 490°	

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, im December 1882.

548. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über die Chlorverbindungen des Schwefels, des Selen und des Tellurs.

(Eingegangen am 20. December.)

Die Untersuchung wurde ganz wie die oben besprochene Untersuchung über die Jodchloride durchgeführt, indem die fraglichen Verbindungen direkt durch Reaktion von trockenem, gasförmigen Chlor auf Schwefel, Selen und Tellur im Calorimeter dargestellt wurden. Wie dort, so wurde auch hier sowohl das Gewicht des Körpers als dasjenige des absorbierten Chlors durch Wägung bestimmt.

1. Schwefelchlorür, $S_2 Cl_2$.

In 6 aufeinander folgenden Versuchen wurden im Ganzen 26.821 g Chlor zu reinem, rhombisch krystallisierten Schwefel geleitet, wodurch der Schwefel fast vollständig in $S_2 Cl_2$ umgeändert wurde. Die Wärmeentwicklung stieg regelmässig von 12598° bis 15915° für jedes absorbierte Molekül Chlor. Die Erklärung dieser Erscheinung ist einfach die folgende: In dem ersten Versuche wirkt Chlor auf einen Ueberschuss von Schwefel, und das gebildete Schwefelchlorür sättigt sich mit Schwefel; dadurch wird die Reaktionswärme um die Lösungswärme des Schwefels erniedrigt; wenn aber so viel Schwefelchlorür gebildet worden ist, dass es ausreicht, um den Rest des Schwefels zu lösen, so ändert sich die Reaktion; denn das ferner hinzugeleitete Chlor reagiert alsdann auf in Schwefelchlorür gelösten Schwefel und die Reaktionswärme wird nun um die Lösungswärme des Schwefels grösser, als wenn fester Schwefel direkt in Schwefelchlorür übergeführt wird. Da nun ein Molekül Schwefelchlorür bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Atome Schwefel löst, so wird die Reaktionswärme im ersten Versuche

$$R = (S_2, Cl_2) - (S_2 Cl_2, S_2)$$

sein, während diejenige des letzten Versuches

$$R' = (S_2, Cl_2) + (S_2 Cl_2, S_2)$$

wird. Die wahre Bildungswärme des Schwefelchlorürs wird demnach

$$(S_2, Cl_2) = \frac{1}{2} (R + R') = 14257^\circ,$$

d. h. wenn rhombischer Schwefel mit gasförmigem Chlor flüssiges Schwefelchlorür bildet, so wird die Wärmeentwicklung 14257° für jedes Molekül Chlor betragen.

Die von Ogier angegebene Bildungswärme des Schwefelchlorürs, 17600° (Compt. rend. 92, 922), ist um etwa 3000° zu hoch; sie ist um 1700° grösser, als ich sie für in Schwefelchlorür gelösten Schwefel gefunden habe.

Schwefelchlorür absorbiert Chlor, aber nur ziemlich langsam, so dass die Reaktion sich nicht gut für absolute Bestimmungen eignet; die Wärmeentwicklung ist aber jedenfalls gering. Aus den oben besprochenen Versuchen folgt ferner, dass Schwefel sich unter Wärmeabsorption in Schwefelchlorür löst, und dass die Wärmetönung für jedes Atom Schwefel etwa -880° beträgt.

2. Selenchloride, Se_2Cl_2 und SeCl_4 .

Selen verbindet sich leicht und direkt mit Chlor; die Bestimmung der Bildungswärme des Chlorürs wurde deshalb wie diejenige des Schwefelchlorürs durchgeführt. Als Material diente gewöhnliches durch Abkühlung des geschmolzenen Körpers gebildetes, amorphes Selen. Das Resultat von 5 Versuchen, in welchen zusammen 18.891 g Chlor absorbiert wurden, war

$$(\text{Se}_2, \text{Cl}_2) = 22150^\circ,$$

d. h. wenn aus amorphem Selen durch gasförmiges Chlor flüssiges Selenchlorür gebildet wird, so beträgt die Wärmetönung 22156° für jedes Molekül Chlor.

Ferner wurde durch Einwirkung von Chlor auf flüssiges Selenchlorid festes Selenchlorid, SeCl_4 , im Calorimeter dargestellt und die Wärmetönung gemessen; sie beträgt nach zwei Versuchen, in welchen 6.290 g Chlor absorbiert wurden,

$$(\text{Se}_2\text{Cl}_2, 3\text{Cl}_2) = 3 \cdot 23387^\circ;$$

die Absorption ist sehr schnell, bis sie fast plötzlich aufhört, wenn die Bildung des SeCl_4 stattgefunden hat. Da nun

$$(\text{Se}_2, \text{Cl}_2) + (\text{Se}_2\text{Cl}_2, 3\text{Cl}_2) = 2(\text{SeCl}_4),$$

findet man für die Bildungswärme des Selenchlorids

$$(\text{Se}, \text{Cl}_4) = 46156^\circ,$$

während wir vorher für die Bildungswärme des Selenchlorürs

$$(\text{Se}_2\text{Cl}_2) = 22150^\circ$$

fanden. Wenn man in Betracht zieht, dass im ersten Falle festes Chlorid, im letzten dagegen flüssiges Chlorür gebildet wird, darf man wohl den Schluss ziehen, dass unter gleichen physikalischen Zuständen die Wärmetönung der Chlorirung für gleiche Chlormenge gleich gross ausfallen würde, es bilde sich Chlorür oder Chlorid. Zu einem ähnlichen Resultate gelangt man auch durch eine Vergleichung der Bildungswärme des Jodchlorürs und des Jodchlorids.

3. Tellurchlorid.

Metallisches, gepulvertes Tellur wird von gasförmigem Chlor nur langsam angegriffen, wenigstens ist das Eintreten der Reaktion gar zu unsicher, als dass man sich darauf bei thermochemischen Untersuchungen verlassen kann. Da aber metallisches Tellur mit grosser Heftigkeit von Schwefelchlorür chlorirt wird, so genügt die Zugabe

einer sehr geringen Menge Schwefel, um den Process einzuleiten und ihn regelmässig zu Ende zu führen, indem das Schwefelchlorür fortwährend reducirt und regenerirt wird. Das Chlor wird rasch und vollständig absorbirt, bis die Absorption fast plötzlich mit beendeter Chlorirung des Tellurs aufhört. Aus 3 Versuchen, in welchen 9.078 g Chlor absorbirt wurden, folgt die Bildungswärme des Tellurchlorids

$$(\text{Te, Cl}_4) = 77377^\circ,$$

sie ist demnach beträchtlich grösser als diejenige des Selenchlorids.

Die numerischen Resultate dieser Untersuchung, deren experimentelle Daten ich im zweiten Bande der »Thermochemische Untersuchungen«, Seite 313 ff., niedergelegt habe, sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Reaktion	Wärmetönung	Erklärungen
$(\text{S}_2, \text{Cl}_2)$	14260°	Rhombischer Schwefel: Produkt flüssig
$(\text{Se}_2, \text{Cl}_2)$	22150°	Amorphes Selen: Produkt flüssig
(Se, Cl_4)	46160°	Amorphes Selen: Produkt fest
(Te, Cl_4)	77380°	Metallisches Tellur: Produkt fest.

Die Bildungswärme wächst demnach mit dem Atomgewicht des Metalloids, sowohl für die niedere als für die höhere Chlorverbindung.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, December 1882.

549. Albert Orth: Ueber mechanische und chemische Bodenanalyse.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. November vom Verfasser.)

Die mechanische und chemische Analyse des Bodens haben sich mit Bezug auf die Kenntniss und das Verständniss desselben gegenseitig zu ergänzen. Die Ergebnisse beider sind in der Literatur nicht immer hinreichend aus einander gehalten, und es werden nicht selten Bestimmungen mechanisch- und chemisch-analytischer Art aneinander gereiht, welche durchaus nicht als kommensurabel aufzufassen sind. Beispielsweise ist der Begriff »Thon« im mechanisch-analytischen Sinne ein Kollektivbegriff für verschiedene chemische Substanzen, während Thon im chemischen Sinne als wasserhaltiges oder wasserfreies Thonerdesilikat nach der Forchhammer'schen Formel berechnet damit durchaus nicht verwechselt werden darf. Da in dem mechanisch abgetrennten Produkt »Thon« ausser dem Thonerdesilikat noch viele andere Substanzen vorhanden, so sind die in der Literatur dafür auf-

geführten Zahlen, wenn es sich um diesen chemischen Begriff handelt, in vielen Fällen wesentlich zu hoch (vergl. Dammer, Chem. Handwörterb., Artikel »Lehm«, »Mergel« u. a.).

Auch bei gleichen chemischen Substanzen ist der Grad der Vertheilung im Boden von Wichtigkeit. Ein Orthoklas-Körnchen von über 1 mm Körnung ist mit der gleichen Masse in unter $\frac{1}{100}$ mm Kleinheit mit Bezug auf die Aufschliessbarkeit durch die sich innig anlegenden Wurzeln oder durch anorganische Einflüsse durchaus nicht zu vergleichen.

Die mechanische Vertheilung der Bestandtheile des Bodens ist ferner namentlich für das physikalische Verhalten desselben von Bedeutung.

Die verschiedenen Körnungen der gröberen Bodenbestandtheile sind leicht durch Rundlochsiebe nach Alex Müller's Angabe abzutrennen und werden nachstehende Abstufungen dafür von mir angewendet (5.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.2 mm). Die Abtrennung der feinerdigen Theile hat indessen voranzugehen, und dieselbe geschieht ebenso wie beim feinsten Sand zweckmässig durch strömendes Wasser, je nach der Fallgeschwindigkeit der einzelnen Theile. Es werden hierbei isodiametrische Quarzkörnchen als die am wenigsten veränderlichen Bodentheile zur Vergleichung zweckmässig zu Grunde gelegt. Die Methode ermöglicht es, die Korngrenzen auf kuglige Quarztheile bezogen auch bei den feineren Gemengtheilen weiter fortzusetzen und sind von mir schon seit längerer Zeit nachstehende Grenzen angenommen worden: 0.1, 0.05, 0.02, 0.01 mm. Nach den Untersuchungen von Schöne und zahlreichen von mir in Verbindung mit Herrn Lehmann ausgeführten mikrometrischen Messungen entsprechen diese Korngrenzen annähernd genau folgenden Stromgeschwindigkeiten des zur Abtrennung benutzten Wassers: 7.0, 2.0, 0.5, 0.2 mm in der Sekunde. Die Geschwindigkeit von 0.2 mm ist die kleinste, welche mit dem Schöne'schen Schlammapparat noch mit einiger Sicherheit bestimmt werden kann. Für viele Zwecke des praktischen Lebens ist diese Abgrenzung wesentlich zu vereinfachen. Als Grenze für Sand und feinerdige Theile kann den Anschauungen des Lebens entsprechend die Körnung von 0.05 mm angenommen werden und ist von mir dem Schöne'schen Schlammtrichter von etwa 5 cm Maximaldurchmesser zur Erzielung der nöthigen Stromgeschwindigkeit zur Abtrennung von feinem Sand noch ein zweiter Schlammtrichter von 2.50 cm D. des cylindrischen Raumes angereiht worden. Den gewöhnlichen Annahmen des Lebens entsprechen im Wesentlichen nachstehende Grenzen für die gröberen Gemengtheile:

Feiner Sand 0.05—0.2 mm,
Mittelkörniger Sand 0.2—0.5 mm,
Grobkörniger Sand 0.5—2.0 mm,
Grand und Kies über 2.0 mm.

Durch Befestigung dieser verschiedenen Abtheilungen auf Papp-
tafeln dem Bodenprofil entsprechend können die einzelnen Bodenarten
und Profile so leicht mit einander verglichen werden.

Mit Bezug auf die Abtrennung der allerfeinsten Thon- und Eisen-
theile liefert allein das Dekantirprincip entsprechende Resultate und
hat hierfür Schlösing eine Methode angegeben. Ich werde mir er-
lauben, der Gesellschaft über die mechanische Analyse mittelst des
Dekantirens bei einer anderen Gelegenheit zu berichten. Als Beispiel
einer mechanischen Analyse kann die nachstehende Uebersicht über
den besseren Boden der Berliner Umgegend auf Lehmmergelgrundlage
dienen.

Bodenprofil des
diluvialen Geschiebelehmmergels von Rixdorf bei Berlin.
Mechanische Analyse.

	Unter 0.01 mm	0.01—0.05 mm	0.05—0.1 mm	0.1—0.2 mm	0.2—0.5 mm	0.5—1.0 mm	Ueber 1.0 mm
Lehmiger Sand Ackerkrume (0.2 m mächtig)	10.7	9.6	12.7	44.2	15.6	4.3	3.5
Lehmiger Sand Untergrund (0.4 m)	11.1	7.4	15.2	38.9	17.3	4.6	5.5
Lehm (0.4 m)	26.9	10.3	12.3	31.3	11.6	3.7	3.6
Oberer Geschiebe- lehmmergel (1.5 m)	21.0	9.2	11.4	33.7	13.0	4.3	7.4

Für die chemische Bodenanalyse ist es seit langer Zeit üblich
Lösungsmittel von verschiedener lösender Kraft nacheinander anzu-
wenden (reines Wasser, kohlensäurehaltiges Wasser, Salzsäure, Schwefel-
säure, Flusssäure), wie es von Emil Wolff in mehreren Fällen auch
vollständig zur Ausführung gebracht ist.

Die nachstehende chemische Analyse über die einzelnen Glieder
des Bodenprofils des diluvialen Geschiebelehmmergels von Rixdorf
bei Berlin weicht in so fern von den meisten chemischen Analysen
ab, als die Aufschliessung nur mit Flusssäure bewirkt ist, um alle
Bodenbestandtheile festzustellen und als diese Bestimmung sich auch
auf die Theile unter 0.01 mm Körnung bezieht, welche genetisch betreffs
der Umsetzungsprocesse im Boden, praktisch mit Bezug auf Pflanzen-
ernährung in ganz anderer Weise in Betracht kommen, als die gröberen
Bestandtheile. Die Analyse ist in dem von mir eingerichteten pedo-
logischen Laboratorium der Preuss. geologischen Landesanstalt von
Hrn. Bergingenieur Schulz ausgeführt.

Bodenprofil des diluvialen Geschiebe-Lehmmergels von Rixdorf bei Berlin.
(Aufschliessung mit Flusssäure.)
In Procenten des Gesamtbodens.

	Mächtigkeit. Meter	Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		CaO		MgO		K ₂ O		Na ₂ O		SiO ₂		CO ₂		P ₂ O ₅		Glüh-verlust exel. CO ₂ und Humus		Humus	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Humushaltiger lehmiger Sand, Ackerkrume.	0.2	4.28	1.45	1.29	0.59	1.21	0.28	0.31	0.26	1.53	0.34	0.92	0.16	86.67	6.68	0.36	0.25	0.13	nicht bestimmt	2.18	0.70	1.13	0.73
		Verhältnis 100:33.7		100:45.8		100:23.1		100:83.9		100:22.2		100:17.4		100:7.7		100:69.4				100:32.1		100:64.6	
Lehmiger Sand Untergrund	0.4	4.83	1.66	1.30	0.44	0.35	0.11	0.33	0.16	1.82	0.49	1.24	0.22	88.98	8.39	—	—	0.038	0.02	0.83	0.52	—	—
		100:34.4		100:33.8		100:31.4		100:48.5		100:26.9		100:17.7		100:9.4		—	—	100:52.6		100:62.7		—	—
Lehm	0.4	8.25	5.16	3.83	2.48	0.47	0.20	0.70	0.57	2.29	0.96	1.04	0.51	80.54	16.10	—	—	0.076	0.05	3.14	2.07	—	—
		100:62.5		100:64.7		100:42.6		100:81.4		100:41.9		100:49.0		100:19.9		—	—	100:65.8		100:65.9		—	—
Oberer Geschiebe-Lehmmergel	1.5	6.17	3.51	2.53	1.49	5.65	2.41	0.91	0.56	2.42	0.87	1.43	0.30	75.68	13.09	4.20	1.56	0.070	0.06	1.30	nicht bestimmt	—	—
		100:56.9		100:59.0		100:42.5		100:61.5		100:35.9		100:21.0		100:17.3		100:37.1		100:85.7				—	—

a bedeutet den Gesamtgehalt des Bodens,
b » » Gehalt der Theile unter 0.01 mm Körnung in Procenten des Gesamtbodens.

Durch vorstehende Analyse ist nur der Gehalt des Gesamtbodens und der feinen Theile desselben an den einzelnen chemischen Bestandtheilen festgestellt, über die verschiedenen Formen dieser Bestandtheile ist dagegen wenig ermittelt worden. Es ist die weitere Aufgabe sich anschliessender analytischer Untersuchungen, auch die verschiedenen Formen und Verbindungen, in welchen diese Bestandtheile im Boden vorkommen, zu bestimmen und sind dafür die anderen genannten Aufschliessungsmittel der chemischen Bodenanalyse von Wichtigkeit. Zunächst war es erforderlich, den Gesamtbestand des Bodens zu bestimmen. Die eingehende auf das Profil bezogene Analyse enthält indessen auch bereits in dieser Form die werthvollsten wissenschaftlichen und praktischen Aufschlüsse und beweist, wie sehr die wissenschaftliche Vertiefung mit den Anforderungen des praktischen Lebens hier Hand in Hand geht und wie sehr hier auf ein wirkliches Verständniss der im Boden vor sich gehenden Prozesse Werth gelegt werden muss. Aus der Analyse ist sowohl über diese Prozesse, wie über die Einflüsse der Kultur Vieles zu entnehmen und mögen die Hauptergebnisse nachstehend kurz zusammengestellt werden. Da überall die Verhältnisszahl des Gesamtgehaltes zu den in den Theilen unter 0.01 mm Körnung vorhandenen Bestandtheilen mit angegeben ist, so wird dadurch die Uebersicht über die Umbildungsprozesse und die naturgesetzlichen Beziehungen der Vertheilung wesentlich erleichtert.

1. Die Entstehung des Verwitterungsbodens (Lehm und lehmiger Sand-Untergrund) aus dem zu Grunde liegenden Geschiebemergel.

Besonders bemerkenswerth ist, dass im lehmigen Sand und Lehm unterhalb der Ackerkrume sämtliche Carbonat-Kohlensäure verloren gegangen, wie es in der That in Norddeutschland auf Geschiebemergelgrundlage meist der Fall ist. In Beziehung dazu steht der grosse Verlust an Kalkerde gegenüber dem Lehmmergel, während der Mindergehalt an Magnesia verhältnissmässig viel geringer ist. Die geringere Löslichkeit des Magnesiumcarbonats, soweit dies überhaupt als vorhanden anzunehmen, sowie der Gehalt an Magnesiumglimmer sind darauf unzweifelhaft von Einfluss. Die Kalkerde ist im lehmigen Sand und Lehm unterhalb der Ackerkrume wesentlich als in der Form des Silikats vorhanden anzunehmen und dieselbe hat sich dem Auflösungsprocess grösstentheils noch entzogen. Bei den Versuchen im Anfange dieses Jahrhunderts, bei welchen in den Pflanzen Kalkerde gefunden war, welche man in dem zugehörigen Boden nicht angetroffen hatte, ist dieselbe offenbar der Bestimmung entgangen oder sie konnte bei den damaligen Hilfsmitteln noch weniger leicht festgestellt werden.

Von besonderer Wichtigkeit sind im Bodenprofil die Beziehungen von Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure, welche namentlich nach dem Verluste des Carbonates gewissen Aenderungen unterliegen. Indem

die durch den Boden bewegte Kohlensäure nach der Fortführung der Carbonate weit energischer für die Verwitterung und Lösung der Silikate wirksam wird und indem der mechanische Process der Beweglichkeit der feinen Thon- und Eisentheile im Boden zu der Natur der Bodenlösung ebenfalls in einer gewissen Beziehung steht, so sind daraus ganz wesentliche Aenderungen in dem Bestande des oberen Bodens auf Geschiebemergelgrundlage hervorgegangen. Dies ist nicht blos aus der chemischen, sondern auch aus der mechanischen Analyse deutlich zu ersehen. Mechanische und chemische Processe stehen hier in einer für die Natur des oberen Bodens wichtigen Beziehung zu einander, worauf namentlich das Vorhandensein oder Fehlen von Calciumcarbonat von Einfluss ist.

Der Verlust von feinem Thon und Eisen bei der Bildung des lehmigen Sandes und die relative Zunahme an Quarzkieselsäure in demselben, ferner die Anreicherung an Thon und Eisen im Lehm stehen dazu in naher Beziehung. Die eigenthümlich staubige Beschaffenheit vieler norddeutscher aus dem Geschiebemergel hervorgegangener Bodenarten ist auf diese Weise zu erklären.

Um einen Näherungswerth für den Gehalt an Thon im chemischen Sinne zu erhalten, ist die in den Theilen unter 0.01 mm Körnung durch Flusssäure bestimmte Thonerde nach der Forchhammer'schen Formel auf wasserfreies Thonerdesilikat berechnet und die bezüglichen Zahlen sind mit angegeben. Das bezügliche Schlammprodukt enthält, abgesehen von Konkretionsbildungen fast sämtlichen mit Schwefelsäure aufschliessbaren Thon, die Flusssäure hat zugleich ferner noch die vorhandene Feldspaththonerde mit aufgeschlossen und die Angaben für den Thon sind deshalb nur ein Näherungswerth. Dieselben beweisen aber trotzdem hinreichend, wie sehr diese Zahlen im mechanisch-analytischen Sinne von den chemisch gewonnenen abweichen.

Besondere Beachtung verdienen die Zahlen für Kali und Phosphorsäure wegen ihrer Wichtigkeit als Pflanzennährstoffe und wie gewöhnlich, so treten auch hier diejenigen für den Phosphorsäuregehalt gegenüber denjenigen für das Kali wesentlich zurück. Da die Phosphate (Apatit) in den Ursprungsgesteinen meist bereits in fein vertheilter Form vorkommen, während der kalireiche Orthoklas darin viel bedeutendere Korngrößen aufweist, so lässt sich dieser Einfluss in der Vertheilung im Boden deutlich erkennen. Es zeigt sich ferner, dass bei der Entstehung des lehmigen Sandes oberhalb des Lehmes das Kali jenem in höherem Grade erhalten geblieben ist, als die Phosphorsäure und dass der Verlust sich wesentlich auf den Gehalt der Theile unter 0.01 mm Körnung bezieht.

2. Die unter dem Einflusse der Kultur herbeigeführten Aenderungen in dem Bestande der Ackerkrume gegenüber dem sonst gleichartigen Untergrunde.

Die durch die Oxydation mit Chromsäure ermittelten organischen Stoffe setzen sich aus Resten der natürlichen und künstlich herbeigeführten Vegetation, sowie des Düngers zusammen. Sie sind nicht bloß in den feineren, sondern auch in den gröberen Gemengtheilen vertreten, in letzteren zuweilen überwiegend und betragen an Menge erheblich weniger als der Glühverlust.

Bemerkenswerth sind die Zahlen für Kalkerde, Kali, Kohlensäure und Phosphorsäure, und der ändernde, vermehrende oder vermindernde Einfluss der Kultur geht daraus deutlich hervor. Die Vergleichung der Angaben ergibt, dass in dem aus dem Lehmmergel hervorgegangenen lehmigen Sand die Ackerkrume gegenüber dem Untergrund eine Anreicherung erfahren hat an Kalkerde, Kohlensäure, Phosphorsäure, eine Verminderung dagegen an Kali. Betreffs der Vertheilung des Kalis ist zu bemerken, dass die Verhältnisszahl für die feinen Theile in dem oberen Verwitterungsboden geringer geworden ist, die Abnahme also wesentlich in der Form der feinen Theile stattgefunden hat, während in den gröberen Gemengtheilen ein immerhin erheblicher, aber nur sehr langsam zur Aufschliessung gelangender Vorrath an Kali übrig geblieben ist.

Entgegengesetzt ist aus dem Einflusse der Kultur, namentlich der Düngung, eine nicht unerhebliche Vermehrung an Kalkerde, Kohlensäure und Phosphorsäure hervorgegangen.

Die auf das gesammte Bodenprofil bezogenen analytischen Untersuchungen geben demgemäss Aufschluss

- 1) über den Bestand der geognostischen Grundlage,
- 2) über das Naturgesetz der Bodenbildung und die Entstehung der wichtigsten norddeutschen Bodenarten (zur Vergleichung verweise ich in dieser Hinsicht auf die in meiner »Geognostischen Durchforschung des schlesischen Schwemmlandes,« Seite 72—89, auf die in der »Geognostisch-agronomischen Kartirung«, in den »Wandtafeln für Bodenkunde« und in »Rüdersdorf und Umgegend« (Berlin 1872—1877) dargestellten Bodenprofile).
- 3) über die naturgesetzlichen Einflüsse, welche in der Zusammensetzung des oberen Kulturbodens hervortreten.

Es ergibt sich aus den analytischen Zahlen deutlich, dass den durch Liebig so mächtig in den Vordergrund gebrachten Fragen des Ersatzes der mineralischen Pflanzennährstoffe und des Raubbaues auf dem Wege der chemischen Bodenanalyse näher getreten werden kann.

Je mehr dies Gesamtbodenbild durch Anwendung anderer analytischer Hilfsmittel im Einzelnen ausgeführt und erweitert wird, um so mehr werden sich die genannten Fragen klarer übersehen lassen und ist dies für die an den Boden geknüpften Agrikulturfragen von

hohem Werthe. Die Agrikultur hat offenbar von der eingehenderen Kenntniss und dem besseren Verständniss der Bodengrundlagen noch manche Förderung zu erwarten. Nur wird an diese vielfach nicht leichten Dinge auch mit dem vollständigen Apparat wissenschaftlicher Forschung herangetreten und das gewonnene Resultat auch richtig verwerthet, jeder kenntnisslose Dilettantismus aber vermieden werden müssen. Die Verbreitung richtiger Kenntnisse über den Grund und Boden ist für die verschiedensten Seiten des praktischen Lebens und der geographischen Wissenschaften zu wichtig, als dass sie mit Oberflächlichkeit behandelt und über das Knie gebrochen werden dürfen.

Welche nachtheilige Behandlung auch werthvolle wissenschaftliche Ergebnisse erfahren können, ergibt sich aus nachstehender Mittheilung:

Im Jahre 1878 sind in den Publikationen der preussischen geologischen Landesanstalt die nachstehenden, vom Prof. Dr. G. Berendt zu Berlin bearbeiteten Druckschriften der Oeffentlichkeit übergeben worden:

1. Eine Abhandlung über »die Umgegend von Berlin«. Allgemeine Erläuterungen zur geognostisch-agronomischen Karte über den Nordwesten Berlins;
2. Sechs Hefte Erläuterungen zu den bezüglichen Kartensektionen aus dem Nordwesten Berlins (Linum, Cremmen, Nauen, Marwitz, Markan, Rohrbeck).

In den Jahren 1879 und 1880 sind noch drei Kartensektionen mit den bezüglichen Erläuterungen aus dem NW. Berlins nachgefolgt (Oranienburg, Hennigsdorf und Spandau).

Ich habe mich über die Abhandlung und die ersten 6 Hefte Erläuterungen bereits vor der Veröffentlichung in einer bezüglichen Konferenz vom 20. Mai 1878 kritisch geäußert (Jahrbuch der königl. preuss. geolog. Landesanstalt und Bergakademie 1880, Vorbericht Seite LXXXVIII).

Die in den genannten Druckschriften mitgetheilten analytischen Angaben beziehen sich auf Untersuchungen, welche unter meiner Leitung im Laboratorium für Bodenkunde von den Assistenten Dr. Laufer, Dr. Dulk, Dr. Wahnschaffe und Bergingenieur Schulz in den Jahren 1875 bis 1877 ausgeführt und deren Ergebnisse von mir am 6. April 1877 an die Direktion der geologischen Landesanstalt eingereicht sind.

Durch die Bearbeitung dieses Materials sind indessen in diese Druckschriften so viele Fehler und Irrthümer übergegangen und dieselben werden damit fortlaufend verbreitet, dass ich sowohl im allgemein wissenschaftlichen Interesse, wie mit Bezug auf wichtige Fragen des praktischen Lebens verpflichtet bin, der deutschen chemischen Ge-

sellschaft eine Erklärung darüber zu geben. Schon wenige den Druckschriften entnommene Beispiele werden die Nothwendigkeit dieser Erklärung beweisen. Die geologische Leistung in diesen Arbeiten kann dabei an dieser Stelle naturgemäss nicht in Betracht kommen:

1. Zur Charakteristik des wissenschaftlichen Standpunktes der geognostisch-agronomischen Arbeiten in pflanzenphysiologischer und mineralogischer Beziehung sei zunächst bemerkt, dass auf Seite 25 und 26 der Abhandlung von Thonerde, als Material für Pflanzenernährung, von dem an andere Silikate gebundenen Thongehalt als einer reicheren oder ärmeren Quelle des Nahrungstoffes für die Pflanzen gesprochen wird.

2. Das Hauptbodenschema, in welches die eingereichten Analysen auf Seite 30 und 31 und an vielen anderen Stellen der Abhandlung hineingedrängt sind und wonach im Boden, abgesehen von organischen Stoffen, nur Quarz mit Silikaten und Karbonaten vorhanden ist, dagegen Eisenhydroxyd und andere für Pflanzenernährung in Betracht kommende Stoffe einfach herausconstruirt sind, wird dadurch zu einer Karikatur von einem Boden, worin nach dem Liebig'schen Gesetz des Minimums die Pflanze wahrscheinlich verhungern würde, sofern ein solcher Boden überhaupt existirte. Die Thaer'sche Vertheilung der Bodenbestandtheile auf Thon, Sand event. Kalk und Humus ist dem gegenüber in ihrem Sinne korrekt, die hier vorgenommene als unkorrekt zu bezeichnen.

3. Die Unkorrektheit bei dieser Bodenconstruction geht in der Abhandlung sogar so weit, dass die eingereichten Zahlen in ganz unrichtiger Weise verwendet werden, während doch die Zulässigkeit davon durch die mitgetheilten Analysen direkt widerlegt wird.

So wird in zahlreichen Fällen der Gesammthumus eines Bodens als in den feinsten Theilen vorhanden verrechnet, obwohl die viel niedrigeren Zahlen für den Glühverlust der letzteren (also organische Stoffe einschliesslich chemisch gebundenen Wasser) dies direkt als unzulässig erscheinen lassen.

4. In der Abhandlung kommen mehrfach für dasselbe Gebilde an verschiedenen Stellen ganz abweichende Zahlen vor. Ungleichwerthige Zahlen, wie diejenigen der Schwefelsäure- und Flusssäureaufschliessung werden einfach ohne Angabe über die Methode der Aufschliessung als gleichwerthig neben einander gestellt. Es ergiebt sich daraus, dass für die Benutzung einer solchen Arbeit doch die grössten Inconvenienzen erwachsen müssen. Dazu kommt,

5. Dass in den Erläuterungsheften mehrfach die analytischen Angaben mit den zugehörigen Bemerkungen geändert und dadurch geradezu Fehler hineingebracht worden sind, obwohl in diesen Heften

überall mitgetheilt wird, dass die Analysen in der ursprünglich eingereichten Form in denselben zum Abdruck gebracht seien und obwohl diese Aenderungen und Zusätze durch diese Zahlen direkt widerlegt werden. Diese Aenderungen sind ausserdem in einer sprachlich ganz uncorrekten und unverständlichen Form gemacht worden.

Vorstehendes führt mich zu folgender Erklärung. Das sind nicht mehr die ursprünglichen Einzelanalysen, wie es in den Erläuterungsheften heisst: das sind die willkürlichsten Aenderungen und Zusätze, wodurch Fehler und Irrthümer in diese Arbeiten hineingebracht sind, trotzdem mitgetheilt wird, dass sie in der ursprünglich eingereichten Form zum Abdruck gebracht seien. Dies kann von wissenschaftlicher Seite nicht scharf genug gerügt werden.

Es kommt dabei noch in Betracht, dass es vom Staate publicirte Arbeiten sind, an welche ein besonders hoher Maassstab angelegt werden muss.

Weil diese Fehler und Irrthümer fortlaufend im Lande verbreitet werden und die Publikationen bei ihrer seltsam dualistischen Behandlung in den praktischen Kreisen nur verwirrend wirken und zu irrthümlichen Auffassungen Veranlassung geben, da es ferner zweifelhaft erscheinen muss, was hier noch als korrekt und vertrauenerweckend anzusehen ist, so war ich verpflichtet, dies vor einem wissenschaftlichen Forum zur Sprache zu bringen.

Ich habe dazu noch zu bemerken, dass es mir von den vorgesetzten Ministerien für Landwirthschaft, Domänen und Forsten und für öffentliche Arbeiten freigestellt ist, meine Aussetzungen auf dem bei wissenschaftlichen Controversen üblichen Wege sachlicher Erörterung zu verfolgen.

Ohne diese Verwahrung würden diese Fehler und Incorrektheiten zum Theil mir zur Last gelegt werden müssen.

550. Br. Pawlewski: Ueber die Beständigkeit des Trimethylcarbinols.

(Eingegangen am 21. December.)

Ueber die Beständigkeit des Trimethylcarbinols finden wir in der chemischen Literatur und wenigstens in solchen Handbüchern, wie diese des Wurtz, Fehling, Beilstein und Kolbe-Meyer, keine Erwähnung. Da ich in den Jahrgang der »Zeitschrift für Chemie 1864«, in welchem die Entdeckung des Trimethylcarbinols beschrieben war, nicht Einsicht nehmen konnte, so ist mir nicht bekannt, ob Butlerow seine Dampfdichte bestimmt hat. Nach dem analogen Ver-

halten anderer Butylverbindungen bei höherer Temperatur könnte man den Schluss ziehen, dass das Trimethylcarbinol ein noch unbeständiger Körper sei. Dagegen gelangte ich bei Gelegenheit der Bestimmungen der kritischen Temperaturen, wie die unten angeführten Beobachtungen beweisen, zu ganz anderen Resultaten.

Das von mir angewandte Präparat stammte aus der Präparatensammlung des Prof. Brühl. Dessen Siedetemperatur war auf 82.5 bis 83° C. bei Ba = 745.4 mm angegeben. Die in meinem kleinen Apparate¹⁾ bestimmte Siedetemperatur betrug rundweg 83° C. bei Ba = 760 mm. Da jedoch genanntes Präparat noch ausserdem später gebraucht wurde, so unterzog ich dasselbe einer neuen Analyse, obwohl Prof. Brühl's Analyse für seine Reinheit sprach — und erhielt bei

Substanz	= 0.3014 g
CO ₂	= 0.7178 g
H ₂ O	= 0.3670 g,

woraus man $\%C = 64.96$, $H = 13.53$ pCt. statt 64.87 und 13.51 pCt. berechnet.

Ausser der Analyse wurde nach der V. Meyer'schen Methode noch im Wasserdampfe die Dampfdichte des Trimethylcarbinols bestimmt. Bei

s	= 0.0785 g
Ba	= 735.1 mm
V	= 26.1 ccm
t	= 11.6° C.

nach der bekannten Formel von V. Meyer wurde, indem man seine Bezeichnungen beibehielt, die Zahl 2.54, statt der theoretischen $\frac{M}{28.87} = 2.56$, erhalten. Es hat also das Trimethylcarbinol bei 100° C. die normale Dampfdichte und das zu den Untersuchungen gebrauchte Präparat war hiernach vollständig rein.

Weiter bestimmte man die Dampfdichte des Trimethylcarbinols im Anilindampfe d. h. bei einer 180° C. übersteigenden Temperatur.

Bei	s	= 0.0793 g
	Ba	= 731.1 mm
	V	= 26.6 ccm
	t	= 14.8° C.

würde man die Zahl 2.58 erhalten. Es besitzt daher das Trimethylcarbinol auch bei dieser Temperatur eine normale Dampfdichte und unterliegt keiner Zersetzung.

Da aber der Temperaturunterschied von 182 bis 230 — 240° C. (Grenzen, zwischen welchen die erwartete kritische Temperatur des Trimethylcarbinols liegen soll) nicht so gross ist, so bestimmte ich

¹⁾ Diese Berichte XIV, 88.

die kritische Temperatur dieses Körpers und erhielt im Mittel aus 60 einzelnen Beobachtungen über 12 Röhren als corrigirte kritische Temperatur die Zahl 234.9°C . Schon selbst die Beobachtung der hier vorkommenden Erscheinungen und die Gleichheit der Temperatur bei der Nebelbildung für ein und dasselbe Röhren führt zum Schlusse, dass auch bei 234.9°C . das Trimethylcarbinol nicht der Zersetzung unterliegt, daher ein beständiger Körper ist. Um sich ausserdem von der Richtigkeit dieses Schlusses zu überzeugen bestimmte ich neuerdings bei 100°C . die Dampfdichte des Trimethylcarbinols, an welchem die kritische Temperatur schon bestimmt war. Beim Oeffnen der Röhren wurde nicht der geringste Druck wahrgenommen, was jedoch bei Körpern, welche der Zersetzung unterliegen, wie z. B. CO_2 , Cl , C_2H_6 , stattfindet. Als Dampfdichte erhielt ich wieder die Zahl, welche die normale Dampfdichte dieses Körpers anzeigt.

Da also bei 234.9°C . das Trimethylcarbinol ein beständiger Körper ist und der Zersetzung nicht unterliegt, so wäre die Bestimmung der Grenzen seiner Beständigkeit sehr erwünscht. Ich unternahm also noch die Bestimmung der Dampfdichte des Trimethylcarbinols bei der Schmelztemperatur des Bleies d. h. bei circa 327°C . Das Trimethylcarbinol wurde zu obigem Zwecke aus den Röhren, in denen man seine kritische Temperatur bestimmt hat, genommen. Nach dem also dreimal die Dampfdichte des Trimethylcarbinols in der Luft bestimmt wurde, erhielt man alle dreimal niedrigere Zahlen, und zwar: $2.34 - 2.36 - 2.35$ statt 2.56 . Bei Bestimmung der Dampfdichte in CO_2 -Athmosphäre, wurden hingegen bei

I.	II.
$s = 0.0712\text{ g}$	0.0682 g
$Ba = 740.8\text{ mm}$	742.0 mm
$V = 23.3\text{ ccm}$	22.8 ccm
$t = 19.3^{\circ}\text{C}$.	18.2°C .

die Zahlen 2.60 , 2.58 erhalten, welche wieder auf die normale Dampfdichte hinweisen.

Aus dem Mitgetheilten folgt, dass das Trimethylcarbinol, wider Erwarten, ein beziehungsweise beständiger Körper ist, er unterliegt wenigstens bei den, bei 100° , 182° , 234.9° und endlich bei 327° (im Kohlensäurestrom) gemachten Experimenten keiner Zersetzung.

Später hoffe ich diese Untersuchungen, welche ich gegenwärtig nur, aus Mangel an reinem Material, in dieser Form gebe, zu vervollkommen und auf das Aethyldimethylcarbinol auszudehnen.

Lemberg (Lwów-Galizien), Chem. Technisch. Laborat. der k. k. technischen Hochschule, December 1882.

551. René Bohn und K. Heumann: Ueber Paraazophenol.

(Eingegangen am 23. December.)

Gelegentlich einer früheren Arbeit über substituierte Azoverbindungen erwähnten A. Calm und K. Heumann¹⁾ die Möglichkeit, aus substituiertem Azobenzol durch Kalischmelze zu Azophenolen zu gelangen, welche bis jetzt noch nicht auf diesem Wege dargestellt worden sind. Mittlerweile hat Hr. Limplicht²⁾ versucht, zwei Azobenzoldisulfosäuren, welche er durch direkte Sulfirung des Azobenzols erhalten hatte, durch Kalischmelze in Phenole überzuführen, ohne jedoch den gewünschten Erfolg zu erreichen.

Wir erhielten ein besseres Resultat, indem wir zunächst von der Oxyazobenzolsulfosäure ausgingen, welche nach Tschirwinsky³⁾ durch Sulfirung des Oxyazobenzols erhalten wird und die Constitution



besitzt.

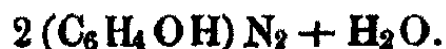
Diese Verbindung wurde in Kalilauge gelöst und mit der fünf-fachen Menge an Kali während mehrerer Stunden bei 250° geschmolzen.

Die in wenig Wasser gelöste Schmelze wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und der sich ausscheidende braune Niederschlag nach dem Auswaschen getrocknet und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb eine krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol in hellbraunen Nadeln krystallisierte, welche einen schönen blauen Reflex zeigten. Dieselben schmolzen mit beginnender Zersetzung bei 204° C. Die Krystalle enthalten 7.66 pCt. Wasser, welches durch Trocknen bei 100° ausgetrieben wurde.

Die Verbrennung der wasserfreien Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für Azophenol
C	67.43	67.28 pCt.
H	5.10	4.67 „
N	—	13.08 „

Diese Zahlen stimmen auf Azophenol. Die Krystalle besaßen also die Formel:



Wassergehalt berechnet 7.75, gefunden 7.66 pCt. Die Ausbeute war indessen eine schlechte.

Weiterhin gelang es auch, aus der Paraazobenzoldisulfosäure, welche nach Laar⁴⁾ durch Oxydation von Sulfanilsäure mit

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1185.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1359.

³⁾ Journal der russischen chem. Gesellschaft 5, 217.

⁴⁾ Journal für praktische Chemie [2] 20, 264.

Kaliumpermanganat dargestellt wurde, durch Kalischmelze Paraazophenol zu erhalten. Es wurde *p*-Azobenzoldisulfosaures Kalium mit dem fünffachen Gewicht an Kaliumhydroxyd kurze Zeit bei 250° geschmolzen und zur Gewinnung des Phenolkörpers die Masse, wie oben angegeben, weiter verarbeitet. Das erhaltene Produkt zeigte in Bezug auf Aussehen und Schmelzpunkt (204° C.) vollkommene Identität mit dem auf andere Art dargestellten Paraazophenol.

Bis jetzt kennen wir also folgende Bildungsweisen des Paraazophenols:

1. Schmelzen von Paranitrosophenol¹⁾ oder
2. Paranitrophenol mit Kaliumhydroxyd²⁾,
3. Combination von Diazophenol mit Phenol³⁾,
4. Schmelzen von Oxyazobenzolsulfosäure und
5. Schmelzen von symmetrischer Paraazobenzoldisulfosäure mit Kaliumhydroxyd.

Nitrirungsversuch des Paraazophenols.

Behandelt man Paraazophenol mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme oder mit rauchender Salpetersäure in der Kälte, so entsteht ein Nitrokörper, welcher nach der Ausfällung durch Wasser und aus Alkohol krystallisirt hellgelbe Nadeln bildete. Derselbe löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, leichter in warmem und krystallisirt aus heissem Wasser in gelblich weissen, rechtwinkligen Tafeln, die bei 113° schmelzen und leicht sublimiren.

Die Analyse ergab:

C	39.20	H	2.58 pCt.
---	-------	---	-----------

Diese Zahlen stimmen mit einem Dinitrophenol, welches 39.13 pCt. Kohlenstoff und 2.17 pCt. Wasserstoff verlangt. Der Schmelzpunkt 113° C. ist derjenige des Dinitrophenols 1. 2. 4. Hiernach hatte sich also die Azogruppe gespalten.

Um den Körper noch besser zu identificiren, wurde sein Natriumsalz dargestellt. Dasselbe bildete hellgelbe Nadeln und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2ONa + H_2O$
Krystallwasser	8.08	8.03 pCt.
Natrium . . .	10.31	10.02 „

Die Nitrirung des Paraazophenols in Eisessiglösung ergab kein anderes Resultat. Obwohl die Salpetersäure in sehr verdünntem Zu-

¹⁾ Jäger, diese Berichte VIII, 1499.

²⁾ Weselsky und Benedikt, Ann. Chem. Pharm. 196, 340.

³⁾ Weselsky und Benedikt, Ann. Chem. Pharm. 196, 340.

stande zur Wirkung kam, entstand doch kein Nitroderivat des Paraazophenols, sondern wiederum dasselbe 1.2.4 Dinitrophenol, wie bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure.

Eine ähnliche Beobachtung erwähnten schon die HH. Wallach und L. Kiepenheuer¹⁾, welche bei der Nitrirung von Oxyazobenzol ebenfalls ein Binitrophenol erhielten, dessen Schmelzpunkt sie zu 110 bis 111° C. angaben. Eine von uns durch Nitrirung des Oxyazobenzols erhaltene, gelbe Krystalle bildende Verbindung schmolz bei 112° und zeigte ebenfalls die Eigenschaften des 1.2.4 Dinitrophenols.

Paraazophenolsulfosäure.

Weit weniger energisch wie Salpetersäure wirkt Schwefelsäure auf Paraazophenol, indem die Sulfogruppe in das Molekül eintritt, ohne die Stickstoffbindung zu zerreißen.

Zur Sulfirung wurde Paraazophenol mit dem doppelten Gewicht an rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich eine Probe in Wasser klar auflöste. Durch Zusatz von wenig Wasser zu dem Reaktionsprodukt schied sich eine krystallinische Masse aus, welche einen grüngoldenen metallischen Glanz besass.

Die erhaltene Sulfosäure wurde aus Wasser umkrystallisirt und durch Zusatz von Baryumchlorid in ihr Baryumsalz überführt, welches aus der Lösung in braunrothen Krusten krystallisirte. Die Baryumbestimmung ergab:

Ba 18.79 pCt.

Berechnet für die Formel



Ba 18.93 pCt.

Zürich, chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums.

552. W. L. Goodwin: Ueber die Natur der Lösung.

(Eingegangen am 1. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Mittheilung aus dem Laboratorium von University-College, Bristol.]

Der Zweck dieser Untersuchung ist etwas Licht auf die Art und Weise zu werfen, in welcher sich die Bestandtheile einer Lösung zu einander verhalten. Die eingeschlossene Methode war den Einfluss einer gleichen Anzahl von Molekülen von metallischen Chlorverbindungen auf die Löslichkeit des Chlors in Wasser festzustellen. Von einigen

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2618.

Chemikern ist die Lösung als eine rein mechanische Erscheinung erklärt worden, aber andere betrachten sie als einen wahren chemischen Process. Wenn sie ein chemischer Process ist, so sollten die verschiedenen Chlorverbindungen, ihren verschiedenen Anziehungskräften u. s. w., für Wasser gemäss, die Löslichkeit des Chlors in Wasser beeinflussen. Wenn die Lösung eine mechanische Erscheinung ist, so sollte eine gleiche Anzahl von Molekülen der verschiedenen Chlorverbindungen die Löslichkeit des Chlors in demselben Grade beeinflussen.

Die Beträge des absorbirten Chlors wurden durch eine geringe Abänderung von Schönfeld's¹⁾ Methode festgestellt. Die zu erprobende Lösung wurde mit Chlor, das durch die Wirkung von starker Salzsäure auf doppeltchromsaures Kali entwickelt wurde, gesättigt, und durch eine Kältemischung gekühlt, bis sich, wenn möglich, Chlorhydrat bildete. Von Zeit zu Zeit, wie sich die Temperatur erhöhte, wurden 10 ccm in eine Specifiche-Gewichtsflasche abgezogen, welche schnell zugemacht, in eine Jodkaliumlösung eingetaucht, und geöffnet wurde. Das befreite Jod wurde mit einer Normallösung von unterschwefligsaurem Natron titirt.

Wenn n die verbrauchte Anzahl von Cubikcentimeter der Normallösung darstellt, a das Jodäquivalent von 1 ccm, p den Luftdruck und α den Absorptionscoefficient, dann ist

$$\alpha = \frac{n a \times 22.33 \times 760 \times 100}{254 \times p}$$

Die Löslichkeit in Wasser wurde zuerst untersucht, und wurden drei Reihen von Berechnungen gemacht, nämlich I. mit vorheriger Bildung von sehr wenig Chlorhydrat, II. mit vorheriger Bildung von viel Chlorhydrat, und III. bei 10° C. anfangend, ohne Bildung des Hydrats. Der erste Theil (bis 10°) der ersten Reihe ist nicht sehr zuverlässig, aber der erste Theil der zweiten Reihe wurde durch mehrere Wiederholungen bestätigt. Man wird beträchtliche Abweichung in den Resultaten bemerken, nachdem der Maximalpunkt überschritten ist.

H ₂ O.	I.	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
		4.0	761.9	20.6	1.8717
		5.0	—	21.0	1.9080
		7.5	—	23.2	2.1079
		8.9	—	26.8	2.4350
		9.6	—	28.7	2.6070
		10.3	—	29.9	2.7104
		10.8	—	32.4	2.9438
		11.5	—	32.9	2.9894

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 96, 8.

H ₂ O.	I.	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
		14.3	761.9	27.9	2.5350
		23.5	—	23.7	2.1534
		32.5	—	19.1	1.7354
		39.0	—	15.5	1.4083
		45.0	—	12.8	1.1636
		50.0	—	11.9	1.0812

1 ccm Na₂S₂O₃ = 0.010337 g Jod.

II.	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
	6.9	750.0	20.7	2.2931
	8.4	—	23.0	2.5469
	9.3	—	24.5	2.7135
	10.2	—	26.2	2.9012
	13.3	—	26.5	2.9344
	15.2	—	23.6	2.6133
	20.9	—	20.9	2.3143

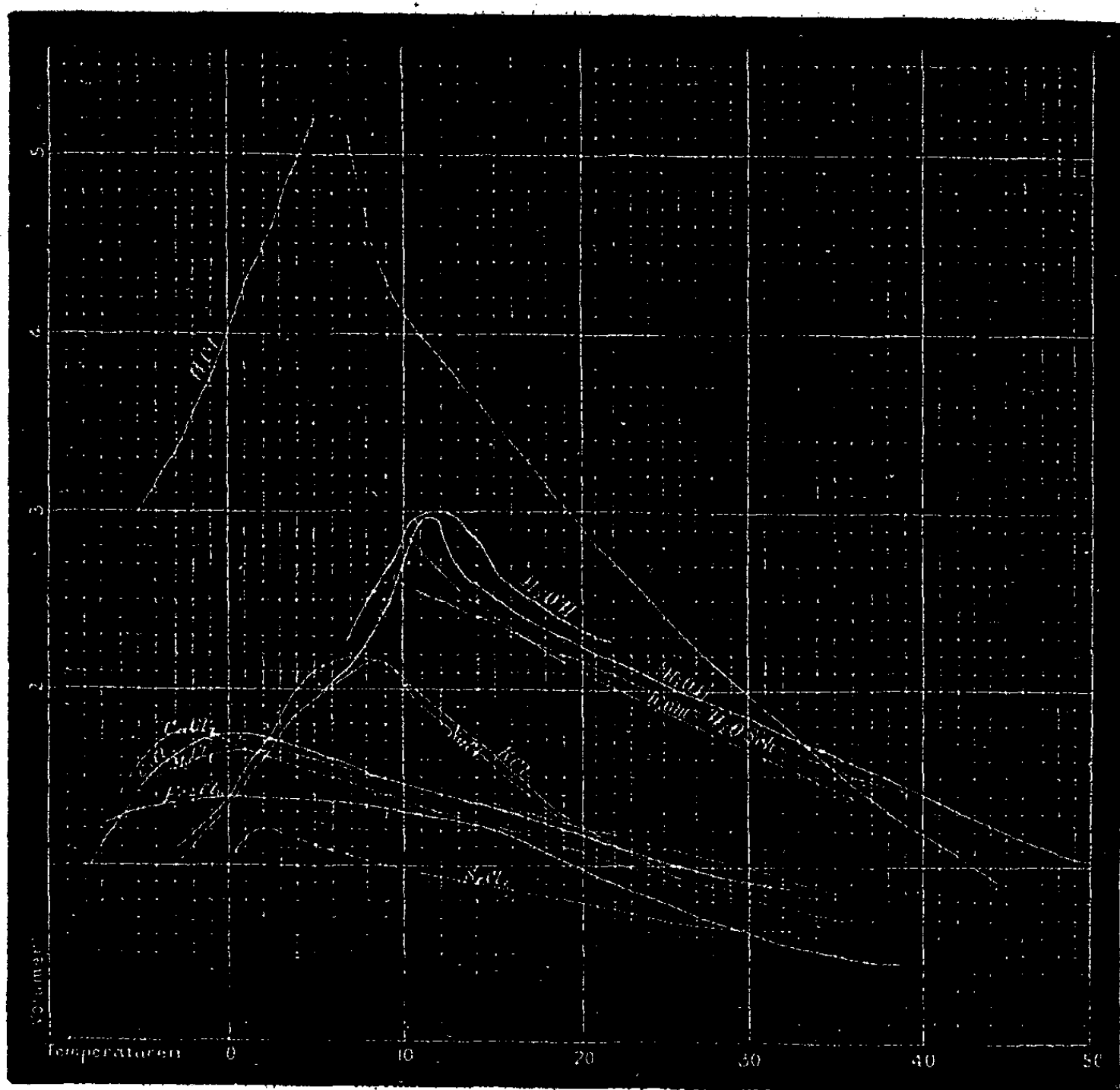
1 ccm Na₂S₂O₃ = 0.01243 g Jod.

III.	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α	α (Schönfeld)
	10.1	756.2	25.6	2.8741	2.57
	11.2	—	24.3	2.7267	2.53
	11.3	—	24.05	2.7001	2.52
	13.7	—	22.35	2.5079	2.42
	21.7	—	18.2	2.0422	2.11
	32.1	—	14.05	1.5766	1.67
	32.2	—	14.35	1.6171	1.66
	36.7	—	12.3	1.3802	1.48

1 ccm Na₂S₂O₃ = 0.0127 g Jod.

Beim Vergleichen dieser verschiedenen Reihen von Bestimmungen wird man sehen, dass beträchtliche Abweichungen in ihnen vorkommen. Aber jede Reihe liefert eine ebene Curve (siehe Tafel Seite 3042), und für die Abweichungen ist offenbar ausser Experimentalfehlern noch eine Ursache vorhanden. Versuch I wurde aufgefangen, als sich nur ein geringes Quantum des Hydrats gebildet hatte¹⁾. In Versuch II wurde es dem Wasser erlaubt, sich in eine beinahe feste Masse von Chlorhydrat zu verwandeln. Es ist also klar, wenn man die Curven vergleicht, dass die Löslichkeit, oder doch jedenfalls die Wirkung auf Jodkalium, mit dem Quantum von Chlorhydrat, das bei niedrigen Temperaturen gebildet wird, zunimmt. Versuch III wurde bei 10° ohne Bildung des

¹⁾ Die abgezogenen Portionen wurden durch Asbest filtrirt.



Hydrats aufgesogen, und man wird sehen, dass die Bestimmungen ziemlich genau der nach Schönfeld's Zahlen errichteten Curve folgen, bei niedrigen Temperaturen aber eine grössere Löslichkeit zeigen, bei höheren Temperaturen dagegen eine etwas geringere. Diese Abweichungen lassen sich erklären, wenn man annimmt, dass das Chlorhydrat im Zersetzen ein kleines Quantum von unterchloriger Säure und Chlorwasserstoffsäure bildet. Um festzustellen, ob sich wirklich Chlorwasserstoff bildet, wurde die Reaktion in einer Reihe von Bestimmungen, die für einen anderen Zweck gemacht wurden, nach der Titration geprüft, und wurde bei niedrigen Temperaturen ganz neutral, bei mehr als 10° C. aber entschieden sauer gefunden. Dass die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure die Löslichkeit des Chlors in Wasser bedeutend vermehrt, wird man hiernach einsehen. Durch Besichtigung der Curven ist es offenbar, dass Schönfeld's Maximalpunkt erheblich

zu niedrig ist; und ist auch eine anfängliche, rasche Abnahme vom Maximalpunkt wirklich viel wahrscheinlicher als eine allmähliche, wie in der Curve, nach Schönfeld's Resultaten gezeichnet, dargestellt wird. Es ist wahrscheinlich, dass sich beim Maximalpunkt etwas Chlorhydrat bildet, welches in der Lösung bleibt und dadurch den Coefficienten bedeutend erhöht. Dieses Hydrat erleidet eine schnelle Zersetzung, wie auch durch das steile Herabsteigen der Curve, welche sich nachher den Ordinaten allmählich nähert, dargestellt wird. Wenn die Temperatur niedriger als 10° C. ist, so krystallisirt das Hydrat. Darauf stellte sich die Frage: Warum löst die übrige Flüssigkeit weniger Chlor als bei höheren Temperaturen? Die Antwort hierauf ist klar, wenn man annimmt, dass der steigende Theil der Curve, bei linker Hand anfangend, die Löslichkeit eines festen Körpers (das Chlorhydrat) in einer Flüssigkeit (das Wasser) darstellt und diese Löslichkeit dem allgemeinen Gesetze folgt. Der herabsteigende Theil stellt die Löslichkeit eines Gases im Wasser dar und diese Löslichkeit nimmt, wie gewöhnlich, mit Zunahme der Temperatur ab.

Chlorkalium. Es wurde eine Lösung von reinem Chlorkalium dargestellt, die 20 g des Salzes in 100 cem der Lösung enthielt. Die Abwesenheit des Broms, des Jods und der Salpetersäure wurde bewiesen. Wenn diese Lösung einem Strom von Chlorgas bei niedrigen Temperaturen ausgesetzt wurde, so erschien kein Chlorhydrat, bis das Thermometer 2° C. zeigte. Da die Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur gesättigt wurde, ist es klar, dass die Anwesenheit des Chlorkaliums die Bildung des festen Chlorhydrats zwischen 2° und 10° verhinderte. Die Maximallöslichkeit ist bei 9° ; das Chlorhydrat wird zwischen 7° und 8° schnell zersetzt und verschwindet bei 9° vollkommen. Also beschleunigt die Chlorkaliumlösung die Zersetzung des Chlorhydrats und vermindert die Löslichkeit des Gases im Wasser bei Temperaturen über 10° . Man wird bemerken, dass der steigende Theil der Curve beinahe derselbe ist, wie die Verlängerung des entsprechenden Theils der Curve für Wasser: in anderen Worten ist das Chlorhydrat in dieser Chlorkaliumlösung ebenso löslich wie in reinem Wasser, bis die Temperatur von 7° erreicht wird. Die Senkung vom Maximalpunkt ist zuert rasch und dann langsamer.

K Cl.	t	p	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	α
	— 3.0	741.0	11.6	1.0812
	— 0.7	—	14.1	1.3142
	+ 1.7	—	17.7	1.6497
	2.2	—	19.1	1.7802
	5.5	—	22.8	2.1251
	8.0	—	23.3	2.1717

K Cl.	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
—	1.0	735.5	12.9	1.2114
	0.0	—	14.1	1.3243
+	3.0	—	19.9	1.8687
	4.0	—	20.1	1.8875
	5.2	—	21.6	2.0283
	7.5	—	22.7	2.1316
	10.5	—	23.5	2.2067
	18.0	—	14.3	1.3428
	24.0	—	10.5	0.9860
	31.8	—	9.5	0.8921
	35.0	—	8.7	0.8170

1 ccm = 0.010337 g Jod.

Na Cl.	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
—	3.0	763.2	10.3	0.9321
—	0.8	—	14.0	1.2669
+	2.0	—	17.3	1.5656
	3.0	—	20.3	1.8371
	5.5	—	21.5	1.9455
	6.7	—	22.6	2.0452
	9.2	—	24.3	2.1990
	10.0	—	21.9	1.9818
	15.2	—	16.1	1.4570
	21.0	—	12.9	1.1674
	25.5	—	10.3	0.9321
	29.5	—	9.4	0.8507

1 ccm = 0.010337 g Jod.

Sr Cl ₂ .	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
	0.5	752.0	9.75	1.0768
	2.9	—	10.5	1.1596
	5.0	—	9.9	1.0933
	6.8	—	9.5	1.0492
	11.7	—	8.4	0.9277
	18.8	—	7.3	0.8062
	25.5	—	6.1	0.6737
	32.4	—	5.6	0.6185

1 ccm = 0.01234 g Jod.

Es bildete sich nur sehr wenig Chlorhydrat, selbst wenn die Temperatur -5° war.

Ca Cl ₂	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
—	5.5	757.7	12.75	1.4279
—	3.5	—	15.45	1.7302
—	2.8	—	15.5	1.7358
—	1.0	—	15.55	1.7414
+	0.3	—	24.55	1.6294
	4.2	—	13.9	1.5567
	10.4	—	11.9	1.3327
	15.9	—	10.8	1.2095
	21.4	—	9.2	1.0803
	27.8	—	7.75	0.8679
	35.4	—	6.2	0.6943

1 ccm = 0.0127 g Jod.

Es bildete sich kein Chlorhydrat selbst bei -7° , und bei dieser Temperatur zersetzte die Lösung festes Chlorhydrat mit Aufbrausen.

Mg Cl ₂	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
—	7.5	769.0	11.2	1.0059
—	5.6	—	14.1	1.2664
—	4.7	—	16.2	1.4550
—	3.2	—	17.4	1.5627
—	0.8	—	17.7	1.5897
+	1.4	—	18.1	1.6256
	3.5	—	17.8	1.5987
	5.7	—	17.4	1.5627
	8.5	—	16.2	1.4550
	12.8	—	15.7	1.4101
	19.7	—	13.8	1.2394
	26.1	—	11.9	1.0688
	31.3	—	10.6	0.9520
	37.3	—	8.7	0.7814

1 ccm = 0.010337 g Jod.

Kein Chlorhydrat bildete sich, und die Lösung zersetzte festes Chlorhydrat mit Aufbrausen.

Fe₂Cl₆. Die Bestimmung wurde durch Hineingiessen eines Ueberschusses von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak und Titrirung mit übermangansaurem Kali gemacht. Kein Chlorhydrat bildete sich, und bei -6° zersetzte die Lösung festes Chlorhydrat mit Aufbrausen.

t	α
— 6.0	1.2748
— 5.4	1.3038
— 3.0	1.3328

1.1	1.3618
2.1	1.3618
5.2	1.3618
14.9	1.2169
32.0	0.5795
38.1	0.4636

Co Cl ₂ .	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
	— 5.0	766.6	13.0	1.4084
	— 4.0	—	14.0	1.5167
	— 1.5	—	16.1	1.7442
	+ 0.7	—	16.0	1.7334
	1.9	—	15.9	1.7225
	5.5	—	14.7	1.5925
	9.5	—	13.7	1.4842
	15.9	—	12.0	1.3000
	21.2	—	10.45	1.1312
	27.3	—	9.1	0.9859
	35.0	—	7.4	0.8018

1 ccm = 0.01243 g Jod.

Kein Chlorhydrat bildete sich, und bei -5° zersetzte die Lösung festes Chlorhydrat mit Aufbrausen.

Ni Cl₂. Chlorhydrat bildete sich reichlich bei -4° .

	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
	— 3.0	754.0	13.9	1.5643
	— 1.0	—	17.1	1.9244
	+ 1.0	—	19.55	2.2001
	3.3	—	19.95	2.2451
	5.1	—	19.8	2.2283
	11.6	—	18.1	2.0370
	15.0	—	16.3	1.8344
	22.2	—	13.3	1.4968
	29.4	—	9.5	1.0691
	35.5	—	7.8	0.8778

1 ccm = 0.0127 g Jod.

Mn Cl₂. Bei -5° bildete sich ein wenig Chlorhydrat, und einige dunkle, ins Purpur fallende Krystalle erschienen auf kurze Zeit bei der niedrigsten Temperatur. Als die Temperatur stieg, erschien kein Hyperoxyd, so lange nicht der Maximalpunkt überschritten war, dann begann sich ein wenig zu bilden. Dies macht die Zahlen zwischen 0° und 30° etwas zu hoch, obgleich nicht sehr viel, da sich kein

Hyperoxyd mehr zu bilden schien, nachdem der Maximalpunkt überschritten war. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die Bildung des Hyperoxyds von der Zersetzung des Chlorhydrats herrührt, und dies deutet auf die Anwesenheit von unterchloriger Säure als Oxydationsmittel. Nach Sobrero und Selmi¹⁾ bildet sich kein Manganhyperoxyd wenn man Chlor durch eine Lösung von reinem Chlormangan leitet, aber anscheinend verursacht die Bildung des Chlorhydrats und seine nachfolgende Zersetzung in Gegenwart von Manganchlorür die Bildung des Hyperoxyds.

Mn Cl ₂ .	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
	— 5.0	768.6	15.0	1.6208
	— 0.2	—	21.9	2.3664
	+ 1.1	—	21.7	2.3448
	2.9	—	19.7	2.1287
	5.7	—	18.5	1.9990
	16.0	—	14.7	1.5884
	24.7	—	12.8	1.3831
	31.4	—	8.7	0.9401

1 ccm = 0.01243 g Jod.

Cd Cl₂. Mit dieser Lösung bildete sich sehr leicht das Chlorhydrat.

Cd Cl ₂ .	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
	— 1.5	769.0	5.7	0.6156
	+ 1.3	—	7.4	0.7992
	3.2	—	8.8	0.9509
	12.2	—	12.1	1.3068
	16.0	—	11.35	1.2258
	25.4	—	9.7	1.0476
	31.8	—	8.6	0.9288

1 ccm = 0.01243 g Jod.

Li Cl. Das Chlorhydrat erschien bei — 5°.

	t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
	— 6.3	764.5	20.0	2.1727
	— 3.5	—	25.3	2.7484
	— 0.3	—	26.0	2.8245
	+ 0.5	—	24.8	2.6948
	5.3	—	22.9	2.4877
	10.5	—	21.2	2.3030

¹⁾ Ann. Chem. Phys. [3] XXXIX, 161.

t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
14.8	764.5	17.7	1.9228
20.9	—	14.2	1.5426
27.4	—	10.9	1.1841
38.0	—	9.6	1.0429

1 ccm = 0.01243 g Jod.

H Cl. (Spec. Gew. 1.046.)

t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
— 4.8	752.0	27.0	2.9819
— 3.3	—	29.4	3.2469
— 1.1	—	34.1	3.7660
+ 0.5	—	37.8	4.1746
3.2	—	41.8	4.6136
4.7	—	46.4	5.1244
6.9	—	46.0	5.0801
8.6	—	38.2	4.2188
16.2	—	31.5	3.4788
23.6	—	23.0	2.5403
30.1	—	17.1	1.8885
37.0	—	13.0	1.4357
41.0	—	10.8	1.1927
43.8	—	9.0	0.9740

1 ccm = 0.01243 g Jod.

Chlorhydrat bildete sich bei 0°, und fing bei 2° an sich zu zersetzen.

H Cl. (Spec. Gew. 1.08.)

t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
— 5.8	763.7	59.4	6.4596
— 4.8	—	60.2	6.5466
— 3.3	—	59.2	6.4378
— 1.4	—	58.0	6.3073
+ 1.3	—	56.1	6.1007
2.5	—	51.6	5.6113
6.8	—	45.1	4.9045
15.5	—	38.1	4.1433
26.0	—	29.5	3.2080
31.0	—	21.2	2.3054
35.6	—	16.7	1.8161
39.6	—	13.9	1.5116
45.2	—	12.3	1.3376

1 ccm = 0.01243 g Jod.

Chlorhydrat bildete sich.

H Cl. (Spec. Gew. 1.125.)

t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
-10.0	763.7	80.9	8.7976
- 5.0	—	83.1	9.0369
- 2.2	—	74.5	8.1017
+ 0.8	—	65.5	7.1229
10.0	—	57.0	6.1843
20.7	—	43.8	4.7631

1 ccm = 0.01243 g Jod.

In diesem Falle bildete sich kein Chlorhydrat. Diese Resultate weisen auf das Vorhandensein eines Wasserstoffhyperchlorids hin, und wurde ein Versuch gemacht, die Vereinigung trocknen Chlors mit trockner Chlorwasserstoffsäure zu bewerkstelligen, aber ohne Erfolg.

Gemischte Chlorverbindungen. Es ist wohlbekannt, dass eine Chlornatrium enthaltende Bleichloridlösung ein grosses Quantum Chlor absorbiert und einen Farbenwechsel erleidet, was auf das Vorhandensein eines Salzes, wahrscheinlich $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$ hindeutet.

Um andere Chlorverbindungen dieser Prüfung zu unterziehen, wurden Lösungen bereitet, die die beiden Chlorverbindungen in Molekularproportionen enthielten, und zwar ein halbes Molekül jeder Chlorverbindung, wenn man die vorhergehenden Lösungen als molekular betrachtet.

Chlornatrium und Chlorkalium.

 $\frac{1}{2}(\text{Na Cl} + \text{K Cl})$.

t	p	Na ₂ S ₂ O ₃	α
- 4.0	771.2	10.0	1.0769
0.0	—	13.0	1.4000
1.0	—	14.0	1.5076
4.4	—	17.6	1.8953
7.3	—	18.1	1.9492
10.6	—	17.6	1.8953
11.8	—	17.0	1.8307
15.9	—	14.2	1.5292
22.1	—	11.7	1.2600
25.6	—	10.6	1.1415
31.4	—	8.7	0.9369

1 ccm = 0.01243 g Jod.

$\frac{1}{2}(\text{Co Cl}_2 + \text{Na Cl})$. Chlorhydrat bildete sich bei -4° .

t	p	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	α
- 3.5	754.0	12.0	1.3217
- 1.5	—	14.7	1.6191
+ 1.0	—	15.6	1.7180
5.0	—	15.4	1.6963
12.0	—	13.4	1.4760
16.6	—	11.3	1.2446
25.4	—	9.7	1.0684
32.6	—	8.7	0.9588
38.2	—	7.2	0.7931

1 ccm = 0.01243 g Jod.

$\frac{1}{2}(\text{Mn Cl}_2 + \text{Na Cl})$. Manganhypoxyd fing an zu erscheinen, als die Temperatur stieg, aber nicht eher als bis der Maximalpunkt bei 7.5° überschritten war.

t	p	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	α
- 2.5	761.7	12.7	1.3843
+ 1.2	—	16.3	1.7768
3.5	—	17.9	1.9512
5.6	—	18.7	2.0384
7.5	—	19.0	2.0711
8.8	—	17.9	1.9512
9.8	—	17.8	1.9403
11.1	—	17.4	1.8967

1 ccm = 0.01243 g Jod.

Die nach diesen Zahlen gebildete Curve läuft zwischen denen für die einzelnen Verbindungen, und es ist kein Zeichen von Hyperchlorverbindungen vorhanden. Mehrere andere gemischte Chlorverbindungen wurden untersucht und gaben ähnliche Resultate.

Untersuchung der Resultate.

Die Resultate für diejenigen Lösungen, in welchen sich Chlorhydrat bildete, sind nicht genau mit einander vergleichbar, nachdem der Maximalpunkt überschritten ist, da die vom Chlorhydrat abgezogene Lösung durch die Fixirung von Wasser durch das Chlor concentrirt und die in der Flasche zurückbleibende Lösung durch die Zersetzung des Chlorhydrats schwächer wurde. Die Löslichkeit des Chlors in solchen Lösungen ohne vorherige Bildung des Chlorhydrats wird in einer weiteren Abhandlung zu bestimmen sein.

Die Salze, welche die Bildung des Chlorhydrats vollkommen verhindern, bilden eine Gruppe. Es sind Chlormagnesium, -calcium, -eisen, -cobalt und -strontium. Die Löslichkeitscurven des Chlors in ihren Lösungen haben gemeinschaftliche Merkmale, nämlich Maximalpunkte bei niedrigen Temperaturen und flache Gipfel. Um die Maximalpunkte in diesen Fällen zu erklären ist es nur nöthig die Wirkung der beiden Faktoren, 1. die Löslichkeit des Chlors im freien Wasser und 2. die Anziehungskraft der Chlorverbindung für Wasser zu betrachten. Sobald die Temperatur fällt, nimmt das Quantum freien Wassers ab, aber sein Absorptionscoefficient nimmt zugleich zu, und zwar in grösserem Maassstabe als das freie Wasser abnimmt. Im Ganzen also nimmt die Löslichkeit zu, wie die Temperatur fällt. Aber wenn die Temperatur abzunehmen fortführt, so nimmt der Maassstab, nach welchem die Chlorverbindung das Wasser zu befestigen fortführt, zu, bis er den Maassstab der Zunahme der Löslichkeit einholt und so ein Maximalpunkt erreicht wird. Von diesem Punkte an behält die Chlorverbindung ihre Höhe und die Löslichkeit nimmt ab. Das allmähliche Steigen und Fallen der Curven begünstigt diese Theorie, welche auch stark von der Thatsache unterstützt wird, dass jede dieser Lösungen bei niedrigen Temperaturen in der That das Wasser vom festen Chlorhydrat auszieht, indem sie das Chlor befreit. In obigen Resultaten stellen die Coefficienten die bei 0° C. und 760 mm Druck gemessenen Chlorvolumina dar, welche von dem bei der Bestimmungstemperatur gemessenen Einheitsvolumen absorbirt werden. In einer späteren Abhandlung hoffe ich das Verhältniss zwischen den Gewichten von absorbirtem Chlor und dem gelösten Salze anzugeben. Die dazu nothwendigen Data sind: 1. das Quantum des absorbirten Chlors und 2. das specifische Gewicht der Lösung bei den verschiedenen Temperaturen.

Allgemeine Resultate.

1. Die Löslichkeiten haben die Tendenz bei hohen Temperaturen identisch zu werden.
2. Die Löslichkeit für gemischte Chloride ist gewöhnlich ein Mittel zwischen denen der einzelnen Verbindungen.
3. Die Löslichkeit des Chlors in Wasser wird durch die Anwesenheit von Chlorlithium und von Chlorwasserstoff vergrössert.
4. Die Chloride beeinflussen die Löslichkeit des Chlors chemisch bei niedrigen, aber mechanisch bei hohen Temperaturen.

553. Ferd. Tiemann und R. Ludwig: Bemerkungen zu den isomeren Nitrometoxybenzaldehyden.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DVIII.]

(Eingegangen am 28. December.)

Aus einem von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst unter No. 20116 genommenen Zusatzpatent zu dem unter No. 18016 in Deutschland patentirten Verfahren zur Herstellung von Vanillin aus Benzaldehyd und der Beschreibung des Hauptpatentes ist ersichtlich, dass bei dem Eintragen von 1 Theil Metoxybenzaldehyd in 5 Theile gut abgekühlter Salpetersäure von 1.4 Volumgewicht oder bei dem Erwärmen von 1 Theil Metoxybenzaldehyd mit 10 Theilen Salpetersäure von 1.1 Volumgewicht drei isomere Nitrometoxybenzaldehyde entstehen sollen.

Wir sind bei einer kürzlich veröffentlichten Arbeit »über den Metoxybenzaldehyd und einige seiner Derivate¹⁾« zunächst zu den nämlichen Ergebnissen gelangt. Aus einer gesättigten Auflösung der auf die angegebene Weise erhaltenen Nitrirungsproducte des Metoxybenzaldehyds in heissem Wasser scheidet sich, wie auch in der Patentbeschreibung mitgetheilt wird, nahezu reiner, bei 128° schmelzender α -Nitrometoxybenzaldehyd in gelben Blättchen aus, solange die Temperatur der Flüssigkeit nicht unter 50° gesunken ist. Durch Behandeln der bei weiterem Erkalten sich absetzenden Krystallmassen mit Chloroform ist der in diesem Lösungsmittel, ebenso wie in Benzol schwer lösliche, bei 166° schmelzende, in Nadeln krystallisirende β -Nitrometoxybenzaldehyd zu isoliren, und aus den in die Chloroformlösung übergegangenen Antheilen der Nitrirungsproducte kann durch wiederholtes Umkrystallisiren derselben aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn eine constant bei 138° schmelzende, in derben Prismen krystallisirende Substanz gewonnen werden, welche auch wir ihrer eigenartigen Krystallform und ihres constanten Schmelzpunktes wegen zunächst als ein chemisches Individuum angesprochen und als γ -Nitrometoxybenzaldehyd bezeichnet haben.

Durch Methylierung wird der α -Nitrometoxybenzaldehyd in den bei 107° schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden α -Nitromethylmetoxybenzaldehyd, der β -Nitrometoxybenzaldehyd in den in platten Nadeln²⁾ krystallisirenden, bei 82—83° schmelzenden β -Nitromethylmetoxybenzaldehyd und der γ -Nitrometoxybenzaldehyd in den in feinen, weissen Nadeln krystallisirenden, bei 98° schmelzenden, sogenannten γ -Nitromethylmetoxybenzaldehyd umgewandelt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2043.

²⁾ Dieselben sind früher als Blättchen bezeichnet.

Dieselben Schmelzpunkte sind für die betreffenden Verbindungen auch in den fraglichen Patentbeschreibungen angegeben. Nach den letzteren sollen die drei isomeren Nitromethylmethoxybenzaldehyde auch durch Eintragen des Methylmethoxybenzaldehyds in die fünffache Menge Salpetersäure von 1.48 Volumgewicht und Eingiessen der Lösung in Wasser zu erhalten sein. Wir haben bereits früher mitgeteilt, dass uns die Bereitung der fraglichen Körper auf diesem Wege nicht gelungen ist und dass wir sowohl unter den angegebenen Bedingungen, als auch mittelst anderer, in mannichfacher Weise modificirter Verfahren bei der Nitrirung des Methylmethoxybenzaldehyds bislang nur Dinitroderivate desselben haben gewinnen können.

Wir haben in der citirten Veröffentlichung den bei 98° schmelzenden Nitromethylmethoxybenzaldehyd, welcher dem γ -Nitromethoxybenzaldehyd vom Schmelzpunkt 138° entspricht, ebenso wie dies in der erwähnten Patentbeschreibung geschehen ist, als paranitrirten Methylmethoxybenzaldehyd angesprochen, weil durch subse quente Amidirung, Diazotirung und Hydroxyilirung desselben ein öliges Product erhalten wurde, welches deutlich den charakteristischen Geruch des Vanillins, d. i. des parahydroxyilirten Methylmethoxybenzaldehyds zeigte. Das Misslingen häufig wiederholter Versuche, aus dem erwähnten Reactionsproduct reines Vanillin abzuschneiden, hat neuerdings Zweifel an der Richtigkeit dieser Schlussfolgerung bei uns hervorgerufen. Wir haben dieselbe daher einer erneuten experimentellen Prüfung unterworfen.

Schon in unserer letzten Mittheilung haben wir die Frage aufgeworfen, ob eine durch ein Patent der badischen Anilin- und Sodafabrik zuerst bekannt gewordene, äusserst charakteristische Reaction des Orthonitrobenzaldehyds, welche auf der Umwandlung dieses Körpers in Indigo unter dem Einflusse von Aceton und Alkalihydrat beruht, sich nicht allgemeiner zur Entscheidung der Frage verwenden lasse, ob in nitrirten aromatischen Aldehyden die Nitrogruppe in der Ortho- beziehung zu der Aldehydgruppe steht. Nach dieser Richtung sind von uns früher nur einige vorläufige und nicht entscheidende Versuche angestellt worden, welche wir damals nicht fortgesetzt haben, um nicht störend in eine von anderer Seite begonnene Untersuchung einzugreifen. Wir haben die bezüglichen Versuche aber, soweit dies für den von uns verfolgten Zweck nothwendig war, wieder aufgenommen, nachdem A. Baeyer und V. Drewsen¹⁾ die fragliche Untersuchung der Oeffentlichkeit übergeben und in ihrer Mittheilung die Bedingungen präcisirt hatten, deren Innehaltung für das Gelingen der Reaction erforderlich ist.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2856.

Bei den von uns angestellten Versuchen hat sich zu unserer Ueberschung herausgestellt, dass der bei 98° schmelzende γ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd mit äusserster Leichtigkeit einen blauen Farbstoff liefert, wenn man ihn mit soviel Aceton versetzt, als eben zur Auflösung erforderlich ist, zu der Lösung eine kleine Menge stark verdünnter Natronlauge tropft und die Flüssigkeit, sobald sie sich tief dunkelgrün gefärbt hat, mit Wasser und schwacher Natronlauge verdünnt.

Der bei 98° schmelzende γ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd giebt mithin einerseits eine Reaction, welche darauf hindeutet, dass darin die Nitrogruppe in der Orthobeziehung zu der Aldehydgruppe steht, während andererseits die Darstellbarkeit eines nach Vanillin riechenden Oeles aus derselben Verbindung auf die Parabeziehung der Nitrogruppe zu dem Aldehydrest hinweist. Dieses Verhalten hat uns dazu geführt, nochmals eingehend zu prüfen, ob der γ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd in der That ein chemisches Individuum ist. Wir haben zu dem Ende zunächst den bei 138° schmelzenden, sogenannten γ -Nitromethoxybenzaldehyd, das Ausgangsmaterial zur Darstellung des bei 98° schmelzenden γ -Nitromethylmethoxybenzaldehyds, nach dieser Richtung untersucht, und es ist uns, wenn auch schwierig, so doch schliesslich gelungen, diese Substanz durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol, Gemischen von Benzol und Ligroin, sowie Wasser in den bei 128° schmelzenden α -Nitromethoxybenzaldehyd und den bei 166° schmelzenden β -Nitromethoxybenzaldehyd zu zerlegen und sie mithin als ein Gemisch von mindestens zwei isomeren Verbindungen zu charakterisiren. Ob sich darin neben diesen beiden Körpern noch Spuren einer dritten isomeren Verbindung befinden, haben wir mit denjenigen Mengen von Substanz, welche wir mit den Hilfsmitteln des hiesigen Laboratoriums bisher haben darstellen können, nicht zu entscheiden vermocht. Dass demnach auch der bei 98° schmelzende γ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, welcher aus dem obigen Gemisch dargestellt ist, ein Gemenge von mindestens zwei isomeren Verbindungen, dem α - und dem β -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, sein muss, braucht nicht besonders betont zu werden. Wir heben aber an dieser Stelle hervor, dass das Gemisch der methylylirten Verbindungen sich noch weit schwieriger als das Gemisch der nicht methylylirten Körper in seine Componenten zerlegen lässt und z. B. selbst nach dem Ueberdestilliren in einem Strom von Wasserdämpfen noch den mehrfach beobachteten, constanten Schmelzpunkt von 98° zeigt.

Mit diesen Ergebnissen im Einklang steht, dass der Schmelzpunkt des sogenannten γ -Nitromethoxybenzaldehyds von 138° zwischen dem des α -Nitromethoxybenzaldehyds von 128° und des β -Nitromethoxybenzaldehyds von 166° liegt. Auch der Schmelzpunkt des sogenannten γ -Nitromethylmethoxybenzaldehyds ist ein intermediärer, da der α -Nitro-

methylmethoxybenzaldehyd bei 107°, die isomere β -Verbindung bei 82—83° schmilzt.

Durch unsere Versuche ist weiter festgestellt worden, dass bei genauer Innehaltung der für die fragliche Condensation erforderlichen, bereits angegebenen Bedingungen der bei 82—83° schmelzende β -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, welcher aus dem bei 166° schmelzenden β -Nitromethoxybenzaldehyd bereitet worden ist, durch Aceton und verdünnte Natronlauge ohne Schwierigkeit in einen blauen Farbstoff umgewandelt werden kann, welcher alle hervorragenden Eigenschaften des Indigos besitzt und voraussichtlich ein methoxylirter Indigo ist.

Wir haben die Untersuchung dieses Farbstoffs nicht weiter fortgesetzt, um nicht in die Arbeiten von A. Baeyer und V. Drewsen einzugreifen. Immerhin macht es aber die erwähnte Reaction im hohen Grade wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe zu der Aldehydgruppe in dem β -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, so wie dem β -Nitromethoxybenzaldehyd in der Orthobeziehung steht.

Wenn man völlig reinen α -Nitromethylmethoxybenzaldehyd in wenig Aceton auflöst und einige Tropfen verdünnter Natronlauge hinzufügt, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam eine Farbenveränderung der Lösung ein. Erwärmt man gelinde und setzt man noch etwas mehr Natronlauge hinzu, so wird die Flüssigkeit roth. Verdünnt man danach mit Wasser, so scheidet sich der grösste Theil des angewandten Aldehyds unverändert resp. gemengt mit nur geringen Mengen eines rothen Harzes wieder aus. Hat man vor dem Verdünnen mit Wasser stärker erhitzt oder concentrirtere Natronlauge angewendet, so wird der Aldehyd vollständig in das fragliche rothe Harz umgewandelt.

Der α -Nitromethylmethoxybenzaldehyd giebt mithin in völlig reinem Zustande die fragliche blaue Farbenreaction nicht. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass dieselbe mit grösster Leichtigkeit eintritt, sobald dem α -Nitromethylmethoxybenzaldehyd wenn auch nur geringe Mengen von der isomeren β -Verbindung beigemischt werden. Die von dem erhaltenen blauen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist in einem solchen Falle tiefroth und viel dunkler als bei Anwendung von reinem β -Nitromethylmethoxybenzaldehyd gefärbt. Genau dieselbe Beobachtung haben wir bei der Darstellung des blauen Farbstoffs aus dem früher als γ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd angesprochenen Gemische gemacht. Dem bei Anwendung eines Gemenges erhaltenen blauen Niederschlage haben wir, selbst wenn in dem Gemische die, wie angegeben, unter dem Einflusse von Aceton und Natronlauge nur langsam condensirbare α -Verbindung bedeutend vorwaltete, diese im unveränderten Zustande auffallenderweise nicht oder doch nur in sehr geringen Mengen zu entziehen vermocht.

Das erwähnte Verhalten des α -Nitromethylmethoxybenzaldehyds gegen Aceton und Natronlauge deutet darauf hin, dass in dieser Verbindung, ebenso wie in dem damit correspondirenden α -Nitromethoxybenzaldehyd, die Nitrogruppe nicht in der Ortho-, sondern in der Meta- oder Parabeziehung zu der Aldehydgruppe steht. Wenn die letztere Stellungsbezeichnung obwaltete, so würde die Bildung von Vanillin aus der früher als γ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd bezeichneten Substanz, welche nach den gegebenen Erläuterungen α -Nitromethylmethoxybenzaldehyd enthält, ohne Weiteres verständlich sein. Wir haben, um hierüber weitere Aufklärung zu erhalten, reinen α -Nitromethylmethoxybenzaldehyd nach einander amidirt, diazotirt und hydroxylirt, dabei auch ein nach Vanillin riechendes Oel erhalten, bisher aber nur in äusserst geringer Menge. Wir glauben, nachdem sich nunmehr die für die Darstellung von Vanillin aus Benzaldehyd wesentlichste Angabe der mehrfach erwähnten Patentbeschreibungen als nicht völlig zutreffend erwiesen hat, aus diesem Versuchsergebniss um so weniger einen endgültigen Rückschluss auf die Stellungsbezeichnung der Nitrogruppe zu der Aldehydgruppe im α -Nitromethylmethoxybenzaldehyd ziehen zu können, weil es fraglich ist, ob der zur Zeit noch unbekannte metahydroxylirte Methylmethoxybenzaldehyd, welcher im vorliegenden Falle ebenfalls in Frage kommen kann, nicht auch einen vanillinartigen Geruch besitzt. Wir setzen unsere Bemühungen fort, um durch einen glatter bewirkten Austausch der Nitrogruppe gegen Hydroxyl die nitrirten Methylmethoxybenzaldehyde in hydroxylirte Methylmethoxybenzaldehyde umzuwandeln, über deren chemische Constitution nach den früher gegebenen Erläuterungen ¹⁾ Zweifel nicht obwalten können. Wir haben aber geglaubt, durch die vorstehenden berichtigen und ergänzenden Bemerkungen schon jetzt constatiren zu sollen, dass unter den Producten der beschriebenen Nitrirung des Methoxybenzaldehyds mit Bestimmtheit nur zwei isomere Mononitromethoxybenzaldehyde, denen wiederum nur zwei isomere Nitromethylmethoxybenzaldehyde entsprechen, nachzuweisen sind, weil wir nicht wissen, ob es uns möglich sein wird, in der nächsten Zeit auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Wir theilen ferner behufs weiterer Ergänzung der in unserer ersten Veröffentlichung enthaltenen Angaben noch mit, dass sowohl der α - als auch der β -Nitromethoxybenzaldehyd in Ligroin schwer löslich sind und dass die erstere Verbindung aus genügend concentrirten Benzollösungen durch Ligroin in glänzenden, genau bei 128° schmelzenden Blättchen gefällt werden kann. Wir erwähnen ausserdem, dass der α -Nitromethylmethoxybenzaldehyd in heissem Ligroin etwas schwieriger löslich als die isomere β -Verbindung ist, dass beide Körper mit

¹⁾ Diese Berichte XV, 2057.

Wasserdämpfen flüchtig sind, der β -Aldehyd aber weit leichter als der α -Aldehyd, dass in methylalkoholischer Lösung unter dem Einflusse von Kaliumhydrat und Jodmethyl der β -Nitromethoxybenzaldehyd sich leichter und vollständiger als die α -Verbindung methyliren lässt und dass der mit Wasserdämpfen übergetriebene, aus dem Destillat in äusserst zarten, weissen Nadeln sich abscheidende α -Nitromethylmethoxybenzaldehyd nicht wie compactere Krystalle der nämlichen Verbindung im Capillarröhrchen erst bei 107°, sondern bereits bei 104—105° schmilzt.

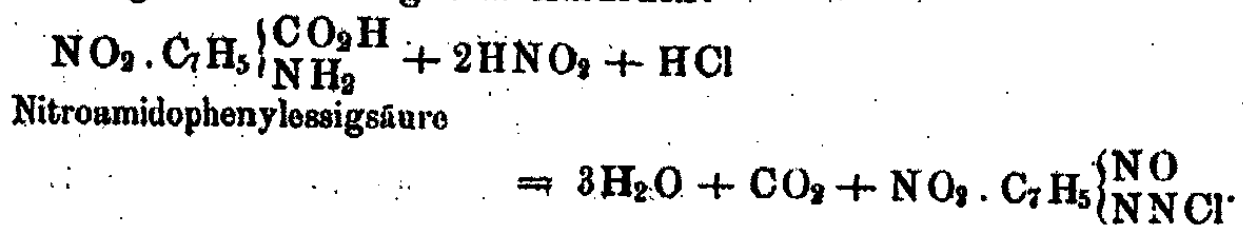
Schliesslich unterlassen wir nicht, Hrn. O. Bielschowski, welcher eine Reihe von Controlversuchen für uns ausgeführt hat, an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank zu sagen.

554. S. Gabriel: Ueber die sogenannten Nitrosomethylbenzolverbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. December.)

In letzter Zeit hatte ich Gelegenheit, der Gesellschaft Mittheilungen¹⁾ zu machen über einige Verbindungen, welche als substituirte Nitrosomethylbenzole bezeichnet wurden, und von denen das *m*- und *o*-Nitrosomethylnitrobenzol $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO}$ schärfer charakterisirt worden sind. Die Veranlassung, jene Substanzen Nitrosomethylkörper zu nennen, lag in der Art ihrer Bildung aus *m*- resp. *o*-Amido-*p*-nitrophenyllessigsäure; letztere wurde nämlich bei der Einwirkung von Salpetrigäther und starker Salzsäure gegen die Erwartung nicht lediglich in Diazonitrophenyllessigsäure verwandelt, sondern es traten gleichzeitig die Elemente der Kohlensäure aus, und den Analysen zufolge enthielt das Reactionsproduct ausserdem für ein Wasserstoffatom die Elemente NO; den Verlauf der Reaction bringt die folgende Gleichung zum Ausdruck:



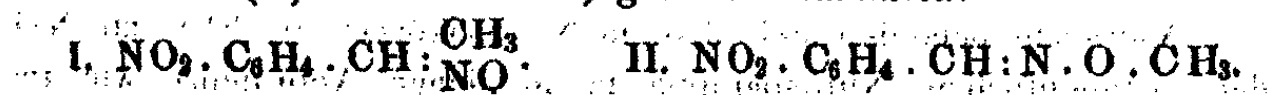
Mit Alkohol gekocht, verwandelte sich die Diazoverbindung nach bekannter Reaction in den Körper $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}$; da letzterer durch Salzsäure in *o*-Nitrobenzoesäure und durch Oxydationsmittel in

¹⁾ Gabriel und Meyer, diese Berichte XIV, 823. 2332. — Gabriel, ebendas. XV, 834. 1992.

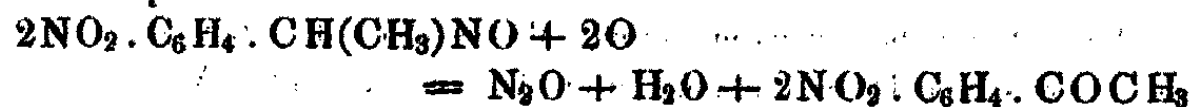
o-Nitrobenzaldehyd übergang; so war erwiesen, dass der Complex NO sich in der Kohlenstoffseitenkette (Methyl), nicht am Phenylkern befinde, und demzufolge wurde die Bezeichnung Nitrosomethylnitrobenzol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}$, gewählt.

In seinem Verhalten zeigte das Nitrosomethylnitrobenzol nichts, was der durch den Namen gegebenen Auffassung zuwiderliefe: die schwach sauren Eigenschaften, welche durch die Löslichkeit der Substanz in fixen, nicht kohlensauren Alkalien angedeutet sind, zeigen sich auch an vielen anderen Nitrosokörpern und konnten wie in diesen durch die Gruppe $\text{CH} \cdot \text{NO}$ veranlasst sein. Eine endgültige Entscheidung über die Constitution des Nitrosomethylnitrobenzols war indess nicht getroffen, vielmehr wurde am Schlusse der gemeinsam mit R. Meyer ausgeführten Arbeiten (a. a. O.) ausdrücklich auf die Möglichkeit hingewiesen, dass der Complex CH_2NO nicht $\text{---CH}_2 \cdot \text{NO}$ [Nitrosomethyl] zu formulieren sei, sondern vielleicht eine Hydroxylgruppe enthalte und durch den Ausdruck $\text{---CH} : \text{N}(\text{OH})$ [Oximidomethyl] zu geben sei; letztere Auffassung musste an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelang, den vermeintlichen Nitrosokörper zu acetylieren: bei dem Versuche, ihn zu acetylieren, traten indess die Elemente des Wassers aus, und es entstand *o*-Nitrobenzonitril.

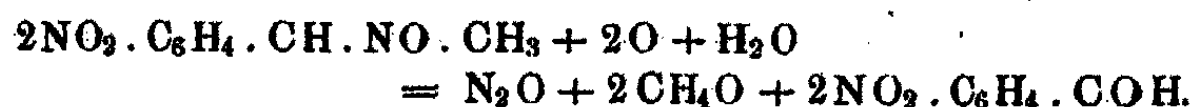
Für die Entscheidung der Constitution waren ferner die methylierten Nitrosomethylkörper in Aussicht genommen, da sie nach der ersteren (I) Auffassung das eingeführte Methyl an Kohlenstoff, nach der zweiten (II) an Sauerstoff¹⁾ gebunden enthalten:



Die verschiedene Bindung des Methyls konnte sich bei der Oxydation des Methylkörpers zeigen: da nämlich das Nitrosomethylnitrobenzol selber bei der Oxydation nach der Gleichung:
 $2\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO} + 2\text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COH}$
zerfällt, sollte sich der Methylkörper unter denselben Bedingungen, je nachdem eine Nitroso- oder eine Oximidoverbindung vorlag, folgendermaßen spalten:



oder



Das Experiment lehrte nun, dass die Methylverbindung (Schmp. 58°) mit einer sauren Eisenchloridlösung selbst bei einstündigem Kochen keine Spur Gas liefert noch sonst merklich oxydirt wird; nach der

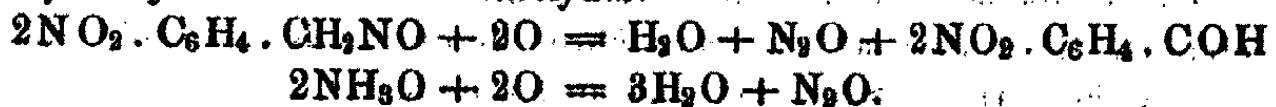
¹⁾ Diese Berichte XIV, 2341, Zeile 13 von oben ist »Sauerstoff« statt Stickstoff zu setzen.

Oxydation mit Permanganat war dagegen nur *o*-Nitrobenzoesäure nachzuweisen, welche sowohl aus dem *o*-Nitroacetophenon (Gleichung I) wie aus *o*-Nitrobenzaldehyd (Gleichung II) entstanden sein konnte, sodass die Frage unbeantwortet blieb.

Das Verhalten der methylierten Methylnitrosoverbindung (Schmp. 58°) gegen rauchende Salzsäure bei etwa 150° im geschlossenen Rohre spricht indess eher zu Gunsten einer Oximidoverbindung; beim Öffnen des Rohres entwich Chlormethyl (an der grün gesäumten Flamme erkannt), im Rohre befand sich ein Krystallbrei von *o*-Nitrobenzoesäure; die methylierte Verbindung ist also nach Art einer methoxylhaltigen (ätherartigen) Verbindung zunächst wahrscheinlich in Chlormethyl und $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO}$ gespalten und letzteres dann, wie früher gezeigt, unter dem Einflusse der Salzsäure in *o*-Nitrobenzoesäure und Ammoniak verwandelt worden.

Weitere Arbeiten über die Constitution der fraglichen Körper wurden verzögert durch die Schwierigkeiten, welche sich der Bereitung grösserer Mengen des Untersuchungsmaterials aus der Phenyllessigsäure entgegenstellten. Ich bemühte mich daher, eine bequemere Darstellungsmethode der Nitrosomethylkörper aufzufinden und wurde dabei von folgendem Gedanken geleitet:

Das Nitrosomethylnitrobenzol liefert bei der Oxydation dem Hydroxylamin ähnlich Stickoxydul:



Vielleicht befanden sich also im Nitrosokörper die Elemente NO der vermeintlichen Nitrosogruppe in ähnlicher Anordnung wie im Hydroxylamin, und war daher möglicherweise die Synthese des ersteren aus letzterem zu bewerkstelligen. Aus dem bei der Oxydation auftretenden Spaltungsproduct Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin¹⁾ könnte sich nun eine Substanz von der Zusammensetzung der Nitrosomethylnitrobenzols unter Austritt der Elemente des Wassers nach folgender Gleichung bilden:



Die Versuche wurden nach Maassgabe der für die Condensation zwischen Hydroxylamin und Aceton geltenden Vorschrift von Victor Meyer und Alois Janny²⁾ und zwar bis jetzt mit *o*- und *m*-Nitrobenzaldehyd angestellt; über das Verhalten der *p*-Verbindung gedenke ich später zu berichten.

¹⁾ Als die weiterhin zu beschreibenden Reactionen mit Hydroxylamin bereits im Gange waren, lief aus dem Laboratorium von Hrn. Prof. V. Meyer die Arbeit von Petraczek (diese Berichte XV, 2783) über Aldoxime ein. Auf eine Anfrage gestattete mir Hr. Prof. V. Meyer meine Versuche ganz nach Wunsch durchzuführen, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

²⁾ Diese Berichte XV, 1324.

I. *o*-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin.

Wird eine Lösung von 7 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Molekül) mit etwa 5.5 g Soda versetzt und zu der klaren Flüssigkeit eine Auflösung von 15 g *o*-Nitrobenzaldehyd (1 Molekül) in so viel Alkohol gegeben, dass das Gemisch klar bleibt, so zeigt es sich bereits nach einigen Stunden, dass eine Einwirkung stattgefunden hat: denn eine Probe der Lösung giebt auf Wasserzusatz eine krystallinische Fällung, welche sich theilweise in Natronlauge löst, während der Nitrobenzaldehyd in demselben Agens unlöslich ist. Nach 24 stündigem Stehen versetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser und erhält eine sehr bald zu feinen Nadeln erstarrende Emulsion; sie wird abfiltrirt, und aus dem Filtrat lassen sich durch Extraction mit Aether neue Mengen derselben Substanz gewinnen, welche nach Vorjagen des Aethers als ölige, zu radiaifaserigen Conglomeraten erstarrende Masse zurückbleibt. Die Substanz schmeckt süß, schmilzt bei 95°, schiesst aus Wasser in haarfeinen Nadeln an, löst sich in fixen Alkalien mit gelber Farbe, stimmt also vollständig mit dem Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol aus Phenyllessigsäure überein, verwandelt sich auch wie letzteres in methylalkoholischer Lösung, mit Jodmethyl und Kalihydrat digerirt, in die bei 58° schmelzende, alkal unlösliche Methylverbindung, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHNOCH}_3$. Das Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol kann also wenn man sich der von Petraczek benutzten Nomenklatur bedienen will, als *o*-Nitrobenzylalldoxim bezeichnet werden.

Bei den nachfolgenden Versuchen wurde die Identität der aus Phenyllessigsäure mit der aus dem Aldehyd erhältlichen Verbindung nicht bloß durch den Vergleich der Eigenschaften, sondern auch durch Analysen nachgewiesen.

II. *m*-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin.

Die Condensation vollzieht sich unter genau denselben wie beim *o*-Aldehyd angegebenen Verhältnissen; bereits nach drei Stunden ist die durch Wasser erzielbare Fällung fast völlig alkalilöslich, allein man lässt das Gemisch zur völligen Umsetzung 24 Stunden stehen.

Die Ausbeute ist nahezu theoretisch ebenso wie bei den Versuchen mit *o*-Aldehyd; nach einmaligem Umkrystallisiren zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 118–119°, stimmt auch im übrigen völlig mit Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol überein und kann also, der neuen Bildungsweise zufolge, als *m*-Nitrobenzylalldoxim bezeichnet werden. Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO}$
	I.	II.	
C	50.72	—	50.60 pCt.
H	3.82	—	3.61 „
N	—	16.70	16.87 „

Zur Constitution des Nitrosomethylnitrobenzols.

Die bequeme Darstellung der Nitrosomethylkörper, besonders der *m*-Nitroverbindung — denn der *m*-Nitrobenzaldehyd ist leichter als der *o*-Nitrobenzaldehyd in beliebigen Mengen zu beschaffen — veranlasste mich, das Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol zunächst auf seine Analogie mit der früher ausführlicher beschriebenen *o*-Verbindung und dann an Stelle der letzteren zu Untersuchungen über die Constitution zu benutzen.

Methylirtes Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol (Methylirtes *m*-Nitrobenzaldoxim), $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHNO}(\text{CH}_3)$.

Man digerirt 1 g Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol mit 0.8 g Kalihydrat, 1 g Jodmethyl und etwa 4 g Methylalkohol 1 Stunde im geschlossenen Rohr bei 100°, erwärmt das braungewordene Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad zur Vertreibung des überschüssigen Jodmethyls und Methylalkohols, indem man gleichzeitig zur Entfärbung einige Tropfen Natriumsulfit hinzugiebt, bläst dann Wasserdampf durch die Masse und erhält im Destillat bald erstarrende Oeltröpfchen und feine Kryställchen, welche zur Reinigung aus einem warmen Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Wasser umkrystallisirt, farblose, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 63—63.5° darstellen. Durch die Analyse bestätigte sich die erwartete Zusammensetzung:

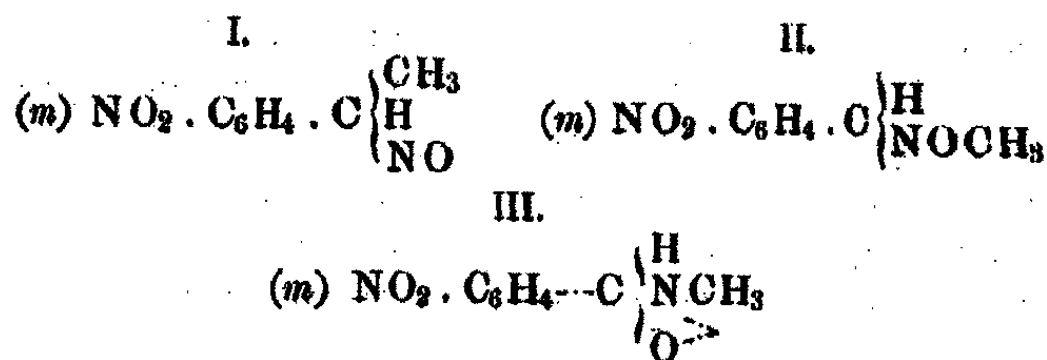
	Gefunden		Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
	I.	II.	
C	53.64	—	53.33 pCt.
H	4.54	—	4.44 »
N	—	15.70	15.56 »

Die Substanz wird von den üblichen Lösungsmitteln leicht, von Petroleumäther etwas weniger leicht gelöst.

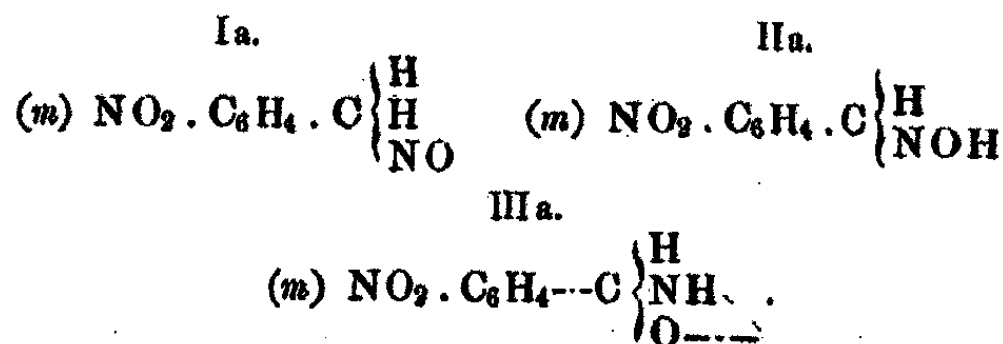
Wird die methylirte Verbindung mit Salzsäure 2 Stunden auf 130—140° erhitzt, so erleidet sie keine merkliche Zersetzung, bei 160—170° zerfällt sie aber analog der *o*-Nitroverbindung in Chlormethyl, *m*-Nitrobenzoesäure (Schmp. 140—141°) und Ammoniak.

Für die methylirte Verbindung gilt, was von der isomeren *o*-Nitroverbindung eingangs dieser Arbeit gesagt wurde, dass nämlich, falls eine wahre Nitrosoverbindung (I) vorliegt, das eingetretene Methyl an Kohlenstoff, oder wenn sie ein Oximidokörper (II) ist, an Sauerstoff gebunden ist; und noch eine dritte Möglichkeit scheint nicht ausgeschlossen: das Methyl könnte am Stickstoff stehen (III)¹⁾; die drei möglichen Constitutionsformeln sind der Reihe nach:

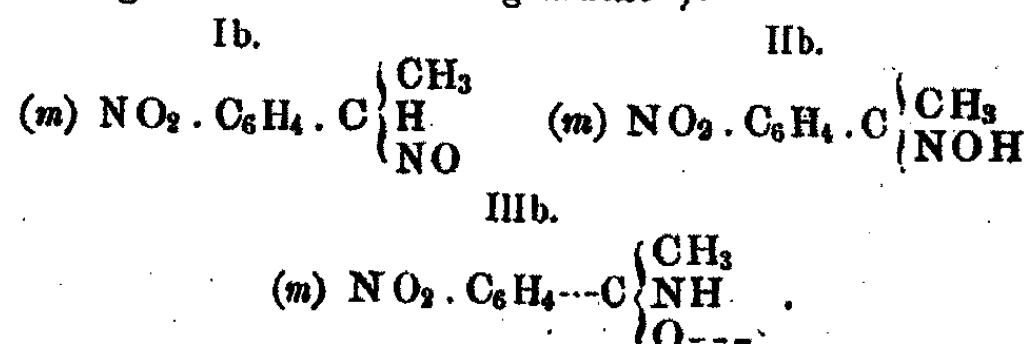
¹⁾ Vgl. V. Meyer und A. Janny, diese Berichte XII, 1144, 1334.



und ihnen entsprechen folgende Formeln für das *m*-Nitrosomethylnitrobenzol:



Gelingt es nachzuweisen, dass die Methylgruppe nicht am Kohlenstoffatom steht, so ist die Formel I (und Ia) ausgeschlossen und *m*-Nitrosomethylnitrobenzol keine wahre Nitrosoverbindung. Zur Entscheidung diene der folgende Versuch: Es lässt sich eine mit den vorstehenden (I—III) isomere Verbindung bereiten, von der man annehmen kann, dass sie dieselbe Constitution wie das *m*-Nitrosomethylnitrobenzol, d. h. wie dieses entweder die Formel Ia, oder IIa oder IIIa besitzt mit dem alleinigen Unterschiede, dass ein (resp. das eine) an Kohlenstoff (der Seitenkette) gebundenes Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist. Diese Verbindung wird aus *m*-Nitroacetophenon und Hydroxylamin entstehen und ihre Constitution wird also durch eines der folgenden Schemata ausgedrückt ¹⁾:



Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass Identität des aus Nitroacetophenon hervorgehenden Körpers mit dem methylierten *m*-Nitrosomethylnitrobenzol die Richtigkeit der Formeln I (= Ib) also auch Ia,

¹⁾ Dabei wird vorausgesetzt, dass der in den Condensationsprodukten des Hydroxylamins sowohl mit *m*-Nitrobenzaldehyd, als auch mit Nitroacetophenon enthaltene Complex CHNO die gleiche Atomlagerung besitze, wofür die gleiche Bildungsweise und das ähnliche Verhalten beider Verbindungen gegen Alkalien sowie gegen Jodmethyl (s. u.) sprechen.

und damit die Constitution eines Nitrokörpers darthun wird, während die Nichtidentität diese Formeln ausschliessen und die Entscheidung zwischen den beiden anderen Auffassungen offen lassen wird.

m-Nitroacetophenon und Hydroxylamin. Ein Molekül des ersteren, nach Buchka¹⁾ bereitet, wurde mit 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in alkoholisch wässriger Lösung in derselben Weise, wie vorhin beim *o*-Nitrobenzaldehyd angegeben ist, in Wechselwirkung gebracht. Bereits nach $\frac{3}{4}$ Stunden beginnt die Bildung einer natronlöslichen Substanz, doch war nach 5 Stunden die Reaction noch nicht beendet. Nach 24stündigem Stehen bewirkt Wasserzusatz die Abscheidung einer krystallinischen, in Natronlauge völlig löslichen Substanz, welche aus siedendem Wasser in feinen, verfilzten Nadeln anschießt und bei 131—132° schmilzt; beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure verwandelt sie sich in *m*-Nitroacetophenon (Schmp. 79.5°) [und Hydroxylamin?] zurück; sie wird leicht von Alkohol, Aether und Eisessig, ferner von Chloroform, mässig von kaltem Benzol, wenig von kaltem Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff gelöst. Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Ber. für $C_8H_7N_2O_3$
	I.	II.	
C	53.10	—	53.33 pCt.
H	4.48	—	4.44 »
N	—	15.35	15.56 »

zeigen also, dass die neue Substanz aus den Componenten durch Austritt der Elemente des Wassers gebildet worden:

$NH_3O + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3 = H_2O + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CNOH \cdot CH_3$,
und da von V. Meyer und A. Janny gegebenen Nomenklatur gemäss als *m*-Nitrophenylmethylacetoxim zu bezeichnen ist.

Wie ersichtlich, unterscheidet sich diese Verbindung schon durch den Schmelzpunkt (131—132°) von dem isomeren methylyrten *m*-Nitrosomethylnitrobenzol (63—63.5°), erstere ist ausserdem alkalilöslich, während letztere sich nicht in Alkali löst; für die gleiche Lagerung des Complexes CNOH im vorliegenden Acetoxim und im *m*-Nitrosomethylnitrobenzol (Aldoxim) spricht übrigens auch das ähnliche Verhalten gegen Jodmethyl²⁾: in methylalkoholischer Lösung mit diesem Agens und Kalihydrat bei 100° eine Stunde digerirt, verwandelte sich das *m*-Nitrophenylacetoxim in eine methylyrte Verbindung $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot (CNOCH_3) \cdot CH_3$, welche in derselben Weise, wie beim methylyrten

¹⁾ Diese Berichte X, 1714.

²⁾ siehe die vorige Note.

Nitrosomethylnitrobenzol angegeben ist, isolirt, einen mit Wasserdämpfen flüchtigen, in Nadeln krystallisirenden, bei 63—64° schmelzenden Körper darstellt; eine Verbrennung desselben führte zu folgendem Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7N_2O_3$
C	55.78	55.67 pCt.
H	5.45	5.16 »

Die Substanz löst sich leicht in Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, aber mässig in kaltem Alkohol und Petroleumäther.

Die durch die vorangehenden Versuche dargethane Verschiedenheit zwischen dem methylyrten *m*-Nitrosomethylnitrobenzol und dem *m*-Nitrophenylmethylacetoxim schliessen, wenn man die obigen Schlussfolgerungen gelten lassen will, das *m*-Nitrosomethylnitrobenzol aus der Reihe der wahren Nitrosokörper aus, und das gleiche wird sich durch ähnliche Versuche voraussichtlich von den sämtlichen im Verlauf meiner früheren Arbeiten aus der Phenyllessigsäure erhaltenen Nitrosomethylkörpern beweisen lassen. Dennoch trage ich Bedenken, schon jetzt die Bezeichnung derselben als »Nitroso«verbindungen durch »Oximido«verbindungen zu ersetzen, weil noch unentschieden ist, ob man endgültig die Atomgruppierung $\equiv C \equiv N.OH$ und nicht etwa die Lagerungsformel $\equiv C \begin{smallmatrix} NH \\ O \end{smallmatrix}$ annehmen soll.

Die erstere Formulierung ist wohl in Hinblick auf die leichte Löslichkeit der Substanz in Alkalien die wahrscheinlichste; doch darf man andererseits nicht vergessen, dass auch der Imidwasserstoff nicht allzuschwer durch die verschiedensten Metalle ersetzt zu werden vermag.¹⁾

Ueber die Metallverbindungen der sog. Nitrosomethylverbindungen gedenke ich bald berichten zu können.

555. P. Boessneck: α -Naphtoyloyanid und Derivate desselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DX.]

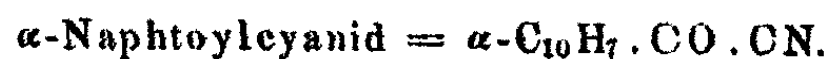
(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Ueberführung eines Säurecyanids $R.CO.CN$ in die dazu gehörige Ketonensäure $R.CO.COOH$ ist zuerst von Claisen in der Phenyl-, später in der Aethylreihe bewerkstelligt worden; er erhielt Benzoylameisensäure oder Phenylglyoxylsäure $C_6H_5.CO.COOH$ aus

¹⁾ Vgl. auch Landsberg, Ann. Chem. Pharm. 215, 172.

Benzoylcyanid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$ ¹⁾, resp. Acetylameisensäure oder Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ aus Acetylcyanid $CH_3 \cdot CO \cdot CN$ ²⁾. In analoger Weise haben alsdann Claisen und Antweiler³⁾ aus dem Cyanid der Zimmtsäure die Cinnamylameisensäure, und Claisen und Moritz⁴⁾ aus dem Propionsäurecyanid die Propionylameisensäure dargestellt.

Wie die nachstehenden Versuche ergeben, ist das α -Naphtoylcyanid einer gleichen Umwandlung fähig.



Durch Zerlegung des Cyannaphtalins (Sdp. 297°) mit concentrirter roher Salzsäure in geschlossenen Röhren bei circa 200° erhaltene α -Naphtoëssäure (Schmp. 160°) wird nach A. W. Hofmann durch Phosphorpentachlorid leicht in α -Naphtoylchlorid (Sdp. 297.5°) übergeführt⁵⁾. Digerirt man Letzteres mit etwas mehr als der berechneten Menge Quecksilbercyanid während 10 Stunden im Wasserbad, so erstarrt die ganze Masse nach dem Erkalten zu einem homogenen Gemisch von α -Naphtoylcyanid und Quecksilberchlorid. Schüttelt man das Reactionsprodukt mit Wasser und Aether, so geht das α -Cyannaphtoyl in diesen über und bleibt nach dem Verdunsten desselben als dunkelgefärbte Masse zurück, welche sich durch Destillation in ein gelbes, sofort erstarrendes Oel verwandelt. Das α -Naphtoylcyanid krystallisirt aus Aether in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 101°. Beim Kochen mit Wasser, leichter mit Alkalilauge spaltet es sich in Naphtoëssäure und Cyanwasserstoff, und durch eine entsprechende Reaction giebt es mit Ammoniak oder Anilin das α -Naphtoylamid (Schmp. 204°) resp. α -Naphtanilid (Schmp. 160°).

Eine Verbrennung des Cyanids ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_7CO \cdot CN$		Gefunden
C	79.60	79.30 pCt.
H	3.87	4.11 »

Behufs Ueberführung des neuen Körpers in die α -Naphtylglyoxylsäure $= \alpha\text{-}C_{10}H_7 \cdot CO \cdot COOH$ wurde das Naphtoylcyanid zunächst mit concentrirter, rauchender Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.21 10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; indess trat die gewünschte Reaction nicht ein. Auch durch Auflösen in kalter, con-

¹⁾ Diese Berichte X, 429. 844. 1663.

²⁾ Diese Berichte XI, 620. 1563.

³⁾ Diese Berichte XIII, 2123.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 2121.

⁵⁾ Diese Berichte I, 41.

centrirter Schwefelsäure und späteres Eingiessen in Wasser, sowie beim Erwärmen des Cyannaphtoyls mit salzsäuregesättigtem Eisessig entstand die Ketonssäure nicht, vielmehr schied sich Naphtoëssäure aus.

Anders verläuft die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur.

Bringt man das Säurecyanid mit dem mehrfachen Volumen salzsäuregesättigten Eisessigs zusammen, so löst es sich langsam auf, und nach 1—2tägigem Stehen beginnt die Ausscheidung weisser Nadeln, die sich nach einigen Tagen vollendet. Der in dem Eisessig verbliebene Rest der neuen Substanz wird durch Wasser ausgefällt und die vereinten Abscheidungen aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält schöne weisse, oft mehrere Centimeter lange Nadeln, welche der Analyse zufolge das

α -Naphtylglyoxylsäureamid (α -Naphtoylformamid)
 $= \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ vorstellen.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$		Gefunden
C	72.36	72.22 pCt.
H	4.52	4.79 »

Dieses Amid löst sich erst beim Erhitzen in Alkalien und schmilzt bei 151° .

α -Naphtylglyoxylsäure (α -Naphtoylameisensäure)
 $= \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CO} \cdot \text{COOH}$.

Kocht man das α -Naphtoylformamid mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler, so entwickelt sich unter Dunkelfärbung der Masse reichlich Ammoniak. Wird darnach der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten einen Syrup, der im Exsiccator zu farblosen Blättchen erstarrt. Eine neutrale Lösung desselben in Ammoniak gab mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag von α -naphtylglyoxylsaurem oder α -naphtoylameisensaurem Silber.

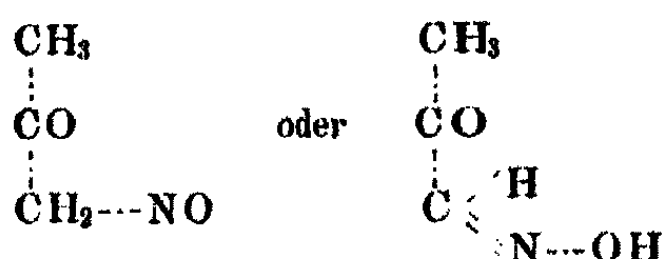
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO} \cdot \text{COOAg}$		Gefunden
Ag	25.18	24.87 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

556. Victor Meyer und M. Ceresole: Ueber die Constitution der Nitrosokörper.

(Eingegangen am 21. December.)

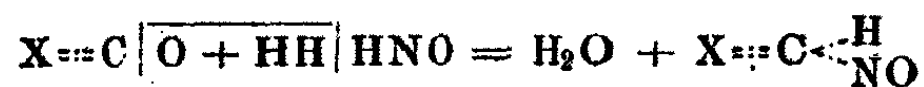
Schon bei der Auffindung der »Nitrosoketone« im Jahre 1877 hat der Eine von uns darauf aufmerksam gemacht, dass es zweifelhaft sei, ob diese Körper den Nitrosoest --NO oder eine Oximidgruppe $\equiv\text{N}---\text{OH}$ enthalten; ob also z. B. der einfachste und erste Repräsentant der Reihe, das Nitrosoacetone, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, die Formel:



besitze.

Im Laufe der Untersuchungen über diese Körperklasse haben sich nun mehr und mehr die Indicien zu Gunsten der letzteren gewandt. Von solchen Thatsachen, die entschieden besser mit der Oximidformel harmoniren, seien hier kurz die folgenden erwähnt:

1. Die Nitrosoketone, resp. deren Derivate, können durch die Hydroxylaminreaktion erhalten werden; wenn es nun auch für diese Reaktion nicht geradezu unmöglich erscheint, dass sie nach dem Schema:



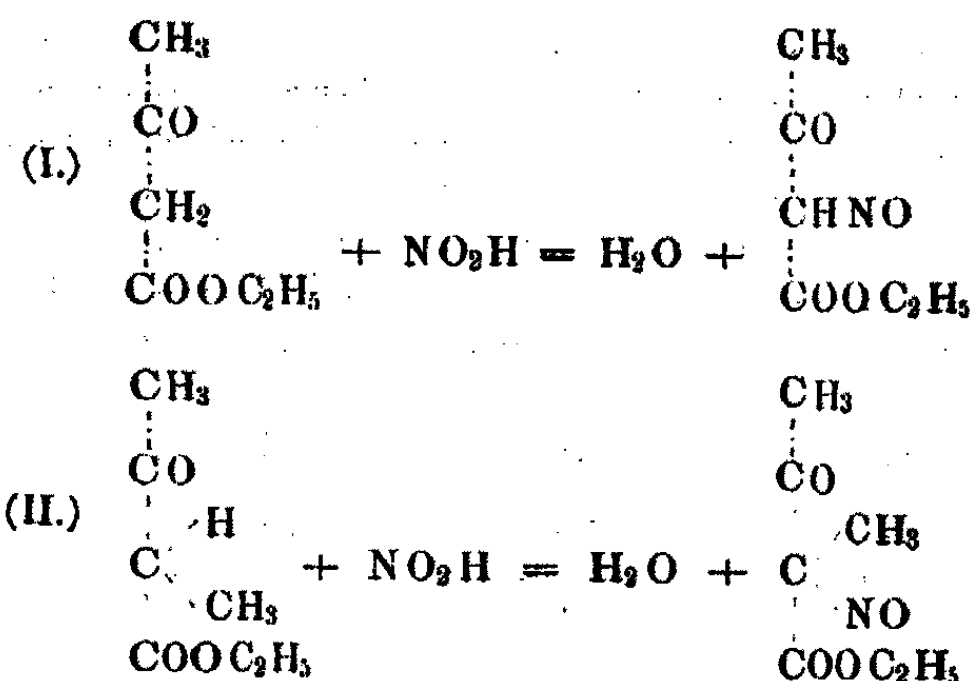
verläuft, so ist doch offenbar die Interpretation:



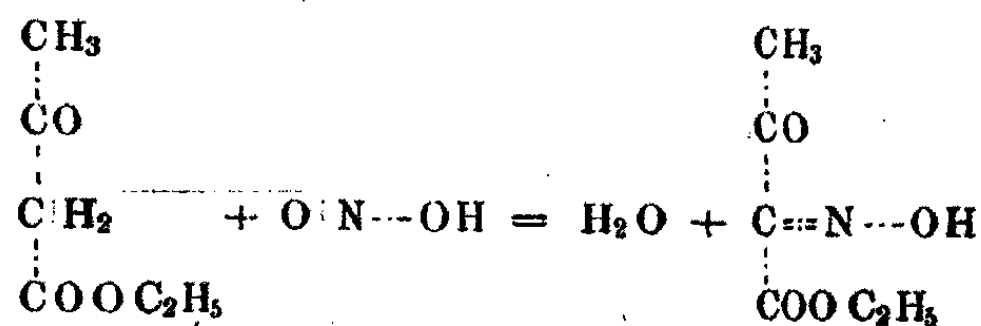
von vorn herein die bei weitem wahrscheinlichere.

2. Von allen Acetessigestern ist der Acetessigester par excellence der einzige, welcher mit salpetriger Säure ohne Verseifung (Verlust von Kohlensäure und Alkohol) reagiert und direct in Nitrosoacetessigester übergeht. Alle seine Homologen, obwohl bekanntlich beständiger und schwerer verseifbar als er, werden durch salpetrige Säure nur unter gleichzeitiger Ausstossung von Kohlensäure, Alkohole etc. angegriffen.

Diese Thatsache ist völlig räthselhaft bei Annahme der Nitroso-Gruppe in jenen Körpern. Denn dann sollte die salpetrige Säure in ganz gleichartiger Weise auf Acetessigester wie auf seine Homologen wirken, und es wären z. B. aus ihm (I) und aus Methylacetessigäther (II) analoge Produkte zu erwarten:

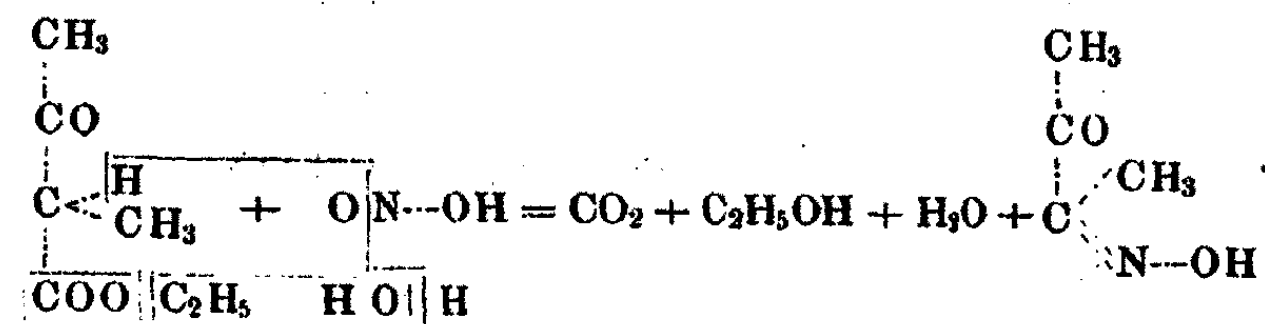


Dass dem faktisch nicht so ist, dass ein Nitrosomethylacetessigäther absolut nicht existiert, sondern dass er bei seiner Entstehung unter sofortiger Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol glatt in Nitrosomethylacetone übergeht, wird aber sofort verständlich, ja erscheint als notwendig, wenn die Reaktion beim Acetessigäther folgendermaassen verläuft:

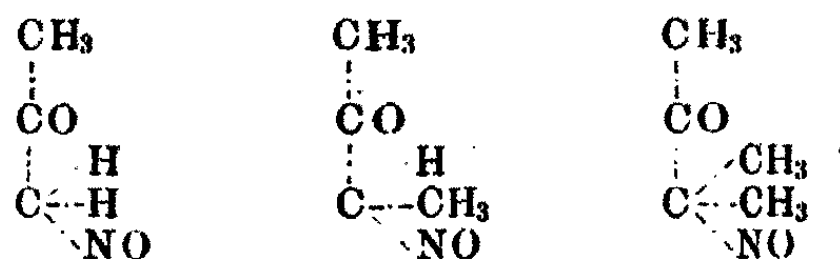


Die Oximidgruppe ist eben nicht, wie die Nitrosogruppe, einwerthig, sondern bivalent, sie kann also in den Methylacetessigäther, der ja keine $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ -Gruppe, sondern statt deren die

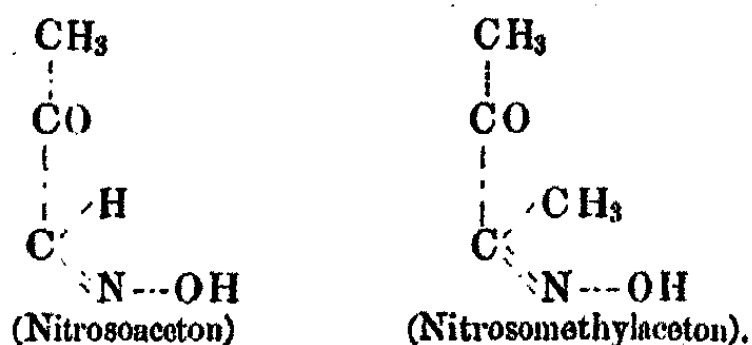
Gruppe $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ enthält, nicht eintreten, ohne das Carboxyl zunächst zu verdrängen; und so reagiert denn die salpetrige Säure auf ihn nur unter Verseifung und Kohlensäureabspaltung nach dem Schema:



3. Ein schwerwiegendes, wenn nicht entscheidendes Argument zu Gunsten der Oximidformel ist, dass es unmöglich ist, zweifach alkylierte Nitrosoketone zu bereiten, obwohl doch die Darstellung der einfach alkylierten so leicht gelingt; während Nitrosoacetone, Nitrosomethylacetone etc. bekannt sind, kann ein Dimethyl-, Diäthylnitrosoacetone nach analogen Methoden nicht erhalten werden. Und doch lässt die Auffassung der Körper als Nitrosoderivate ein solches mit Bestimmtheit erwarten:

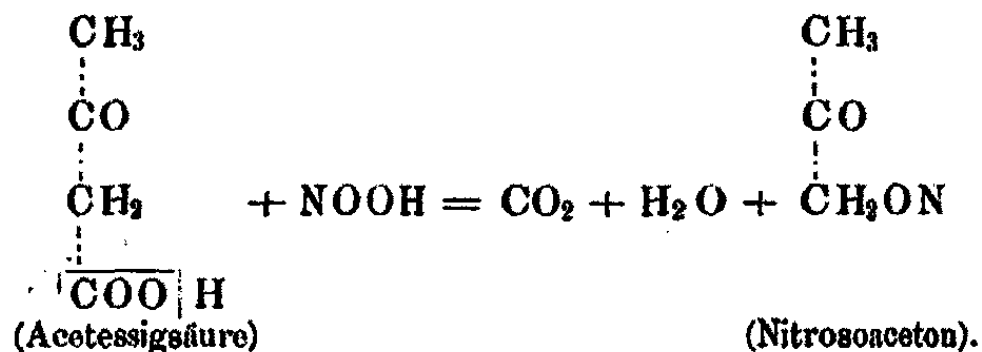


Dass aber in Wahrheit die Darstellbarkeit von homologen Nitrosoketonen mit der Einführung von einer Alkylgruppe ihre Grenze findet, erscheint bei Annahme der Oximid-Formel als selbstverständlich:

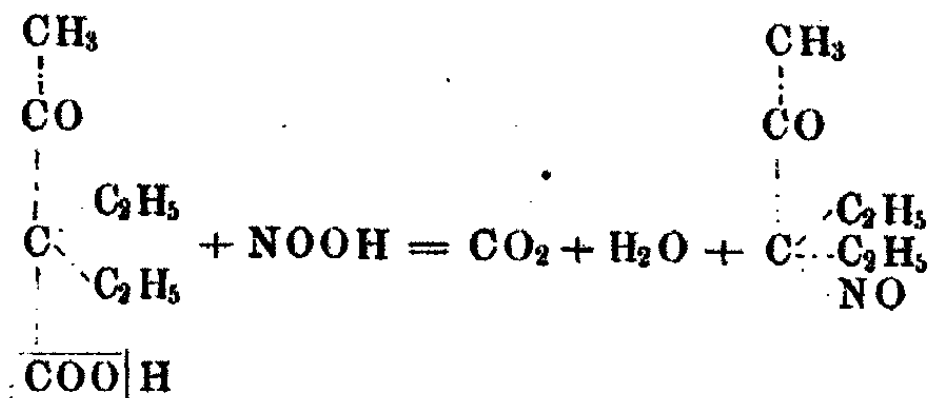


Ein noch weiter eingeführtes Alkoholradical müsste zur Bildung von Aethern, nicht aber Homologen führen. Dass dem so ist, werden wir hernach zeigen.

Dies Argument konnte bisher, bevor uns die Auffindung der freien Acetessigsäuren gelungen war, noch nicht betont werden. Denn die zweifach substituirten Nitrosoacetone hätten ja aus den zweifach alkylierten Acetessigäthern erhalten werden müssen; diese aber haben bekanntlich keine sauren Eigenschaften, und waren daher der Reaction, die sich nur in Alkalilösung vollzieht, überhaupt unzugänglich. Anders aber ist die Sachlage, seitdem wir mit den freien Acetessigsäuren arbeiten können, die, in Alkali gelöst, durch salpetrige Säure momentan und glatt in Nitrosoacetone zerfallen:

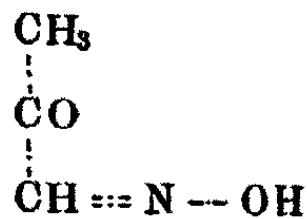


In ganz derselben Weise liefern die Methyl-, Aethyl-, Propyl- u. s. w. Acetessigsäure glatt die entsprechenden homologen Nitrosoketone. Total verschieden verhält sich die Diäthylacetessigsäure. Obwohl sie selbstredend eine kräftige Säure, also in Alkalien leicht löslich ist, und man daher, bei Annahme der Nitrosoformel, mit Bestimmtheit die Bildung eines Diäthylnitrosoacetons erwarten müsste:



wird sie, im Gegensatz zur Acetessigsäure und allen ihren einfach alkylirten Homologen, von salpetriger Säure gar nicht angegriffen. Die Oximidformel liess auch dies voraussehen. Alle anderen Acetessigsäuren erzeugen durch Abgabe von Kohlensäure die Gruppierung CH_2 , geben also der zweiwerthigen --N--OH -Gruppe Raum zum Eintritte; die Diäthylacetessigsäure aber würde so eine Gruppe $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ bilden, also nur einer einwerthigen NO -Gruppe Platz verschaffen, und die Reaktion bleibt daher überhaupt aus.

4. Die Nitrosoacetone geben beim kurzen Aufkochen mit concentrirter Salzsäure ihren Stickstoffgehalt glatt in Form von salzsaurem Hydroxylamin ab; eine Reaktion, die bei Annahme der Formel

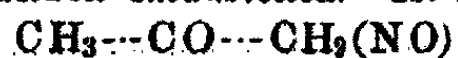


natürlich erscheint, aber zum mindesten schwer verständlich wird, wenn man das Schema $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2(\text{NO})$ gebraucht. — Fügen wir

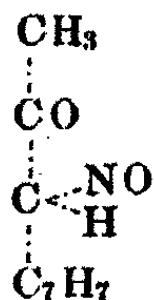
5. noch hinzu, dass die Nitrosoketone die Liebermann'sche Reaktion nicht geben, welche alle, sicher als Nitrosokörper erkannten Substanzen (die Nitrosamine, die Pseudonitrole, die aromatischen Nitrosoderivate) in so ausgezeichneter Weise zeigen, so ist damit das wichtigste, für die Frage in Betracht Kommende gesagt.

Dem eben Zusammengestellten können wir nun heut die definitive, experimentelle Entscheidung der Frage anfügen. Wir haben eine Reaktion aufgefunden, welche die Annahme der NO -Gruppe in den Nitrosoketonen absolut ausschliesst und dieselbe endgiltig als Oximidkörper charakterisirt. Bei Anstellung der Versuche

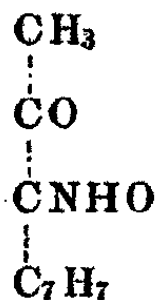
gingen wir von folgender Erwägung aus: Die Nitrosoketone besitzen, wie bekannt, saure Eigenschaften; es lässt sich ein Wasserstoffatom derselben leicht durch Metalle vertreten, und es lag daher nahe, zu versuchen, Aether derselben darzustellen. Ist nun die Formel



die richtige, d. h. enthalten die Nitrosoketone die einwerthige NO-Gruppe, so müssen die Aether des Nitrosoacetons zugleich seine Homologen sein, es muss z. B. der Benzyläther desselben die Formel:



haben, d. h. identisch sein mit dem vom einen von uns¹⁾ aus Benzylacetessigäther erhaltenen Benzylnitrosoacetone, das gemäss seiner Bildungsweise, welche Ansicht man auch über die Constitution der stickstoffhaltigen Gruppe der Nitrosoketone haben möge, unzweifelhaft eine Kette C_{10} , resp. die Formel



hat.

Erweist sich aber der Benzyläther des Nitrosoacetons als von Benzylnitrosoacetone verschieden, so ist die Auffassung des Nitrosoacetons als NO-Verbindung unzulässig, und dasselbe als eine Oximido-Verbindung anzusehen.

Der Versuch hat im letzteren Sinne entschieden. Wird Nitrosoacetone mit einem Atomgewicht in absoluten Alkohol aufgelösten Natriums versetzt und die Flüssigkeit mit Benzylchlorür am Rückflusskühler gekocht, so erfolgt reichliche Abscheidung von Kochsalz. Nach Beendigung der Einwirkung wird der Alkohol abdestillirt, die Flüssigkeit mit Wasser versetzt und mit Aether geschüttelt. Dieser hinterlässt dann eine Krystallmasse, welche einmal aus schwach verdünntem Weingeist umkrystallisirt und abgepresst wird. Man löst sodann die erhaltenen Krystalle in Ligroin, kocht mit wenig Thierkohle, filtrirt, und erhält beim Verdunsten der Lösungsmittel grosse farblose Tafeln von sehr angenehmem Blumengeruch, welche den Benzyläther des Nitrosoacetons darstellen.

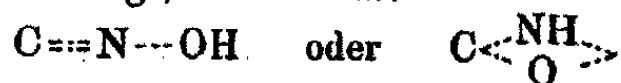
¹⁾ M. Ceresole, diese Berichte XV, 1876.

Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	67.79	67.72 pCt.
H	6.21	6.11 „
N	7.91	8.21 „

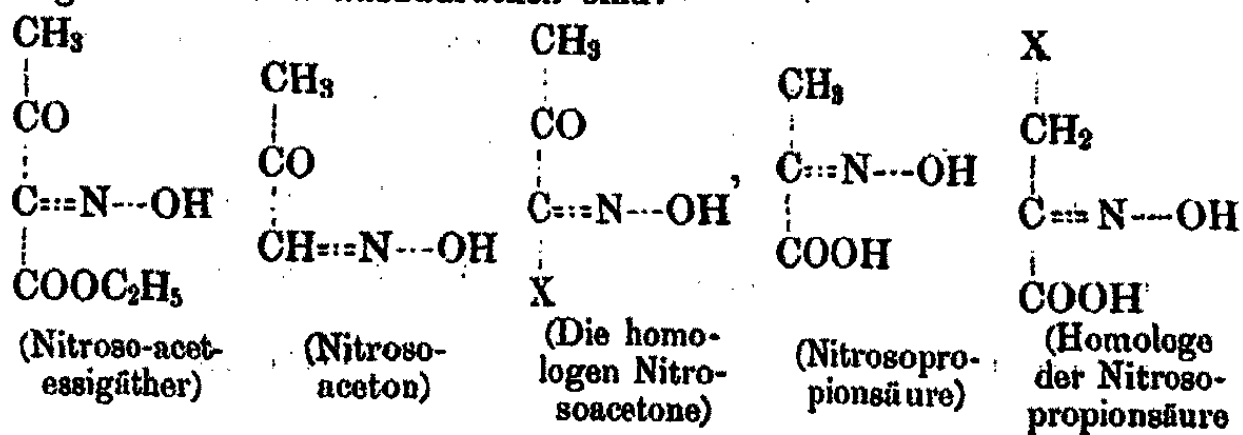
Dieser Körper ist in seinen physikalischen sowie chemischen Eigenschaften von dem isomeren, aus Benzylacetessigester erhaltenen Benzylnitrosoaceton total verschieden. Letzterer schmilzt bei 81°, löst sich nicht in Ligroin, leicht aber und mit gelber Farbe in Alkalien. Einige Krystalle davon, in rauchender Salpetersäure gelöst, geben auf Zusatz von Natronlauge eine blutrothe Färbung. Der Benzyläther des Nitrosoacetons hingegen schmilzt bei 45 bis 46°, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Ligroin, fast gar nicht in Wasser, löst sich selbst beim Erwärmen nicht in Alkalien, und giebt, in rauchender Salpetersäure gelöst, mit Natron keine Rothfärbung. Er lässt sich ohne wesentliche Zersetzung mit Säuren und Alkalien erhitzen und ist, unter unbedeutender Zersetzung, destillirbar.

Somit ist nachgewiesen, dass das Nitrosoaceton keine einwerthige NO-Gruppe, sondern eine zweiwerthige Oximidgruppe enthält, und es bleibt nur noch die Frage, ob diese als



vorhanden ist. Ohne diese Frage schon heute definitiv entscheiden zu wollen, bemerken wir, dass mancherlei Gründe die erstere Annahme wahrscheinlicher machen, dass wir aber eine endgültige Lösung durch Spaltung des oben beschriebenen Benzyläthers mit Säuren zu erlangen hoffen. Je nachdem er dabei Benzylalkohol oder Benzylamin giebt, ist die erstere oder zweite Formel als richtig anzusehen. Die Versuche sind im Gange und bieten nur wegen der schweren Zersetzbarkeit des Aethers eine gewisse Schwierigkeit.

Aus den mitgetheilten Thatsachen folgt, dass die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Acetessigester entstehenden Körper, vorbehaltlich Entscheidung der letztberührten Frage, durch folgende Formeln auszudrücken sind:



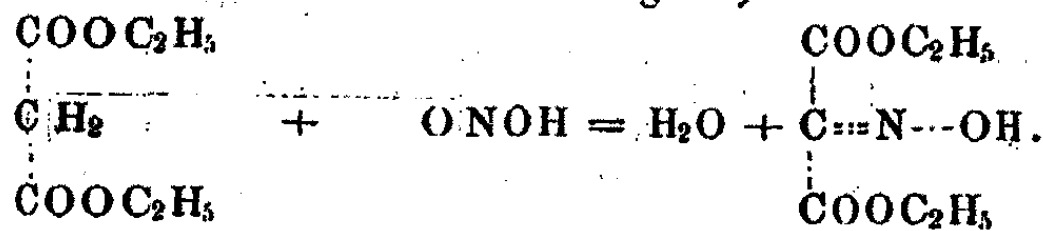
Diese Formulierung veranlasst zunächst, auch die Reduktion der Nitrososäuren in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. Der Umstand, dass die Nitrosopropionsäure, obwohl sie eine Oxi-

midogruppe enthält, durch nasirenden Wasserstoff zu Alanin wird, lehrt, dass das normale Reduktionsprodukt der Oximidogruppe dasselbe ist, wie das der Nitrosogruppe: Amid. Wenn die Nitroso-(oximido-) Ketone keine Amine, sondern Ketine liefern, so ist dies nicht durch die Natur der stickstoffhaltigen Gruppe, sondern durch die gleichzeitige Anwesenheit des Ketoncarbonyls bedingt, welches, unter Pinakonbildung, die Entstehung der Ketine von doppeltem Kohlenstoffgehalt bewirkt.

Weiter ist noch über die Nomenklatur der »Oximid«-haltenden Körper zu sprechen. Die unschön klingenden Namen »Oximidosäuren«, »Oximidoketone« dürften sich eben so wenig einführen, wie man es selbstredend ablehnt, die organischen Säuren stets »Carboxylkohlenwasserstoffe zu nennen. Es scheint geeignet, die fraglichen Körper »Isonitrosoverbindungen« zu nennen, und wir werden uns erlauben, diese Bezeichnung zu gebrauchen. Die bisher sicher bekannten, die Oximidgruppe enthaltenden Körper wären dann zu bezeichnen als: Aldoxime, Acetoxime, Acetoximsäuren, Isonitrosoketone, Isonitrosoacetessigäther, Isonitrososäuren, endlich Nitrolsäuren.

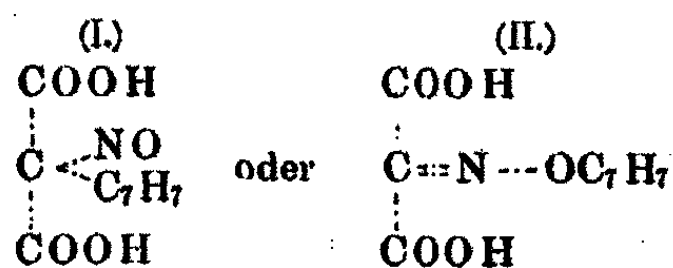
Durch das bisher Ermittelte wird man zu der Ansicht geführt, dass wahrscheinlich die salpetrige Säure nur dann wahre Nitrosokörper erzeugt, wenn sie auf die Gruppe CH wirkt; die Pseudonitrole, die aromatischen NO -Derivate sind wahre Nitrosokörper; dass hingegen, wenn salpetrige Säure auf die Gruppe CH_2 wirkt, stets Isonitrosokörper, bzw. die Gruppe $\text{C}=\text{NOH}$, erzeugt werden. Wir haben dann eine völlige Analogie mit der Wirkung dieser Säure auf NH_2 und NH -Verbindungen. Nur mit den letzteren bildet sie Nitrosoderivate (Nitrosoamine), mit den ersteren aber die den Isonitrosoderivaten analog constituirten Diazokörper.

Wir beabsichtigen, diese Regel, die wir heut nur unter Vorbehalt geben können, ausführlich zu prüfen, und bemerken vorläufig noch, dass es nach derselben möglich erscheint, dass auch die Nitrosomalonsäure, weil aus Malonsäureäther und salpetriger Säure entstehend, eine Isonitrosoverbindung ist¹⁾:

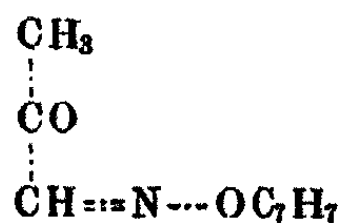


¹⁾ Möglich ist freilich noch, dass eine gleich zusammengesetzte, aber verschiedene »Isonitrosomalonsäure« existirt. Das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesoxalsäure, welches im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen worden ist, wird darüber hoffentlich Auskunft erteilen.

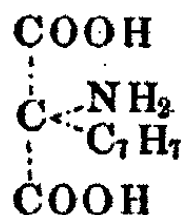
Nun hat aber Conrad im Laufe seiner schönen Arbeiten über Malonsäurederivate auch die Nitrosomalonsäure untersucht, und er glaubt aus seinen Versuchen die entgegengesetzte Ansicht ableiten zu können. Er verwandelte nämlich den Nitrosomalonsäureester in sein Benzylderivat und dies in freie Benzylnitrosomalonsäure, welche die Formel



haben kann. Aus dem Umstande, dass dieser Körper durch Alkalien nicht verseift wird, folgert Conrad die erstere Formel. Dies Argument ist aber nach unseren heut mitgetheilten Versuchen nicht mehr stichhaltig, denn unser Benzyläther des Isonitrosoacetons, der doch bestimmt keine NO-Gruppe enthält, sondern die Formel



hat, wird ebenfalls durch Alkalien nicht verseift. Eine sichere Entscheidung der Frage über die Constitution der Nitrosomalonsäure lässt sich aber durch Behandlung derselben mit nascirenden Wasserstoff geben. Hat sie, wie Conrad annimmt, die Formel I (siehe oben), so muss sie Amidobenzylmalonsäure



geben. Kommt ihr aber die Formel II zu, so kann ihr der Sauerstoff ohne Spaltung des Moleküls nicht entzogen werden, und sie muss mit Wasserstoff entweder gar nicht, oder unter Abspaltung der Benzylgruppe reagiren.

Von diesem Gedankengange geleitet, haben wir uns die Benzylnitrosomalonsäure Conrad's dargestellt und sind damit beschäftigt, die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf dieselbe zu studiren. Auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Benzylmalonsäureester wird untersucht. Wir hoffen, über die Ergebnisse der Versuche bald berichten zu können.

Zürich, December 1882.

557. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber das Chinaldin.

(Eingegangen am 30. November; vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli von Hrn. Doebner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir die Bildungsweise einer dem Chinolin homologen Base von der Zusammensetzung $C_{10}H_9N$ beschrieben, welche durch Einwirkung von Glycol oder Aldehyd auf ein Gemisch von Anilin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure gewonnen wurde und deren Entstehung wir auf die primäre Bildung von Crotonaldehyd zurückführten. Um den Beziehungen dieser Base zum Chinolin und gleichzeitig ihrem Ursprung aus Aldehyd Ausdruck zu geben, haben wir für dieselbe den Namen »Chinaldin« gewählt. Wir erlauben uns heute, der Gesellschaft die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen mitzuthellen, welche die Aufgabe verfolgten, einen klaren Einblick in die Constitution des Chinaldins zu gewinnen.

Die in der ersten Abhandlung aufgestellte empirische Formel des Chinaldins ist durch die Untersuchung seiner Salze und anderer Derivate desselben vollkommen bestätigt worden.

Die Salze des Chinaldins, in welchen es als einsäurige Base fungirt, sind sämmtlich gut krystallisirt. Leicht löslich in Wasser sind das Chlorhydrat, Nitrat, Acetat und Sulfat; schwer löslich sind das pikrinsaure und das chromsaure Salz.

Das pikrinsaure Salz, $C_{10}H_9N + C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in hellgelben Krystallen; es ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol reichlich löslich.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_9N + C_6H_3N_3O_7$		
C	51.61	52.01 pCt.
H	3.22	3.77 »

Das saure chromsaure Salz, $(C_{10}H_9N)_2, Cr_2O_7H_2$, welches in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich ist, krystallisirt, ähnlich dem Chinolinchromat, in zolllangen, gelbrothen Nadeln von besonderer Schönheit.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_9N)_2, Cr_2O_7H_2$		
C	47.54	47.91 pCt.
H	3.96	4.33 »

Chromsäure in wässriger Lösung, sowie Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure wirken auf Chinaldin selbst bei fortgesetztem Kochen nur spurenweise oxydirend ein, so dass die Behandlung mit einer wässrigen Chromsäurelösung ein vortreffliches Mittel zur Tren-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2812.

nung der Base von etwa beigemengtem Anilin in die Hand giebt, welches letztere durch Chromsäure sofort zerstört wird. In eisessigsaurer Lösung wird Chinaldin dagegen von Chromsäure unter starker Wärmeentwicklung energisch angegriffen, indem es grösstentheils eine totale Zersetzung erleidet. Weit gemässiger und glatter erfolgt die Oxydation durch concentrirte Salpetersäure, sowie durch Kaliumpermanganat. Das Studium der unter dem Einfluss dieser beiden Agentien entstehenden Oxydationsprodukte hat Resultate geliefert, welche die Constitution des Chinaldins ausser Zweifel stellen.

Oxydation des Chinaldins mittelst concentrirter Salpetersäure.

Wenn Chinaldin in einen Ueberschuss rauchender Salpetersäure unter Abkühlung eingetragen wird, so entsteht ein Gemisch zweier Mononitroverbindungen, dagegen ist die Wirkung der concentrirten Salpetersäure eine oxydirende, wenn sie durch Wärme unterstützt wird.

20 g Chinaldin wurden mit 200 g concentrirter Salpetersäure (1,4 specifisches Gewicht) so lange gekocht, bis eine Probe mit Ammoniak versetzt einen im Ueberschuss des Ammoniaks löslichen Niederschlag lieferte. Nach vierzigstündigem Kochen, während dessen sich reichlich Kohlensäure entwickelte, wurde die dunkelgelbe Lösung eingedampft, dann in Wasser gegossen. Es schied sich hierbei eine gelbe, spröde, harzartige Masse aus, die von der wässrigen Lösung getrennt wurde. Letzterer entzog Aether eine weitere Menge derselben, welche mit obiger Ausscheidung vereinigt wurde. Die wässrige Lösung hinterliess beim Eindampfen noch eine nicht unerhebliche Menge unveränderten salpetersauren Chinaldins, welches sich der Oxydation entzogen hatte. Die erwähnte gelbe Masse wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung von einer harzartigen Beimengung durch Filtriren getrennt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen Krystallen erhalten. Diese Krystalle erwiesen sich als eine bei 219 bis 220° C. schmelzende Säure, welche der Analyse zufolge die Zusammensetzung $C_{10}H_6N_2O_4$ besitzt.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	
C_{10}	120	55.05	55.31	55.35	—	pCt.
H_6	6	2.75	3.50	3.63	—	»
N_2	28	12.84	—	—	12.67	»
O_4	64	29.36	—	—	—	»
	218	100.00.				

Die Säure ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in farblosen, zwillingsartig verwachsenen Krystallen. Die Säure ist, wie sich aus der Analyse des Silbersalzes ergibt, einbasisch.

Das Silbersalz wird durch Fällen der neutralen, wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat erhalten; es bildet ein farbloses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver. Die Silberbestimmung ergab Werthe, welche der Formel $C_{10}H_5N_2O_4Ag$ entsprechen.

	Berechnet für $C_{10}H_5AgN_2O_4$	Gefunden
Ag	33.23	32.62 pCt.

Der Bildungsprocess einer Säure von der Formel $C_{10}H_5N_2O_4$ aus Chinaldin durch Einwirkung von Salpetersäure findet in der Gleichung seinen Ausdruck:



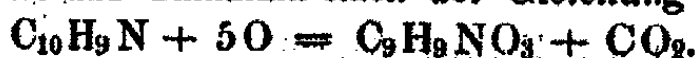
Die Säure ist demnach aus Chinaldin durch Eintritt einer Nitrogruppe entstanden und muss als eine Nitrochinolincarbonsäure, $(NO_2)C_9H_5N(COOH)$, aufgefasst werden. Die Bildung einer Chinolincarbonsäure als Chinaldin, also einer Base von gleichem Kohlenstoffgehalt, ist aber nur durch den Uebergang einer Methylgruppe in eine Carboxylgruppe zu erklären. Die Umwandlung des Chinaldins in eine Nitrochinolincarbonsäure führt demnach zu der Schlussfolgerung, dass das Chinaldin eine Methylgruppe enthält, dass es ein Methylchinolin, $C_9H_5(CH_3)N$, ist. In welcher Stellung diese Methylgruppe im Chinaldinmolekül sich befindet, über diese Frage giebt die Oxydation mit Salpetersäure noch keinen Aufschluss. Diese Frage wird dagegen in entscheidender Weise beantwortet durch das Verhalten des Chinaldins gegenüber der oxydirenden Wirkung des Kaliumpermanganats.

Oxydation des Chinaldins mittelst Kaliumpermanganat.

Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass 6 Theile der Base in 240 Theile Wasser suspendirt und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Flüssigkeit allmählich eine Lösung von 25 Theilen Kaliumpermanganat in 900 Theilen Wasser zugegeben wurde. Die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung wurde auf ein geringes Volumen eingedampft, durch Zusatz von Kupfernitrat ein Kupfersalz gefällt, welches abfiltrirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Als Hauptprodukt der Oxydation ergab sich eine bei 184° schmelzende Säure, deren Analyse die der Formel $C_9H_9NO_3$ entsprechenden Zahlen ergab.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₉	108	60.33	60.18	60.56	— pCt.
H ₉	9	5.03	5.68	5.82	— »
N	14	7.82	—	—	7.98 »
O ₃	48	26.82	—	—	— »
	179	100.00.			

Die Säure ist aus Chinaldin nach der Gleichung entstanden:



Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem, in Alkohol, Benzol und Aether.

Ihr Silbersalz bildet einen krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3\text{Ag}$.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3\text{Ag}$		
Ag	37.76	38.04 pCt.

Die Säure ist mithin einbasisch. Dieselbe erwies sich als identisch mit der Acetylanthranilsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, welche zuerst von Bedson und King¹⁾ aus Orthoacettoluidid, später von Jackson²⁾ aus Methylketol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, sowie aus Anthranilsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhalten wurde. Zum directen Vergleich wurde die Säure sowohl aus Orthoacettoluidid wie aus Anthranilsäure dargestellt und ihre Identität mit der Säure aus Chinaldin mit zweifelloser Sicherheit constatirt. Die genannten Beobachter geben den Schmelzpunkt der Acetantranilsäure bei 179—180° an; nach unseren Beobachtungen zeigte die nach beiden Methoden dargestellte Acetantranilsäure den Schmelzpunkt 185°, in Uebereinstimmung mit der aus Chinaldin gewonnenen Säure.

Ausser Acetantranilsäure wurde als Produkt der Oxydation des Chinaldins mit Kaliumpermanganat in erheblicher Menge Oxalsäure aufgefunden, welche in allen ihren Eigenschaften identificirt wurde; ferner wurde eine bei 145° schmelzende Säure isolirt, welche mit Kalk destillirt Anilin lieferte und sich unzweifelhaft als Anthranilsäure kennzeichnete. Die Entstehung der Oxalsäure und Anthranilsäure ist jedenfalls auf eine theilweise weitere Zerlegung der Acetylanthranilsäure durch das Kaliumpermanganat zurückzuführen.

Das beschriebene Verhalten des Chinaldins gegenüber Salpetersäure und Kaliumpermanganat liefert im Zusammenhang mit den sonstigen Eigenschaften der Base einen hinreichend klaren Einblick in ihre Constitution. Dass das Chinaldin eine tertiäre Base von chinolinartiger Structur ist, ergibt sich u. A. aus seinem Verhalten gegen salpetrige Säure, welche dasselbe in keiner Weise, weder unter Bildung einer Diazoverbindung, noch einer Nitroverbindung, afficirt. Sein Uebergang in eine Nitrochinolincarbonensäure, sowie namentlich in Acetantranilsäure, findet eine ungezwungene Erklärung nur in der

¹⁾ Bedson und King, Journ. chem. soc. 1880, 752.

²⁾ Jackson, diese Berichte XIV, 885.

folgenden, aufgelösten Formel: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \equiv \text{CH} \end{array}$, und zwar folgt

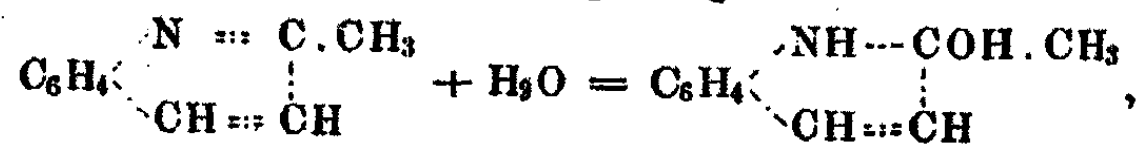
aus der Ueberführung des Chinaldins in Acetorthoamidobenzoësäure, dass der Eingriff des seitlichen Ringes in den Benzolkern in der Orthostellung zum Stickstoffatom stattgefunden hat.

Die durch Oxydation des Chinaldins mittelst Salpetersäure entstehende Nitrochinolincarbonsäure erhält unter dieser Voraussetzung

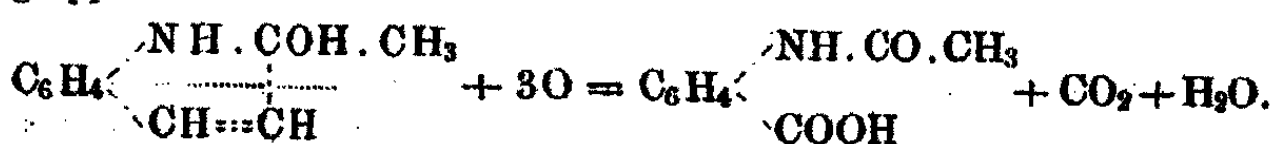
die Formel: $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{N} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH} \equiv \text{CH} \end{array}$. Der Uebergang des

Chinaldins in Acetantranilsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, macht die An-

nahme wahrscheinlich, dass in erster Phase der Einwirkung des Kaliumpermanganats eine Anlagerung eines Moleküls Wasser an Chinaldin im Sinne folgender Gleichung erfolgt:



dass im zweiten Stadium der Einwirkung sodann eine Sprengung der Seitenkette an der durch die Punktirung angedeuteten Stelle, und endlich eine Oxydation der Vinylgruppe, $-\text{CH} \equiv \text{CH}_2$, zur Carboxylgruppe eintritt.



Das Chinaldin erleidet auch unter der Einwirkung einer Reihe anderer Agentien bemerkenswerthe Umwandlungen. Ueber letztere sowie über weitere Resultate auf dem in unserer ersten Abhandlung gekennzeichneten Untersuchungsgebiet werden wir in Bälde berichten.

Referate.

Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

Ueber die Genauigkeit der Messungen am Quecksilberthermometer von J. M. Crafts (*Compt. rend.* 95, 910). Verfasser bespricht die verschiedenen Ursachen, welche die Genauigkeit der Temperaturangaben des Quecksilberthermometers beeinflussen, wie Barometerstand, den capillaren Widerstand der Thermometerröhre, und bezeichnet dieselben als irrelevant gegenüber der Erniedrigung des Nullpunkts bei unmittelbarer Ablesung nach längerem Erhitzen und dem ununterbrochenen Steigen des Nullpunktes nach längerem Erhitzen auf höhere Temperatur. Da jedoch ein solches längeres Erhitzen das Thermometer schützt gegen die Verschiebung der festen Punkte bei minder hohem Erhitzen, so schlägt er vor, die Thermometer vor ihrer Graduirung längere Zeit zu erhitzen, und zwar Laboratoriumsthermometer 7—10 Tage lang im Quecksilberdampf, Thermometer, die zur Beobachtung der Lufttemperatur dienen, 3—4 Tage lang im Wasserdampf u. s. w. Es versteht sich von selbst, dass man die Thermometer dabei gegen die corrodirende Wirkung der Dämpfe durch geeignete Construction der Apparate zu schützen hat, sodass das Glas mit den Dämpfen nicht in Berührung kommen kann.

Pinner.

Ueber die Diffusion alkoholischer Flüssigkeiten durch poröse Körper von H. Gal (*Compt. rend.* 95, 844). Man nimmt allgemein an, dass alkoholische Flüssigkeiten, welche in thierischer Blase aufbewahrt werden, mit der Zeit concentrirter werden. Da jedoch hierbei sowohl die Diffusion der Flüssigkeit durch die Blase als auch die Diffusion der in der Atmosphäre vorhandenen Gase zu berücksichtigen sind, die früheren Forscher jedoch bei ihren Versuchen den jeweiligen Zustand der Atmosphäre nicht berücksichtigt haben, hat Verfasser die Versuche zu verschiedenen Jahreszeiten wiederholt und dabei ganz abweichende Resultate erhalten. Er liess im Juni und Juli 1881 in einem warmen Raume Blasen mit je 1 Liter Alkohol von verschiedener Concentration liegen. Dabei fand eine sehr starke Verdunstung statt; ein 90procentiger Alkohol hatte in 14 Tagen um 30 zugenommen, war aber fast vollständig verdunstet, ein 70procentiger Alkohol hatte regelmässig an Concentration bis zu 94° zugenommen,

ein 50procentiger Alkohol hatte zunächst an Concentration abgenommen und war bis 43° gesunken, hatte diese Stärke 3 Tage behalten, dann aber in 4 Tagen um 9° zugenommen. Eine Reihe anderer Versuche, von Ende October bis December bei meist feuchtem Wetter ausgeführt, zeigte durchgängig eine Abnahme in der Concentration der alkoholischen Flüssigkeiten. So zeigte ein 68procentiger Alkohol nach 37 Tagen eine Abnahme um 43°, war also auf 25° gefallen, während von dem Liter 640 ccm verdunstet waren; ein 48procentiger Alkohol war nach 33 Tagen auf 12° gesunken, während 605 ccm verdunstet waren. Bei feuchter Atmosphäre nimmt demnach die Concentration des in thierischer Blase befindlichen Alkohols regelmässig ab, und es kann daher je nach dem trockenen oder feuchten Zustande der Atmosphäre die Concentration zu- oder abnehmen.

Pinner.

Ueber die Salpetersäurebildung in der Atmosphäre von A. Müntz und E. Aubin (*Compt. rend.* 95, 919). Verfasser haben während eines vierwöchentlichen Aufenthaltes auf dem Pic du Midi (ca. 3000 m) die meteorischen Wässer auf ihren Gehalt an Salpetersäure geprüft und von 13 Fällen nur zweimal ganz geringe Spuren davon (in 10 L weniger als 0.1 mg) gefunden. Sie schliessen daraus, dass, da nach anderweitigen Beobachtungen vom Pic du Midi aus die Region der Gewitterstürme selten die Höhe von 2300 m übersteigt (von 184 vom August 1873 bis August 1882 beobachteten Stürmen hatten nur 23 eine grössere Höhe als 2300 m), die Bildung von Nitraten unter dem Einfluss der Elektrizität unterhalb 3000 m Höhe erfolgen müsse und das entstehende Ammoniumnitrat als feiner Staub, etwa wie der Organismenstaub, in der Atmosphäre schweben müsse, nicht aber gasförmig in der Luft vorhanden sein könne, weil sonst ebenso wie Kohlensäure und Ammoniak in jeder Höhe Nitate vorhanden und von den atmosphärischen Wässern herabgebracht werden müssten.

Pinner.

Ueber die Reduction der Nitate in der Ackerkrume von Dehérain und Maquenne (*Compt. rend.* 95, 854). Verfasser haben früher nachgewiesen, dass die Reduction von Nitraten in der Ackerkrume bei Luftabschluss einer Gährung zuzuschreiben sei. Sie haben nun die entweichenden Gase untersucht, indem sie Gartenerde mit einer Zuckerlösung und etwas Salpeter bei 35° sich selbst überliessen und, als die nach 10 Tagen beginnende Gasentwicklung in vollstem Gange war, die Gase auffingen. Dieselben bestanden aus 80.5 pCt. Kohlensäure, 8.2 pCt. Stickoxydul und 11.3 pCt. Stickstoff. Setzt man nach Beendigung der Gährung zur Erde nochmals Zuckerlösung und Salpeter hinzu, so findet nach kurzer Zeit heftige Gasentwicklung statt und eine Probe zeigte sich jetzt aus 67.3 pCt. Kohlensäure, 31.5 pCt. Wasserstoff und 1.2 pCt. Stickstoff bestehend. Das aus der

Flasche verdrängte Wasser besass einen starken Buttersäuregeruch und zeigte unter dem Mikroskop in grosser Menge das Buttersäureferment (*Bacillus amylobacter*). Eine derartige Reduction der Salpetersäure findet bei jeder Buttersäuregährung, die sich bei Gegenwart von Nitraten vollzieht, statt, nicht aber bei der Milchsäuregährung. Es ist demnach lediglich der bei der Buttersäuregährung auftretende Wasserstoff, welcher die Reduction hervorruft.

Pinner.

Ueber die Zersetzung der Phosphate bei hoher Temperatur von Henry Grandeau (*Compt. rend.* 95, 921). Wie Debray gezeigt hat, entsteht beim Erhitzen von Aluminiumphosphat mit Kaliumsulfat auf sehr hohe Temperaturen krystallisirtes Aluminiumoxyd und Kaliumphosphat, und Derôme hat diese Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure vorgeschlagen. Wie Verfasser jedoch gefunden hat, entsteht beim starken Erhitzen von Aluminiumphosphat mit Kaliumsulfat nicht nur Aluminiumoxyd, sondern auch ein Doppelsalz von Aluminium-Kaliumphosphat. Je höher die Temperatur ist, desto grösser ist freilich die Menge des Aluminiumoxyds, jedoch lässt sich bei einigermaassen beträchtlichen Quantitäten sehr schwer die Hitze so weit steigern, dass nur Aluminiumoxyd entsteht. Verfasser hat dieselben Versuche mit den Phosphaten anderer Metalle wiederholt und gefunden, dass Beryllium, Cer und Didym sich ebenso verhalten, wie Aluminium, dass man also neben den krystallisirten Oxyden die Doppelphosphate erhält, dass die alkalischen Erden und Magnesia keine Oxyde, sondern lediglich die Doppelphosphate liefern, während andererseits Kobalt, Nickel u. s. w. Oxyde und Doppelphosphate geben und dass man endlich bei Anwendung von Chromphosphat und Uranphosphat nur schön krystallisirtes Kaliumchromat und grünlich-gelbe Blättchen von Kaliumuranat erhält.

Pinner.

Ueber die Zersetzung des Cyans von Berthelot (*Compt. rend.* 95, 955). Nach des Verfassers früheren Versuchen (*diese Berichte* XV, 72) wird Cyangas augenblicklich und vollständig (explosiv) in seine Elemente zerlegt, wenn man darin eine kleine Menge Knallquecksilber detoniren lässt. Die Zersetzung findet dagegen langsam statt durch einfaches Erhitzen oder durch elektrische Funken. Sie wird rascher, wenn man die Zahl der Funken und die Spannung der Elektrizität vermehrt. Der elektrische Lichtbogen endlich bewirkt die Zersetzung äusserst rasch. Man hat damit nach des Verfassers Meinung die Bedingungen nahezu erreicht, welche explosive Zersetzung bewirken würden.

Horstmann.

Lithium, Strontium und Borsäure in den Mineralwässern von Contrexeville und von Schinznach von Dieulafait (*Compt. rend.* 95, 999). Verfasser, welcher seit Jahren sich bemüht, auf chemischem Wege nachzuweisen, dass alle Salzablagerungen Rückstände vorweltlicher Meere sind, folglich auch alle Bestandtheile des Meer-

wassers enthalten (er berücksichtigt namentlich Lithium, Strontium und Borsäure), folgert weiter, dass auch in allen Mineralwässern, die bekanntlich aus permischen Schichten, der Trias und aus tertiären Schichten ihren Salzgehalt aufnehmen, sämtliche Salze des Meerwassers nachzuweisen sein müssten. Er hat nur die Wässer von Contrexeville, in welchen Strontian früher vergeblich gesucht wurde, und die Wässer von Schinznach in der Schweiz, welche nach früheren Untersuchungen weder Lithion noch Strontian enthalten sollten, nochmals auf die drei oben erwähnten Substanzen untersucht und alle drei darin (spectralanalytisch) nachgewiesen.

Pinner.

Ueber die bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen von B. Gerdes (*Journ. f. prakt. Ch.* N. F. 26, 257—276). Bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden werden, wie zuerst Drechsel gezeigt hat (*d. Ber.* XII, 2181 und XIII, 2436), die Platinelektroden stark angegriffen und es bilden sich ausser Harnstoff und einem auf heissem Wasser zu Oeltropfen schmelzenden, in Ammoniak löslichen Körper Platinaminsalze. Wird die Zersetzungszelle kalt gehalten, so scheidet sich ein Platinsalz aus, dessen Analyse zu der Formel



führte. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Natronlauge und durch Kohlensäure aus dieser Lösung wieder fällbar. Versetzt man die Natronlösung mit Salzsäure, so scheidet sich das Salz $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$ in Nadeln oder Rhomboëdern aus. Dasselbe vereinigt sich mit Platin- und Goldchlorid zu Doppelsalzen. Fällt man mit Salpetersäure oder Schwefelsäure, so scheiden sich Salze aus, die statt der vier Chloratome 4NO_3 resp. 2SO_4 enthalten. Auch Chromsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure lassen sich in die Verbindung einführen. Die aus der Chloridlösung mittelst Silberoxyd dargestellte freie Base bildet ein weisses Pulver, in welchem sich unter dem Mikroskop hexagonale Täfelchen unterscheiden lassen; sie ist in Wasser schwer löslich, reagirt stark alkalisch und treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen aus. — Wird die Zersetzungszelle nicht abgekühlt, so steigt die Temperatur auf $40-50^\circ$ und erst nach einiger Zeit scheidet sich ein Salz aus, für welches die Formel $\text{Pt}_2\text{N}_7\text{C}_4\text{O}_{14}\text{H}_{27}$ in Anspruch genommen wird. Aus den Mutterlaugen wird durch Eindampfen salpetersaures Platodiammonium, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, erhalten. Unter der Einwirkung der salpetrigen Säure geht letzteres in himmelblau gefärbte Octaëder von salpetrig-salpetersaurem Platindiammoniumoxyd über, welches sich mit Wasser zu sesquisalpetersaurem Salz zerlegt.

Schotten.

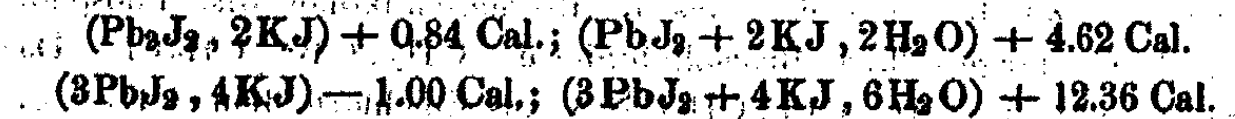
Ueber die Ammonplatindiammonium-Verbindungen von E. Drechsel (*Journ. f. prakt. Ch.* N. F. 26, 277—281). Die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Ammonplatindiammoniumsalze gleichen in ihrer verschiedenen Löslichkeit sehr denen der alkalischen Erden, speciell des Baryts. Chlorid, Nitrat, unterschwefelsaures und ferridcyanwasserstoffsäures Salz sind leicht löslich, schwer löslich dagegen die freie Base, das kohlensaure, schwefelsaure, chromsaure, phosphorsaure und oxalsaure Salz. Die Ammonplatindiammoniumverbindungen stehen demnach zu den Erdalkalien in demselben Verhältniss, wie das Ammon zu den Alkalien. Da die neuen Verbindungen vierwerthig sind, so liefern sie einen neuen Beweis dafür, dass der chemische Charakter eines Elementes oder Radikals nicht von der Werthigkeit abhängt. Diese wie andere Erfahrungen sprechen gegen die Anschauungen, welche dem periodischen System von Mendelejeff zu Grunde liegen. Für die Aufstellung eines natürlichen Systems der Elemente, führt der Verfasser weiter aus, soll vor Allem der chemische Charakter maassgebend sein. Dieser hängt aber nicht von der Werthigkeit, sondern von der Constitution ab. Wenn Va, Rb, Cs und NH_4 und andererseits die alkalischen Erden und die neuen Platinammoniumverbindungen ein ähnliches chemisches Verhalten zeigen, so können wir daraus schliessen, dass den genannten Metallen und Radikalen dieselbe Constitution zuzuschreiben ist. Wie zwei wirklich elementare, von einander substantiell verschiedene Atome in ihrem Verhalten Aehnlichkeit zeigen können, ist nicht zu verstehen. Die wirklich elementaren Substanzen werden daher nicht classificirt oder in ein System gebracht werden können. Ihre nächsten Verbindungen aber, zu denen unsere sogenannten Elemente gehören, werden nach dem nämlichen Princip geordnet werden müssen, wie jetzt die organischen Verbindungen, nach ihrer Constitution.

Schotten.

Ueber ein Hydrat der Molybdänsäure von F. Parmentier (*Compt. rend.* 95, 839). Verfasser hat den gelben Niederschlag, der sich aus einer Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure allmählich bildet, untersucht, ihn frei von Ammoniak und von Salpetersäure und seine Zusammensetzung der Formel $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ entsprechend gefunden.

Pinner.

Untersuchungen über das Jodblei von Berthelot (*Compt. rend.* 95, 952). Die Bildungswärme zweier Doppeljodide des Bleies beträgt nach dem Verfasser:



Horstmann.

Ueber Schwefelkohlenstoff, insbesondere dessen Verhalten zu Kaliumpermanganat von E. Obach (*Journ. f. prakt. Ch. N. F.* 26, 281—307). Weder festes Kaliumpermanganat, noch dessen neutrale oder saure Lösung wirken auf reinen Schwefelkohlenstoff direct, sondern nur auf den durch Zersetzung mit Wasser entstandenen Schwefelwasserstoff. Ebenso wenig wirkt das Kaliumpermanganat auf die in käuflichem Material vorhandenen übelriechenden, senföartigen Körper oder auf freien Schwefel (vergl. *d. Ber.* XIV, 1395). Zur gründlichen Reinigung führt nach vorausgehender Trennung von Wasser und Schmutz durch Filtration folgender Weg zum Ziel: Destillation über gebranntem Kalk unter Hinterlassung einer kleinen Rückstandsmenge: Ausschütteln mit gepulvertem Permanganat, dann mit metallischem Quecksilber und zuletzt mit gepulvertem Quecksilbersulfat; Rectification über Chlorcalcium direct in die trockene Aufbewahrungsflasche, welche vor Licht zu schützen ist. — Metallisches Silber, Quecksilber und Kupfer wirken auf schwefelwasserstoffhaltigen, sonst aber reinen Schwefelkohlenstoff bei Luftzutritt unter Bildung der betreffenden Sulfide; bei Luftabschluss wird nur Kupfer merklich gefärbt. Die Prüfung auf freien Schwefel ist daher bei Luftabschluss, d. h. in ganz gefüllter Flasche vorzunehmen. Schotten.

Organische Chemie.

Ueber den α -Chlorallylalkohol von L. Henry (*Compt. rend.* 95, 849). In derselben Weise wie früher den α -Bromallylalkohol $\text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (*diese Berichte* XIV, 404) hat Verf. jetzt den α -Chlorallylalkohol, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, aus Epichlorhydrin, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (Sdp. 95°) durch Kochen desselben mit verdünnter Pottaschelösung dargestellt. Sobald das Oel sich gelöst hat, destillirt man die Flüssigkeit und trocknet die zuerst übergehenden Antheile mit Pottasche. Der Alkohol ist eine farblose, klare, bei 136° (Bar. 763 mm) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.164 bei 19° , besitzt schwachen Geruch und löst sich ziemlich leicht in Wasser. Sein Acetat, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$, mittelst Chloracetyl bereitet, siedet bei 145° und besitzt erfrischenden Geruch. Sein Bromid, $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBr}$, mittelst Phosphortribromid dargestellt, kocht bei 121° und wird vom Verf. für identisch gehalten mit dem aus α -Bromallylalkohol und Phosphor-trichlorid dargestellten Bromallylchlorid, $\text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Das Sulfocyanat, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{ONS}$, aus Epichlorhydrin, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und Sulfocyanalkalium bereitet, kocht bei 180 — 181° und ist

unmittelbar nach dem Destilliren eine farblose, wie Senföl riechende Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit sich stark bräunt. Mit Ammoniak vereinigt es sich zu einem bei 90° schmelzenden Thiosinamin. Durch Salpeterschwefelsäure wird der Chlorallylalkohol leicht in das Nitrat, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{NO}_3$, übergeführt, eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und darin unlöslich ist. Der Chlorallylalkohol löst sich leicht in Schwefelsäure unter Salzsäureentwicklung und bei der Destillation mit vielem Wasser erhält man ein Destillat, welches die charakteristischen reducirenden Eigenschaften der Lösung des Brenztraubenalkohols, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, besitzt. Mit unterchloriger Säure vereinigt sich der α -Chlorallylalkohol leicht. Der bereits von Van Romburgh in gleicher Reaction dargestellte β -Chlorallylalkohol, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, kocht bei 153° und besitzt sehr stark ätzende Eigenschaften, so dass er auf der Haut grosse und sehr schmerzhaft Blasen hervorruft. Weder α -Chlor-, noch α -Bromallylalkohol greifen die Haut an. Das Acetat des β -Chlorallylalkohols kocht bei $157-158^{\circ}$ (vergl. Martinoff, *diese Berichte* VIII, 1318).

Pinner.

Ueber das Oenocyanin von E. J. Maumené (*Compt. rend.* 95, 924). Der Farbstoff der schwarzen Rosinen und der Rothweine, den Verf. Oenocyanin nennt, ist acht bis zwölf Tage vor völliger Reife der Beeren farblos. Bringt man grüne Weinbeeren, die man von einer eben reifenden Traube abpflückt, in das Vacuum über Schwefelsäure, so trocknen sie in einigen Tagen zu grünen, harten Körnern ein, die aber sobald sie an feuchte Luft kommen, in wenigen Minuten schwarz werden. Hr. Maumené glaubt daher, dass die Farbstoffbildung durch Sauerstoffabsorption und vielleicht durch Hydratation bedingt sei.

Pinner.

Ueber das zweite Anhydrid des Mannits von Ad. Fauconnier (*Compt. rend.* 95, 991). Unterwirft man Mannit im luftleeren Raum der Destillation, so erhält man eine gelbbraune, mit empyreumatischen Stoffen vermischte Flüssigkeit, aus der bei wiederholter Fractionirung im Vacuum (0.03 m Druck) eine bei 176° siedende Verbindung sich isoliren lässt. Diese Verbindung ist das zweite Anhydrid des Mannits $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, erstarrt bei völliger Reinheit zu klinorhombischen, bei 87° schmelzenden Krystallen, siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zersetzung bei 274° , ist sehr löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether und bildet leicht übersättigte Lösungen. Brom, welches erst in der Hitze darauf einwirkt, erzeugt daraus unter Bromwasserstoffentwicklung schwarze theerige Produkte. Essigsäureanhydrid giebt damit ein Diacetat, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, welches eine farblose, dicke, bei $197-198^{\circ}$ im Vacuum (0.028 m Druck) siedende Flüssigkeit darstellt. Phosphoroxychlorid wirkt nicht darauf ein, dagegen erzeugt Phosphorpentachlorid daraus ein Dichlorid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$,

das in hexagonalen, bei 49° schmelzenden Blättchen krystallisirt, mit Wasserdämpfen flüchtig ist, sehr leicht in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und Benzin, nicht in Wasser löslich ist und bei 43 mm Druck bei 148° siedet. Mit Kalilauge und Jodäthyl auf 120° erhitzt liefert die Verbindung $C_6H_{10}O_4$ ein Monäthylderivat, $C_6H_9O_4 \cdot C_2H_5$, als farblose, ziemlich bewegliche, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche und unter dem Druck von 17 mm bei 165° siedende Flüssigkeit.

Pinner.

Ueber das Urorosein, einen neuen Harnfarbstoff von M. Nencki und N. Sieber (*Journ. pr. Chem. N. F.* 26, 333—336). Das Urorosein fand sich in durchschnittlich 10 Fällen von Diabetes, Chlorose, Osteomalacie, Nephritis, typhus abdominalis u. a. Krankheiten, niemals im gesunden Harn. Der Nachweis geschieht auf folgende Weise: 50 bis 100 ccm Harn werden in der Kälte mit 5 bis 10 ccm 25procentiger Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt. Enthält der Harn den Farbstoff, so geht die gelbe Farbe in röthlich bis rosaroth über. Wird der Harn jetzt mit einigen Cubikcentimetern Amylalkohols gelinde geschüttelt, so geht der Farbstoff in die alkoholische Lösung. Das Spectrum zeigt zwischen D und E, näher an D, einen charakteristischen Absorptionsstreifen. Das Maximum der Absorption entspricht einer Wellenlänge von 557 milliontel Millimeter. In dicker Schicht oder sehr concentrirter Lösung lässt der Farbstoff nur Roth und Orange durch. Der Farbstoff scheint im Harn in Form von Aetherschwefelsäure vorhanden zu sein; durch Essigsäure wird er nicht in Freiheit gesetzt. Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff nehmen den Farbstoff aus wässriger Lösung nicht auf. Alkalien entfärben die rothe Lösung. Dasselbe leistet Zinkstaub. An der Luft färbt sich die durch Zinkstaub entfärbte Lösung wieder. Das Urorosein zeigt also bis auf seine Unbeständigkeit — es verschwindet oft in wenigen Stunden aus dem Harn — eine auffallende Aehnlichkeit mit den Anilinfarben, speciell Fuchsin. Es lässt sich auch in concentrirterer Lösung auf folgende Weise gewinnen: 3 Liter Harn werden auf die Hälfte eingedampft, nach dem Erkalten mit Säure versetzt und mit entfetteter Wolle ausgefärbt. Nachdem der Farbstoff durch Natriumacetat auf der Faser fixirt ist, wird die Wolle mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und mit angesäuertem Alkohol extrahirt. — Zum Schluss wird darauf aufmerksam gemacht, dass sich Amylalkohol vorzüglich eignet, dem Harn auch andere Farbstoffe z. B. das Urobilin zu entziehen.

Schotten.

Ueber die Einwirkung des Cyanammoniums auf Glyoxal von N. Ljubawin (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1882 (1), 281). Zur Ausführung der Reaction wurde immer soeben bereitetes Cyanammonium benutzt, zu dessen Gewinnung 4 Theile gelben Blutlaugen-

salzes mit 3 Theilen Salmiak der Sublimation unterworfen wurden. In die Vorlage wurde dann sogleich zu dem sublimirten Cyanammonium allmählich in kleinen Mengen unter Abkühlen und beständigem Schütteln die Lösung des Glyoxals (1 Theil in 2–3 Theilen Wasser) eingetragen und, nachdem 1 Theil Glyoxal auf 2 Theile NH_4CN zugegeben und mit dem Schütteln bis zum Abfall aller entstandenen Krusten fortgefahren worden war, das Ganze noch auf $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden in Eiswasser gestellt. Beim Stehen bildet sich ein Niederschlag feiner Nadeln, der aber beim Ansäuern verschwindet. Nach dem Zufügen eines genügenden Ueberschusses von Schwefelsäure wurde einige Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt und dann die erhaltene fast schwarze, stark nach Blausäure riechende Flüssigkeit sammt dem schwarzen Niederschlage unter Erwärmen mit Baryt übersättigt, filtrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt, wieder filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Der erhaltene braune Rückstand wurde mit Wasser zum Sieden gebracht und mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kupfer behandelt. Die heiss filtrirte Flüssigkeit gab beim Einengen die kurzen blauen Nadeln des Kupfersalzes des Glycocols. Die geringe Abweichung in der Zusammensetzung dieses Salzes von dem der Diamidobernsteinsäure war die Hauptursache des früheren Irrthums (*diese Berichte* XIV, 1713 XV, 1484).

Gefunden	Berechnet	
	für das Glycocolsalz: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	f. d. Diamidobernsteinsäuresalz: $\text{CuC}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
C 20.92	20.87	21.10
H 4.43	4.35	3.51
Cu 27.62	27.63	27.88

Die Ausbeute an Glycocolkuper schwankte zwischen 13.8 und 21.1 Theil aus 100 Theilen Glyoxal. Um nun zu dem freien Glycin zu gelangen, wurde das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff in heisser Lösung behandelt. Die Ausscheidung des Glycocols ging aber dabei, aus unergründeten Ursachen, nicht immer unter denselben Erscheinungen vor sich. Dass aber der erhaltene Körper nicht Diamidobernsteinsäure, sondern wirklich Glycocol war, wurde noch durch Messung der Krystalle und Ueberführung derselben mittelst Einwirken von salpetriger Säure in die Glycocolsäure bewiesen. A priori zu urtheilen wäre bei der beschriebenen Reaktion eher die Entstehung der Diamidobernsteinsäure, als die des Glycocols zu erwarten, da ja beim Einwirken von Cyanammonium auf Acetaldehyd z. B. Alanin entsteht. Als Erklärung könnte man vielleicht annehmen, dass das Glyoxal, während der Reaktion durch Hydratation in Formaldehyd und Ameisensäure zerfällt oder, sollte die Aufnahme von Wasser in anderer Richtung vor sich gehen, zuerst Glycolsäure giebt, welche dann, nach Erlenmeyer, (*diese Berichte* X, 634) mit Schwefelsäure auch in

Formaldehyd und Ameisensäure zerfallen kann. Da nun das Glycocol sich zu dem Formaldehyd ebenso verhält, wie Alanin zu Acetaldehyd, so liesse sich die Entstehung desselben durch die Gleichung:



ausdrücken. Die versuchte Erforschung der die Bildung des Glycocolls begleitenden Nebenprodukte gab keine befriedigenden Resultate.

Jawein.

Einwirkung von Triäthylamin auf das symmetrische Trichlorhydrin und auf die beiden isomeren Dichlorhydrine von E. Reboul (*Compt. rend.* 95, 993). Hr. Reboul hat früher nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Triäthylamin auf secundäre Chloride der Fettreihe, $\text{R} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{R}'$, eine Salzsäureabspaltung stattfindet, während bekanntlich die primären Chloride mit Triäthylamin zu substituirten Ammoniumsalzen sich vereinigen. Um zu ermitteln, ob diese Gesetzmässigkeit sich auch über die Polychloride und Polybromide erstreckt, hat er Triäthylamin (3 Vol.) mit 1 Vol. Trichlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, auf 100° erhitzt und hierbei neben unverändertem Triäthylamin ein Gemenge von α - und von β -Chlorallyltriäthylammoniumchlorid, $\text{CH}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ und $\text{CHCl} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, erhalten. Das Salzgemenge kann leicht durch die Platinsalze in die einzelnen Verbindungen getrennt werden, da das α -Salz lange, feine, orangerothe, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln, das β -Salz gelbe, nicht nadelförmige, in kaltem Wasser leichter lösliche Prismen bildet und das am leichtesten lösliche Platinsalz des Triäthylamins in der Mutterlauge zurückbleibt. Dass bei dieser Reaktion zunächst das Trichlorhydrin in Salzsäure und die beiden Dichlorglycide, $\text{CH}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{CHCl} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, gespalten wird und diese alsdann mit dem noch vorhandenen Triäthylamin sich zum Ammoniumsalz vereinigen, konnte mit Leichtigkeit nachgewiesen werden, wenn ein Ueberschuss von Trichlorhydrin angewendet wurde. Durch Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt wurde alsdann das bei 94 bis 108° siedende Gemenge beider Chloride abgeschieden. Mit Triäthylamin erhitzt, lieferte dieses Gemenge die beiden Ammoniumsalze, die durch Platinchlorid leicht von einander getrennt werden konnten. Andererseits vereinigte sich das α -Dichlorglycid, $\text{CH}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, mit grosser Leichtigkeit mit Triäthylamin zum Ammoniumsalz und lieferte ausschliesslich das erwähnte in orangerothern Nadeln krystallisirende Platinsalz, keine Spur des gelben Salzes.

Pinner.

Directe Gährung des Stärkemehls. Mechanismus dieser Umwandlung von V. Marcano (*Compt. rend.* 95, 856). Verf. hatte früher mitgetheilt, dass man Stärkemehl, ohne es in Kleister überzuführen, in alkoholische Gährung versetzen könne und macht jetzt darauf aufmerksam, dass diese Thatsache schon den südamerikanischen

Indianern bekannt gewesen ist, welche aus Mais einen Wein unter dem Namen Chicha bereitet haben, indem sie Mais 4–6 Stunden in Wasser aufweichten, die Masse zum Kochen erhitzen und zum Vergähren hinstellten. Die Gährung wird durch eine besondere Mikrobie bereitet, die an den Maisstengeln sich befindet. Ohne dass der Mais zu keimen braucht, bildet sich hierbei, wie besondere Versuche dargethan haben, ein diastatischer Körper, der das Stärkemehl in Zucker und Dextrin verwandelt und durch den Lebensprozess des Vibrions entstanden sein muss. Setzt man nämlich die Mikrobie in eine Mischung von Stärkemehl und Albuminlösung, so entwickeln sich die Organismen vortrefflich, und wenn man nach einigen Stunden die Organismen durch Chloroform tödtet, so erhält man eine Flüssigkeit, deren diastatische Kraft gutem Malzextrakt gleichkommt. Wie Mais verhalten sich alle Stärkemehlarten, welche Verfasser bis jetzt untersucht hat; als feines Pulver mit Wasser angerührt und bei 40–45° sich selbst überlassen, erleiden sie bald durch die ganze Masse die alkoholische Gährung. Es entwickeln sich hierbei Organismen, die denen aus dem Mais zu entsprechen scheinen. Die Mikrobie des Mais kann man benutzen, um Kumys herzustellen. Man braucht nur lauwarne Milch mit entsprechend viel Milchzucker zu versetzen, nachdem man nachher eine mehr oder minder starke alkoholische Flüssigkeit haben will, die Vibrionen hineinzusäen, um eine stürmische Gährung hervorzurufen, die 8–10 Tage dauert und eine alkoholreiche, angenehm schmeckende Flüssigkeit liefert. Plüner.

Erstarrungsprodukt verschiedener Gemische von Naphtalin und Stearinsäure von H. Courtonne (*Compt. rend.* 95, 922). Da ein Gemisch von Fettsäuren, ebenso von Kalium- und Natriumcarbonat, Kalium- und Natriumacetat u. s. w. niedriger schmilzt als der Berechnung entspricht und bei gewissem Mengenverhältniss niedriger als der leichter schmelzbare Bestandtheil, hat Verfasser versucht, ob auch ein Gemisch von einander sehr unähnlichen Verbindungen sich in gleicher Weise verhält und dazu ein Gemenge von Stearinsäure und Naphtalin gewählt. Bei dem Verhältniss von 40 Theilen Naphtalin und 100 Theilen Stearinsäure (nahezu äquivalenten Mengen) erstarrt das Gemisch bei 47° und der Erstarrungspunkt steigt, sobald die eine oder die andere Substanz in grösserer Quantität genommen wird. Plüner.

Physiologische Chemie.

Ueber den Einfluss der Nahrungszufuhr auf Stoff- und Kraftwechsel von H. v. Hoesslin (*Virohow's Archiv* 89, 333—363). Verfasser berechnet für die Respirationsversuche von Pettenkofer und Voit den gefundenen Stoffwechselwerthen entsprechenden Kraftwechsel, auf Grund der von Danilewsky (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, No. 27) für die einzelnen Nahrungsstoffe gefundenen Verbrennungswärmen; demnach würde der Stoffwechsel eines gesunden, ruhenden Menschen äquivalent sein 2400—2800 Calorien. Durch eingehende Erörterungen sucht Verfasser zu erweisen, »dass eine gewisse Menge von stickstoffhaltiger Substanz und von Salzen zur Erhaltung des Körperzustandes nothwendig ist, dass sich im übrigen aber die Nährstoffe nach ihrer Verbrennungswärme vertreten; ferner, dass der Gesamtverbrauch cet. par. von der Masse des Organbestandes respektive des lebenden Protoplasmas abhängt und dass ein Wechsel in der Menge der zugeführten Spannkraften erst bei längerer Dauer eine wesentliche Aenderung in der Menge des Organeiwisses (lebende Protoplasma) hervorbringt, so dass das Minus oder Plus zwischen Zufuhr und Verbrauch grösstentheils am Körperfett ausgeglichen wird«.

Hortel.

Ueber die Reduktion der Sulfate durch lebende Organismen von A. Etard und L. Olivier (*Compt. rend.* 95, 846). Bei der namentlich in schwefelhaltigen Wässern vegetirenden *Beggiatoa* beobachtet man unter dem Mikroskop im Protoplasma dunkle Körner, die in Aether, Chloroform und namentlich in Schwefelkohlenstoff löslich sind und welche als freier Schwefel betrachtet werden. Lässt man die Alge in sulfatfreien Flüssigkeiten vegetiren, so verliert sie diese Körper und erlangt dieselben wieder, wenn man sie in gypsreichen Wässern wachsen lässt. Von anderen Algen, welche die Verfasser untersucht haben, zeigte die *Oscillaria*, wenn sie in den Schwefelwässern von Eaux-Bonnes vegetirte, keine dunklen Körner im Protoplasma, wenn sie in einem Gemisch von schwefel- und sulfathaltigem Wasser lebte, geringe Mengen von Schwefelkörnern, reichliche Menge, wenn sie in schwach selenhaltigem Wasser vegetirte. Die *Ulothrix*, welche in den heissen Quellen von Nérès sich befindet, zeigt in grosser Menge Schwefelkörner. Lässt man sie in diesem Wasser, welches den Schwefel nur als Natriumsulfat enthält, in verschlossenen Gefässen stehen, so entweicht beim Oeffnen der Gefässe Schwefelwasserstoff. Schliesst man die Alge mit Gypswasser ein, so stirbt sie meist, wenn sie aber sich erhält, so entwickelt das Wasser nach einiger Zeit reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Verfasser schliessen daraus, dass die erwähnten Algen wie die *Beggiatoa* Sulfate aufzunehmen und Schwefelwasserstoff zu entwickeln fähig sind.

Pinner.

Ueber die Ursache der Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffsuperoxyd durch Fibrin; hemmender Einfluss der Blausäure auf die Activität des Fibrins von A. Béchamp (*Compt. rend.* 95, 925). Bekanntlich zersetzt reines Fibrin Wasserstoffsuperoxyd und lässt sofort daraus Sauerstoff sich entwickeln, ebenso verflüssigt es Stärkekleister und erzeugt lösliche Stärke. Diese Eigenschaften dankt das Fibrin, wie Verfasser früher gezeigt hat, den in ihm vorhandenen Bacterien. Verfasser hat nun untersucht, ob bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds das Fibrin selbst keine Veränderung erleide, wie Thenard angenommen hatte. Er brachte deshalb Fibrin wiederholt mit Wasserstoffsuperoxyd zusammen. Zuerst war die Sauerstoffentwicklung sehr lebhaft, bei erneutem Zusatze von H_2O_2 (stets 60 ccm) war die Entwicklung langsamer, und beim dritten Zusatz war keine Gasentwicklung mehr bemerkbar. 30 g Fibrin hatten auf diese Weise ca. 1600 ccm Sauerstoff entwickelt. Die Lösung hinterliess nach Entfernung des Fibrins beim Verdunsten einen Rückstand, in welchem 0.16 g organische Substanz vorhanden war. Daraus schliesst Verfasser, dass bei dieser Reaktion ein kleiner Theil des Fibrins tiefgreifende Zersetzung erleide. Ein solches in seiner Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd erschöpftes Fibrin ist jedoch nicht mehr im Stande, Stärkekleister zu verflüssigen. — Dann hat Verfasser die Angabe von Liebig, dass durch Blausäure die Fähigkeit des Fibrins, das H_2O_2 zu zersetzen, aufgehoben werde, bestätigt gefunden, jedoch nur in der Weise, dass beim Vorhandensein einer genügenden Menge von Wasserstoffsuperoxyd die Sauerstoffentwicklung nach einiger Zeit wieder beginnt. Er erklärt die Wirkung der Blausäure deshalb in der Weise, dass zunächst die Blausäure durch Wasserstoffsuperoxyd langsam oxydirt wird und erst nach deren völligen Zerstörung das Fibrin zur Wirksamkeit kommt. Ein mit Blausäure behandeltes Fibrin äussert nach gutem Auswaschen seine volle lösende Kraft auf Stärkekleister.

Pinner.

Globulinbestimmungen in Ascitesflüssigkeiten von F. A. Hoffmann (*Arch. f. exper. Pathol.* 16, 133—142). Ueber das Verhältniss zwischen Serumalbumin und Globulin im eiweissführenden Harn von F. A. Hoffmann (*Virchow's Archiv* 89, 271 bis 290). Berichtigung betreffend das Globulin im Eiweiss-harn von Julius Lehmann (*l. c.* 90, 212). In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Transsudate bei Bauchwassersucht (*Virchow's Archiv* 78, 1879) bestimmte Verfasser in 30 Fällen die Summe der Albuminsubstanzen (S) nach Schmidt und Puls mittelst Alkohol-fällung und den Globulingehalt nach Méhu, Drivon und Hammersten mittelst Magnesiumsulfatfällung; die Differenz wurde als Serumalbumin berechnet. Der Quotient, Serumalbumin, dividirt durch Globulin, wird als Q bezeichnet. S schwankte zwischen

4.61 und 0.16 pCt., Q zwischen 2.46 und 0.62 (0.14?) pCt. S und Q variiren unabhängig von einander, Q innerhalb engerer Grenzen. Der Werth von Q im Ascites hängt nicht von der Art der Krankheit ab, steht aber in naher Beziehung zu dem Werthe von Q im Blutserum, von welchem derselbe selten um mehr als 0.5 abweicht. Bei Gesunden fand hier Hammersten $S = 8.05 - 7.02$ pCt., Hoffmann 7.76 und 7.36 pCt., ersterer $Q = 1.966 - 1.019$, letzterer = 1.85 und 2.54. Bestimmungen im Blutserum von Kranken lieferten $S = 2.96$ bis 8.51 pCt., $Q = 0.74 - 1.78$, im Ascites derselben Personen fand sich $Q = 0.82 - 2.14$. Der Eiweisquotient im Blutserum sinkt bei Kranken, in schweren Fällen unter 1.0; Estelle (*Revue mensuelle* 1880) fand bei zwei Nephritikern $Q = 0.562$ und 0.492. — In einem Pleura transsudat fand Hoffmann einmal den gleichen Quotienten wie im Ascites desselben Patienten, nämlich 1.63; nach Hammarsten war im Mittel von 14 Fällen von Hydroceleflüssigkeit $Q = 2.824$.

Der Globulinhalt des Eiweissharns wurde von Julius Lehmann (*Virchow's Archiv* 86, 1566) nachgewiesen, von Senator zuerst quantitativ verfolgt. Hoffmann untersuchte den 24stündigen Harn nach obigen Methoden. I. Bei einfachen Nierenentzündungen — die einzelnen Formen derselben machten sich am Harn nicht bemerkbar — wurde gefunden $S = 0.007 - 2.27$ pCt.; $Q = 0.61 - 13.0$. Es tritt also hier, wie bei künstlichen Filtrationsversuchen (vergl. Gottwaldt *diese Berichte* XIII, 2238) verhältnissmässig mehr Albumin als Globulin über. Besserung des Krankheitszustandes drückte sich hier stets in einer Erhöhung des Eiweisquotienten aus. II. In Fällen, wo die Albuminurie als reiner Stauungseffekt auftrat, ergab sich $S = 0.019 - 0.886$ pCt.; $Q = 0.35 - 1.74$. Q war also klein, ähnlich wie in Blutserum und Ascitesflüssigkeit. III. In complicirten Fällen war $S = 0.024 - 2.271$, $Q = 1.36 - 6.06$, einmal $= \infty$, in einem Falle von Carcinoma ventriculi, wo neben 0.024 pCt. Albumin kein Globulin gefunden wurde. Dagegen war Albumin, welches nach Estelle und Hammersten im Eiweissharn ebenfalls fehlen kann, in den von Hoffmann untersuchten Harnen stets zugegen.

Hortel.

Ueber die Umwandlung thierischen Blutes in festen und geruchlosen Dünger durch ein neues Eisenoxydsulfat von P. Marguerite Delacharlouny (*Compt. rend.* 95, 841). Verfasser schlägt vor, um das in den Schlächtereien abfallende Blut mit geringen Kosten in ein zum Düngen geeignetes Produkt zu verwandeln, auf je ein Liter Blut 45 ccm der Lösung eines von ihm für diesen Zweck sehr geeignet gefundenen sauren Eisenoxydsulfats, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 + 11H_2O$, dessen Darstellung keine Schwierigkeit bietet, das leicht krystallisirt und in Wasser in der Kälte etwas langsam, schnell in der Hitze löslich ist, zu versetzen, das zu einer festen und elastischen

Masse gerinnende Blut mehrere Tage zum Abtropfen hinzustellen, wobei fast die Hälfte des Wassers entfernt wird und den jetzt erhaltenen leicht zerreiblichen Kuchen in hydraulischen Pressen weiter zu entwässern. Die Presskuchen, welche sich an der Luft nicht verändern, sind alsdann ein vortreffliches Düngemittel.

Pinner.

Ueber das Vorkommen von Nitriten im menschlichen Speichel von R. H. Musgrave. Von 12 gesunden Personen wurde der Speichel mittelst der Reaktion von Griess untersucht und in 1 Mill. Theile 0.4—2.0 Theile Stickstoff in der Form von Nitriten gefunden. Die Ergebnisse schwankten für die einzelne Person an verschiedenen Tagen. Nach Einnahme einer Mahlzeit erschien der Nitritgehalt des Speichels erhöht.

Schertel.

Ueber das Secret und die Secretion der menschlichen Thränendrüse von H. Margaard (*Virchow's Archiv* 89, 258 bis 271). Bei einem Patient der Freiburger Augenklinik zeigte die Thränenflüssigkeit stets ziemlich stark alkalische Reaktion. Die Secretion wurde beschleunigt durch verschiedene auf die Conjunctiva des Auges oder die Nasenschleimhaut wirkende chemische Reize, durch Wirkung von Licht auf die Retina, sowie verschiedene andere, besonders psychische Einflüsse, scheinbar auch durch elektrische Reizung des Halsympathicus; sie wurde verlangsamt durch Atropin. Die Absonderungsgrösse war sehr variabel. Das Secret enthielt Eiweiss und Chloride, keine Phosphate. Direkte Veraschung ergab Wasser 98.12 pCt., organische Bestandtheile 1.4638, anorganische 0.416 pCt.

Herter.

Experimentelle Beiträge zur Frage der Ernährung fiebernder Kranker von H. von Hösslin (*Virchow's Archiv* 89, 85—132, 303—332). Aus v. Ziemssen's Klinik. Nach Besprechung der einschlägigen Literatur, welche sich auch auf das Verhalten der Verdauungssäfte im Fieber erstreckt, theilt Verfasser seine Versuche mit, welche meist an Typhuskranken angestellt wurden. Die Untersuchungen bestehen hauptsächlich in Analysen der Faeces bei Hunger — Fleischbrühe 1000—1500 g und Wein 300—500 g täglich — sowie bei Ernährung mit verschiedenen Nahrungsmitteln, welche theils allein, theils gemischt genossen wurden. Im Hungerzustand fand sich bei stärkerer Diarrhoe eine Zunahme sämtlicher Kothbestandtheile, besonders der löslichen Salze und des Stickstoffs; der Werth des letzteren blieb aber unter dem für Gesunde bei N-freier Nahrung, ebenso der Werth des ausgeschiedenen Fettes unter dem für Gesunde bei nahezu fettfreier Nahrung gefundenen. — Gekochter Schinken wurde besser ausgenutzt als roher. Die Gesamtmenge der Faeces war mehr von der Stärke der Diarrhoe als von der Nahrungszufuhr

abhängig; sie enthielten stets nur wenig verdauliche Albuminstoffe und noch weniger Kohlehydrate. Im Aetherextrakt bestimmte Verfasser die Menge des Neutralfettes, welches sehr hohen Schmelzpunkt zeigte, die der freien Fettsäuren und der unverseifbaren Bestandtheile. Häufig wurde auch der Gehalt der Faeces an Seifen festgestellt, welcher bei kalkreicher Nahrung sehr erheblich war. Bei mässigem Fieber ($38-40.5^{\circ}\text{C.}$) und mässiger Diarrhoe war im Ganzen die Ausnutzung der Nahrung gegenüber der Norm (Rubner, *Zeitschr. f. Biol.* 15, 115) nicht wesentlich verringert. Da nun die Höhe des Fiebers durch die Nahrungsaufnahme nur um durchschnittlich 0.24°C. gesteigert wurde (durch reichliche Flüssigkeitszufuhr um 0.4°) so hält Verfasser, entgegen einer weitverbreiteten Anschauung eine kräftige Ernährung Fiebernder (auch mit Eiweiss) für in den meisten Fällen geboten. Durch den Mastdarm kann nach v. Hoesslin nicht mehr als $\frac{1}{4}$ der nöthigen Nahrung zugeführt werden. — Im Anschluss an Beobachtungen von Buchholz und Pasteur ist Verfasser geneigt, im Fieber ein Heilmittel der Natur zu sehen, welches durch erhöhte Temperatur die Krankheit erregenden Organismen tödtet. S. 122 und 125 finden sich die Resultate obiger Untersuchungen tabellarisch zusammengestellt. S. 127 eine Auseinandersetzung über die Bedeutung des Magens für die Verdauung.

Herter.

Chemische Studien über die Zuckerrübe von H. Leplay (*Compt. rend.* 95, 851). Ueber den Einfluss der Basen Kalk und Kali in den verschiedenen Theilen der Zuckerrübe auf die Anhäufung des Zuckers in derselben zieht Verfasser aus vorhandenen Analysen folgende Schlüsse. Bei Beurtheilung dieses Einflusses darf man nicht die einzelnen Theile der Pflanze, also der Rübe, der Stengel und der Blätter für sich allein in Betracht ziehen, sondern die Gesamtpflanze und alsdann ergibt sich, dass in der ersten Periode des Wachstums, im Juni und Juli, auf je 100 Th. Zucker zehn Mal so viel Basen in Verbindung mit organischen Säuren in der Pflanze enthalten sind als in der zweiten Periode, im Oktober, folglich entwickelt die Pflanze in ihrer ersten Wachstumsperiode hauptsächlich organische Säuren, in ihrer zweiten hauptsächlich Zucker. Ferner zeigt die Pflanze, wenn sich die Wurzel (Rübe) an Gewicht und Volumen sehr stark entwickeln kann, beträchtliche Abnahme an Zucker und Zunahme an Basen, sobald die Pflanze im Thonboden wächst, dagegen behält trotz starker Entwicklung die im Kalkboden wachsende Pflanze ihren normalen Zuckergehalt. Berücksichtigt man ferner die Gesamtheit der in unlöslicher Form in der Pflanze abgelagerten, organischen Kalk- und Kalisalze, so findet man, dass der Zuckergehalt um so grösser wird, je grösser die Menge solcher Kalksalze ist. Bei den im Thonboden wachsenden Rüben ist der Reichthum an Zucker nur dann

ebenso gross wie bei den im Kalkboden gedeihenden, wenn ihr Gehalt an unlöslichen, organischen Kalksalzen ebenso gross ist, wie in letzterem Falle. Nun aber verringert sich der Gehalt an unlöslichen Kalksalzen sehr stark bei den im Thonboden angebauten Rüben, sobald die Rüben sehr schwer und voluminös werden, weniger stark ist dies der Fall bei im Kalkboden wachsenden Rüben. Hierbei ist immer der Gehalt an Salzen in der gesamten Pflanze zu berücksichtigen. Da nun sowohl die Erschöpfung des Bodens um so grösser wird, als auch der Zuckergehalt der Rüben um so mehr abnimmt, je mehr sich die einzelnen Rübenindividuen entwickeln können, so erklärt sich die bekannte Thatsache, dass die Zuckerausbeute pro Hektare Rübenland grösser wird, wenn man die Rüben möglichst dicht pflanzt, damit die einzelnen Individuen nicht allzu üppig sich entwickeln können.

Pinner.

Analytische Chemie.

Ueber Sauer's Methode der Bestimmung von Schwefel und einige Abänderungen derselben von W. G. Mixer (*Chem. News* 46, 217). Siehe diese Berichte XIV, 1008.

»Pyrological Notes« von Lieutenant-Colonel W. A. Ross (*Chem. News* 46, 179 und 200). Verfasser sucht die Analyse mittels Löthrohres unter dem nicht gerade passend gewählten Namen »Pyrologie« zum Range einer besonderen Wissenschaft zu erheben und beschreibt als neues Löthrohrreagens eine Mischung von Borsäure und Phosphorsäure.

Schertel.

Mittheilungen aus Arbeiten der Studirenden des chemischen Laboratoriums der Universität von Virginia, veröffentlicht von J. W. Mallet (*Chem. News* 46, 215).

(91.) Untersuchungen von Gold-Silber- u. s. w. Legirungen, welche in Begleitung von gediegenem Platin in Columbia, Südamerika, gefunden worden sind, von W. H. Seamon. Ausser den bereits bekannten natürlichen Gold-Silberlegirungen wurden auch kupferhaltige gefunden. Eine solche bestand aus rauhen, flachen, metallglänzenden Körnern von grünlich gelber Farbe und dem specifischen Gewicht = 15.4; dieselbe enthielt: 84.38 pCt. Gold, 13.26 pCt. Silber, 1.85 pCt. Kupfer; eine andere, von gleicher Farbe und ein beinahe kegelförmiges Korn bildend, zeigte die Zusammensetzung: 80.12 pCt. Gold, 15.84 pCt. Kupfer, 2.27 pCt. Silber; das specifische Gewicht betrug 15.64.

Schertel.

Untersuchungen über die Calcination des pulverförmigen Alaunsteins behufs Darstellung von Alaun und Aluminiumsulfat von P. Guyot (*Compt. rend.* 95, 1001). Verfasser hat Versuche darüber angestellt, bei welcher Calcinationstemperatur die beste Ausbeute an Alaun u. s. w. der Alaunstein von Tolfa liefert. Der Alaunstein besass folgende Zusammensetzung: $K_2SO_4 = 14.00$ pCt., $Al_2(SO_4)_3 = 33.11$ pCt., $Al_2O_3 = 18.58$ pCt., $H_2O = 11.90$ pCt., $Fe_2O_3 = 0.80$ pCt., kieseliger Rückstand = 21.61 pCt. Beim Rösten verliert der Alaunstein zunächst das Hydratwasser und wird dadurch in Säuren löslich, während das darin enthaltene basische Aluminiumsulfat und der Alaun höherer Temperatur bedarf, um wasserlöslich zu werden. Bei noch höherer Temperatur wird das Aluminiumoxyd auch in Säuren unlöslich. Man erhält demnach bei zu niedrig gehaltener Temperatur sämtliches freie Aluminiumhydrat als durch Säuren angreifbare Masse, bei zu hoher Temperatur Verlust durch das Unlöslichwerden des natürlichen Alauns, und es handelt sich darum, zu erfahren, bei welcher Temperatur unter Berücksichtigung der Calcinationskosten der geringste Verlust statthaf. Es wurden deshalb je 645 kg calcinirt. (Vergl. folgende Tabelle auf S. 3098.)

Volumetrische Bestimmung der Carbonate der alkalischen Erden im Wasser von Aug. Houzeau (*Compt. rend.* 95, 1064). Unter dem allgemeinen Titel: »Ueber die Reform einiger chemischer Prozesse, die in agriculturchemischen und meteorologisch-chemischen Laboratorien zur Anwendung kommen«, theilt Verfasser mit, wie man bei Abwesenheit von Alkalicarbonaten die Bicarbonate von Kalk und Magnesia neben einander volumetrisch im Wasser bestimmen könne. Man setzt, wenn das Wasser kein Calciumsulfat enthält, zu 100 ccm 1 ccm Cochenillelösung und fügt so lange von einer titrirten Oxalsäurelösung ($4 \text{ ccm} = 10 \text{ mg CO}_2$ oder $28 \text{ mg H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$) hinzu, bis die Flüssigkeit bleibend gelb geworden ist, filtrirt den Niederschlag ab und titrirt denselben mit Chamäleonlösung ($1 \text{ ccm} = 1.6 \text{ mg KMnO}_4$). Die Menge der verbrauchten Chamäleonlösung giebt die Menge des Kalks an, die Quantität der verbrauchten Oxalsäurelösung die Menge von Kalk- und Magnesiabicarbonat zusammen, die Differenz beider die Menge der Magnesia. Schneller noch, aber weniger genau kann man zu demselben Ziele gelangen, wenn man zunächst so lange die Oxalsäurelösung hinzufügt, als noch ein Niederschlag erfolgt (durch wiederholtes Filtriren und weiteren Zusatz zu erkennen), und dann so viel, bis die Flüssigkeit bleibend gelb gefärbt ist. Enthält jedoch das Wasser auch Gyps, so setzt sich derselbe mit dem Magnesiasalz um, er muss deshalb entfernt werden, was durch Zusatz einer genügenden Menge von mit Kohlensäure gesättigtem Alkohol geschehen kann. Nur der Gyps, nicht die Bicarbonate werden dadurch gefällt. Pinner.

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Die Temperatur betrug	100°	800°	700°	600°
Dauer der Calcination	1 Std. 45 Min.	3 Std.	3 Std.	5 Std. 15 Min.
Verbrauchte Kohlen auf 10 Tonnen Mineral berechnet	2125 kg	2155 kg	1648 kg	2212 kg
Verlust bei der Calcination	16.96 pCt.	19.06 pCt.	16.82 pCt.	16.87 pCt.
Resultate:				
Lösliches Kaliumsulfat	12.00 pCt.	15.00 pCt.	8.50 pCt.	7.64 pCt.
SO ₃ , als lösliches Aluminiumsulfat	11.62 »	11.10 »	7.92 »	8.00 »
Al ₂ O ₃ , auf lösliches K ₂ SO ₄ berechnet	7.04 »	8.85 »	4.99 »	4.49 »
Al ₂ O ₃ , Mehrgehalt, in Säuren löslich	23.00 »	24.00 »	20.16 »	23.00 »
Unlösliches K ₂ SO ₄	4.28 »	1.80 »	7.02 »	7.56 »
Unlösliches Aluminiumsulfat	8.30 »	3.52 »	14.99 »	14.84 »
Ueberschüssiges Al ₂ O ₃ , unlöslich in Säuren	—	—	3.60 »	—
Fe ₂ O ₃	1.00 »	1.00 »	1.00 »	1.00 »
Kieseliger Rückstand	32.76 «	34.73 »	31.82 »	33.47 »
	100.00 pCt.	100.00 pCt.	100.00 pCt.	100.00 pCt.

Darnach liefert No. 2 die beste Ausbeute.

Pinner.



Zusammensetzung des die Naphta begleitenden und aus Schlammvulkanen ausströmenden Wassers von A. Potiltzin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1), 300). Die im Kaukasus aus Bohrlöchern und Brunnen gewonnene und von selbst ausströmende Naphta ist fast immer von einer mehr oder weniger reichlichen Menge von Wasser begleitet, die an manchen Stellen sogar 50—90 pCt. der ausgepumpten Naphta erreicht. Die Analyse von zwei Proben solchen Wassers, die gerade entgegengesetzten Stellen des Naphtadistrikts entnommen waren — und zwar einer Bohröffnung bei Kudako auf der Halbinsel Taman und dem Schlammvulkan Daschkezan unweit der Halbinsel Aljata am westlichen Ufer des Kaspischen Meeres — ergab folgende Resultate:

	Bestandtheile des Wassers von:	
	Kudako pCt.	Daschkezan pCt.
Natriumchlorid	1.212	2.026
Natriumbromid	0.012	0.0087
Natriumjodid	0.0098	0.0118
Kohlensaures Natrium	0.486	0.079
Kohlensaures Calcium	0.004	0.027
Kohlensaures Magnesium	0.0993	0.069
Kieselerde	0.016	—
Fester Rückstand (direkt bestimmt) .	1.953	2.150

Im festen Rückstande sind auch die Salze der organischen Säuren mit einbegriffen, die allem Anscheine nach ausschliesslich Fettsäuren sind. Das die Naphta begleitende Wasser zeichnet sich also durch die vollkommene Abwesenheit von schwefelsauren Salzen aus. Was den Gehalt an Jod anbetrifft, so ist das Wasser daran reicher, als alle anderen bekannten jodhaltigen Mineralwasser, wie Teplitz, Heilbronn. Abgesehen davon, dass solch ein Wasser die Aufmerksamkeit der Mediziner auf sich lenken muss, könnte es noch als eine Quelle zur Jodgewinnung benutzt werden.

Jawein.

Analyse eines Naphta-Koks von A. Lidow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, 323). Bei der Bereitung von Gas aus Naphta bleibt in den Retorten immer ein sehr fester, glänzender Kok von grauer Farbe zurück, dessen Menge von 60 Pud Naphta nicht $1\frac{1}{2}$ Pud übersteigt. Das spezifische Gewicht des Koks ist 1.829. Die Analyse ergab: C = 94.27 pCt., H = 0.65 pCt. und Asche = 4.52 pCt. Letz-

tere enthielt: Eisenoxyd = 76.71 pCt., Kalk = 5.48 pCt. und Unlösliches = 16.07 pCt. Der Naphta-Kok ist also reiner, dichter und schwerer brennbar als Steinkohlen-Kok. Er könnte daher mit Vortheil zur Anfertigung von Elektroden bei der elektrischen Beleuchtung dienen.

Jawein.

Neue Lager eines Mineraldüngers von P. Grigorjew (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, 310). Verfasser untersuchte vier verschiedenen Stellen des Rjasnschen Gouvernements entnommene Proben grünen Sandsteins und Sandes der sogenannten Ancella-Schicht, die sich zwischen der Kreide- und Juraformation vorfindet und die an vielen Orten Russlands anzutreffen ist. Als Resultat der Analysen stellte sich heraus, dass die von den Geologen als Sandstein bezeichnete Schicht Glaukonit-Phosphorit ist und der grüne Sand richtiger als Glaukonitsand bezeichnet werden könnte.

Bestandtheile des dichten grünen Sandsteins und des grünen Sandes (a).

	I.	II.	III.	IV.	IIa.	IIIa.	IVa.
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	47.33	50.41	18.51	47.13	19.70	14.25	18.51
CaCO_3	6.95	7.82	32.48	10.57	2.68	3.43	5.20
MgCO_3	—	—	—	—	—	—	1.26
CaSO_4	0.14	0.05	0.05	0.05	0.02	0.08	0.07
$\text{Fe}_4\text{H}_8\text{O}_6$	8.81	4.29	3.92	4.73	—	0.35	2.07
FeS	1.54	1.56	1.07	1.92	0.98	1.04	1.16
Glaukonit.	19.18	24.47	24.96	20.72	42.23	40.12	41.25
Andere Silikate u. Quarz	14.55	10.55	19.12	14.10	33.08	40.06	28.65
	98.00	99.15	100.10	99.20	98.64	99.33	98.17

Der Glaukonit-Phosphorit von Rjasan muss als ein höchst werthvolles Düngemittel betrachtet werden, da er so zu sagen eine glückliche Kombination von phosphorsaurem Calcium (bis zu 50 pCt.) mit einem leicht zersetzbaren, fast 8 pCt. Kali enthaltenden Silikat darstellt. Im Mittel aus den vier untersuchten Proben enthält derselbe 18.6 pCt. Phosphorsäure, ausserdem lässt er sich leicht pulvern.

Jawein.

Zur Kenntniss der Elementarzusammensetzung der Reisstärke und der quantitativen Bestimmung derselben von F. Salomon (*Journ. pr. Chem.* 26, 324—333). Bei der Verzuckerung der Reisstärke nach Sachsse's Methode und der Bestimmung des Zuckers

nach Allilins' Vorschrift wurden statt der geforderten 111.1 pCt. Traubenzucker nur 106.8 pCt. für gereinigte und 107.17 pCt. für ungereinigte Stärke gefunden. Dagegen führte die Bestimmung des specifischen Gewichts des Verzuckerungsproduktes, 1.0425, und des optischen Verhaltens, $\alpha_j = 58.76$, zu dem Werth 111.12 pCt. Es scheint also, dass Reisstärke und Kartoffelstärke identisch sind, dass aber die erstere bei ihrer technischen Gewinnung zu einem minimalen Theil derart verändert wird, dass eine vollständige Umwandlung in Zucker nicht mehr erzielt werden kann, dass aber wohl noch die sämtlichen Stoffe durch Kochen mit verdünnter Säure in Lösung gebracht werden. Die Zusammensetzung der ungereinigten und der durch successives Behandeln mit sehr verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether gereinigten, lufttrocknen Stärke war die folgende:

	ungereinigte	gereinigte
Reine Stärke	82.840	82.246 pCt.
Asche	0.607	0.035
Unlöslicher Rückstand	0.703	0.100
Wasser	15.850	17.619

Schotten.

558. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Carey, Gaskell und Hurter in Widnes. Reinigung von Soda-lösungen. (Engl. P. 5310 vom 5. December 1881.) Um das Natriumferrocyanid in der Sodalauge und zumal der rothen Lauge zu zerstören, wird die Flüssigkeit einer hohen Temperatur ausgesetzt. Dies geschieht, indem dieselbe durch Kessel oder Schlangentröhen getrieben wird, welche bis auf der Zersetzungstemperatur 195° erhitzt werden. Um das Sieden zu verhindern, wird die Flüssigkeit unter einem Druck von 250—350 Pfund auf den Quadratzoll gehalten. Man muss Vorsorge treffen, dass keine festen Stoffe in die Schlangentröhen treten, und dass Kieselsäure und Thonerde vorher entfernt werden. Die Lösungen sollen nicht zu concentrirt sein, etwa 40° Twaddle haben, denn bei 195° ist die Löslichkeit von Soda geringer als bei 105° . Das Eisen des Ferrocyanids findet sich fein suspendirt als Sulfid und Oxyd.

H. W. Deacon und Holbrook Gaskell in Widnes. Reinigung von Sodalösungen. (Engl. P. 5312 vom 5. December 1881.) Nachdem die Alkalilösung durch Behandlung mit Kohlensäure von Thonerde und Kieselsäure gereinigt ist, wird dieselbe in einem Kessel

oder in Röhren unter Druck erhitzt, bis das darin enthaltene Ferrocyanid zersetzt ist. Das Eisen scheidet sich dabei in Form von Sulfid oder Oxyd in ausserordentlich fein vertheiltem Zustand ab und setzt sich nur sehr langsam ab. Diese Wirkung schreiben die Erfinder der in der Lösung befindlichen überschüssigen Kohlensäure zu. Um diese zu beseitigen, wird nun der Lösung kaustisches Alkali oder Kalkhydrat zugesetzt. Der kohlensaure Kalk muss erst abfiltrirt werden. Die schwach kaustische Sodalösung kommt dann in den Kessel zur Zersetzung des Ferrocyanids. Die Abscheidung des Eisensulfids und Oxyds wird durch rasches Abkühlen der Lösung und Agitiren derselben mittelst eines Luftstroms wesentlich befördert.

J. G. Williams in London. Zersetzung von Kochsalz. (Engl. P. 5406 vom 10. December 1881.) Die sehr undeutlich abgefasste Beschreibung des Patentes, welches nur provisorischen Schutz erlangt hat, läuft darauf hinaus, dass Wasser- und Kochsalzdämpfe über fein vertheilte Kieselsäure geleitet werden.

Romuald Ziomeczynski in Sudenburg. Verfahren und Apparate zur Herstellung von Aetzstrontian und Aetzbaryt aus den schwefelsauren Salzen. (D. P. 20275 vom 21. Februar 1882.) Die Sulfate werden durch Glühen mit kohlenstoffreichen Materialien reducirt. Die noch glühenden Sulfide werden alsdann der Einwirkung eines Stromes von stark überhitztem Wasserdampf ausgesetzt. Dies geschieht in einem von aussen durch Gasfeuerung geheizten Schachtofen, in welchen durch Röhren und Düsen der Wasserdampf in zwei Horizonten eingeführt wird. Die Temperatur ist so hoch, dass die unter Entweichung von Schwefelwasserstoff sich bildenden alkalischen Erden zu einer dickflüssigen Masse geschmolzen werden, welche von dem geneigten, von aussen beheizten untern Boden abgezogen wird.

G. Ellinor in Sheffield. Feinen und Frischen von Eisen. (D. P. 19328 vom 10. März 1882.) Der in die Frischapparate einzu blasende Wind wird zunächst durch drei mit Petroleum gefüllte Gefässe getrieben. Ferner öffnen sich in die Windleitung zwei abschliessbare Gefässe, von denen eines die Hydrate oder Carbonate, das andere die Niträte von Calcium und Magnesium enthält.

Ferd. Friedrichs in Stützerbach, Thüringen. Herstellung plastischer Kohle zum Gebrauch als Kohlenbügel in elektrischen Glühlichtlampen. (D. P. 19858 vom 22. Februar 1882.) Die plastische Kohle wird hergestellt durch Vermischung von Steinkohlentheer mit rauchender Schwefelsäure, darauf folgende Neutralisirung der Masse durch Ammoniak und Zusatz von geglühtem Kienruss und Graphit.

J. Berger Spence und Jos. Devignes in London. Reinigung von Steinkohlengas. (Engl. P. 1278 vom 2. December 1882.) Das aus den Retorten kommende Gas soll von Ammoniak befreit werden, ohne dass ein Scrubber angewendet wird. Natürliche Thonerdephosphate werden mit Schwefelsäure erhitzt. Das Gemisch von Thonerdesulfat, Phosphorsäure und Schwefelsäure wird mit Kalk oder Magnesit neutralisirt. Mit der getrockneten und zerkleinerten Masse wird ein gewöhnlicher Reinigungsapparat beschickt. Nachdem das Gas hier sein Ammoniak abgegeben hat, kommt es in die Eisenoxyd enthaltenden Reiniger. Die mit Ammoniak gesättigte Thonerdeverbindung kann als Dünger benutzt oder auf Alaun verarbeitet werden.

Th. Oppler in Doos bei Nürnberg. Absorption von gas- und dampfförmigen Säuren und Briquettes. (D. P. 19591 vom 3. Februar 1882.) Die Briquettes werden aus Absorptionsmitteln (Alkalien, alkalischen Erden, Metalloxyden, Salzen) und porösen Stoffen, wie Holzkohle, Thierkohle, Coks, Braunkohle, Torf, Sägespähen, mit Hilfe von Leim, Gummi, Stärke, Wasserglas oder anderen Klebemitteln geformt.

Farnham Maxwell Lyte in London. Absorption der schwefligen Säure aus Rauchgasen. (Engl. P. 1416 vom 10. December 1881.) Die im Englischen Patent 3443/1881 angegebenen Hydrate von Magnesium oder Aluminium ersetzt der Erfinder durch Zinkhydroxyd oder Eisenhydroxyd. Die Oxyde werden auf durchlöchernte Böden in Kammern gebracht. Die eintretenden Rauchgase werden durch Wasser auf 100° abgekühlt. Aus den entstandenen Sulfaten wird durch Erhitzen die schweflige Säure ausgetrieben. Zur Reduktion der entstandenen Sulfate wird den Oxyden Kohle beigegeben. Weniger vorthellhaft, als die erwähnten Hydroxyde, sind die des Kupfers, Nickels u. s. w.

F. Armandy in St. Fons bei Venissieux, Rhône. Destillation von Glycerin. (Engl. P. 5348 vom 7. December 1881.) Es wird ein Vacuumapparat beschrieben, welcher gestattet, das Glycerin in möglichst kurzer Zeit und bei möglichst niedriger Temperatur zu destilliren, so dass keine Zersetzung derselben eintreten kann.

R. Eisenman in Berlin. Spiritus-Reinigungsverfahren. (D. P. 20144 vom 22. April 1882.) Das zur Entfäuselung von Spiritus verwendete Eisen in zerkleinertem Zustande (vergl. Bd. XIV, S. 1225) soll in den Filtern selbst einer Reinigung unterworfen werden. Dasselbe wird mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium behandelt. Sobald sich diese entfärbt hat, wird mit reinem Wasser nachgewaschen. Diese Behandlung soll immer vorgenommen werden, wenn die Wirkung des porösen Eisens auf den Rohspiritus nachlässt und die Bildung übelriechender Stoffe sich zeigt.

Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung des Croceïn-Scharlach, des Croceïn-Gelb, sowie anderer rother und gelber Farbstoffe aus einer neuen Monosulfosäure des Betanaphtols. (D. P. 20397 vom 18. Januar 1882. Zusatz zu No. 18027 vom 18. März 1882, vergl. Bd. XIV, S. 1351.) Anstatt der nach dem Haupt-Patente benutzten englischen Schwefelsäure von 66° B. kann auch ein Gemisch von dieser mit einigen Procenten Schwefelsäureanhydrid oder Schwefelsäuremonochlorhydrin zur Sulfurirung des Naphtols angewendet werden.

Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung brauner Farbstoffe, Amido-naphtalintetrazobenzolsulfosäuren. (D. P. 20000 vom 21. März 1882.) Diazoazobenzolsulfosäuren werden mit α - oder β -Naphtylamin combinirt. Als Beispiel wird angegeben: 50 kg amidoazobenzolsulfosaures (am besten disulfosaures) Natron werden in 1000 L Wasser gelöst und durch Zusatz von 50 kg Salzsäure und 10 kg salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die entstandene Diazoazobenzolsulfosäure giesst man nach längerem Stehen in eine Lösung von 21 kg Naphtylamin (α - oder β -) und 50 kg Salzsäure in 1000 L Wasser ein. Der sich sofort niederschlagende braune Farbstoff wird auf Filtern gesammelt, in das Ammoniak- oder Natronsalz übergeführt und getrocknet.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung eines rothen Farbstoffes aus Alpha-diazonaphtalinmonosulfosäure und der Alphamonosulfosäure des Betanaphtols, welche nach dem im Patent.No. 18027 (vergl. Bd. XIV, S. 1351) geschützten Verfahren gewonnen ist. (D. P. 20402 v. 30. März 1882.) Das Verfahren ist folgendes: 22.3 kg Alphanaphtylaminmonosulfosäure werden in 500 L Wasser und 25 kg Salzsäure fein suspendirt und durch allmäligen Zusatz von 7 kg Natriumnitrit in die Alphadiazonaphtalinmonosulfosäure übergeführt. Nach mehrstündigem Stehen lässt man die Flüssigkeit in eine bis zum Schluss schwach alkalisch zu haltende Lösung von 50 kg alphamonosulfosaurem (aus Spiritus krystallisirtem) Natronsalz des Betanaphtols in 200 L Wasser einlaufen. Es bildet sich sofort eine tiefrothe Farblösung, aus welcher durch Salz der Farbstoff gefällt wird; derselbe wird durch wiederholtes Umlösen und Aussalzen gereinigt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle und Seide ächt scharlachroth.

Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a./M. Darstellung blauer und violetter Farbstoffe. (3. Zusatzpatent zum D. P. No. 15915; vergl. Bd. XIV, S. 2714; Bd. XV, S. 2279 u. 2645; D. P. 20850 vom 31. Mai 1882.) Das α -Bibromnaphtol (Schmelzpunkt 111°) kann wie die Bromüre der Fettkörper zu Condensationen

Veranlassung geben. Erwärmt man dasselbe auf dem Wasserbade mit einer wässrigen Lösung von Dimethylparaphenylendiamin, indem man die Flüssigkeit durch Sodazusatz stets alkalisch erhält, so bildet sich ein blauer Niederschlag von Indophenol. Die filtrirte Flüssigkeit ist eine alkalische Lösung von Leukoindophenol, aus der durch Oxydation noch mehr Indophenol gefällt werden kann.

Das nach den früheren Methoden dargestellte Indophenol enthält stets geringe Mengen des von Meldola beschriebenen durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf α -Naphthol in essigsaurer Lösung entstehenden violetten Farbstoffes. Dieser kann mit einprocentiger Schwefelsäure vollständig ausgewaschen werden. Das reine Indophenol ist in Wasser nicht, in Alkohol mit blauer Farbe löslich.

Die Erfinder haben eine grosse Anzahl von Phenolen und Oxyphenolen mit Diaminen combinirt und beanspruchen besonders die durch Einwirkung von α -Bibronnaphthol auf die verschiedenen Paradiamine entstehenden Indophenole.

August Wernicke in Halle a. S. Gewinnung von krystallisirbarem Zucker aus Rohzucker, Zuckersäften, Syrup und Melasse. (D. P. 20595 vom 15. April 1882.) Das Verfahren stützt sich auf die Eigenschaft der concentrirten Essigsäure, alle in dem Rohzucker u. s. w. enthaltenen Nichtzuckerstoffe zu lösen, während der krystallisirbare Zucker in derselben vollständig unlöslich ist. Der Rohzucker wird zunächst getrocknet und nach Abkühlung auf eine Temperatur von unter 70° C. alsdann in einem geschlossenen und mit Rührwerk versehenen Apparat mit etwa 50 bis 70 pCt. seines Gewichtes concentrirter, etwa 90procentiger, Essigsäure gemischt. Nach der Abkühlung nach 36 bis 48 Stunden ist fast aller Zucker in reinem Zustand auskrystallisirt, während die Mutterlauge die sämmtlichen Nichtzuckerstoffe (und fast nur diese) in Lösung hält. Der Zucker wird nun abcentrifugirt. Zur Entfernung der Mutterlauge wäscht man den Zucker auf der Centrifuge mit etwas reiner Essigsäure aus und trocknet denselben nun in einem durch Dampf auf circa 106 bis 110° C. erhitzten und mit Rührwerk versehenen, geschlossenen, eisernen Cylinder. Die entweichende Essigsäure wird gewonnen. Man kann den Zucker auch durch Decken mittelst Zuckerlösung von der Mutterlauge befreien. Melasse oder Syrup wird soweit als möglich, d. i. auf 45 bis 50° B. eingedampft und dann bei 70° mit concentrirter Essigsäure (98—100procentiger) versetzt. Aus der Mutterlauge wird die Essigsäure durch Destillation wiedergewonnen, und das Destillat wird durch Natriumbisulfat oder Chlorcalcium von Wasser befreit, oder es wird das Calciumsalz dargestellt und dieses mit Schwefelsäure zersetzt. Der nach der Destillation verbleibende Rückstand kann als Dünger benutzt oder auf Methylamin, Potasche u. s. w. verarbeitet werden.

Justus Wolff in Mannheim. Verwendung des Rückstandes der Reinigung des Baumwollensamenöls zur Darstellung von plastischen, lederähnlichen und elastischen Massen. (D. P. 20483 vom 17. Februar 1882.) Der trockene pulverförmige Rückstand des Baumwollensamenöls wird mit Fetten, Oelen, Paraffin, Ceresin, Wachs, Harzen oder dgl., ferner mit Graphitpulver, Zinnober, Russ oder dgl. innig vermennt, und dann wird den Gemengen Schwefelpulver oder Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Durch Erhitzen dieser Massen auf 80° bis 150° C. erhält man eine mehr oder weniger harte, plastische Masse.

Forstreuther in Oschersleben. Neuerungen an Verdampfapparaten. (D. P. 18863 vom 27. September 1881.) Damit beim gleichzeitigen Einführen von direktem Dampf und Retourdampf in die Verdampfapparate der letztere in Folge der Spannung des ersteren nicht zurückgestaut werde, lässt man jenen durch eine Düse in den Eingangsstutzen des Retour- oder Brüdendampfs, welcher den Dampf auf die ganze Länge der Heizröhren zuführt, eintreten, so dass der Retourdampf von dem direkten Dampf mitgerissen wird.

Johanna Josephi in Schwerin. Verfahren zur Darstellung von Handschuh- und anderem Leder. (D. P. 20250 vom 8. November 1881.) Leichte Thierfelle werden durch Kalk enthaart, abgespült und 24 bis 48 Stunden in Kalkwasser gelegt. Die Felle werden gereinigt, gewalkt und abgespült. Sie kommen dann in Benzin (Naphta, Petroleumäther), werden darauf gepresst und getrocknet. Die nunmehr gegerbten Leder werden durch Schmieren, Abstossen, Kruspeln, Nürben u. s. w. zugerichtet.

Adolf Wolpert in Kaiserslautern. Taschenapparat zur Messung der Kohlensäure der Zimmerluft. (D. P. 20446 vom 23. Mai 1882.) Dieser Apparat besteht aus einem bis zu einer bestimmten Höhe mit Kalkwasser gefüllten Cylindergefäss, auf dessen Boden ein Visirzeichen angebracht ist, und aus einer mittelst eines Kautschukschlauchs mit einer Gummispritze verbundenen Luftführungsröhre, welche eine bestimmte Menge Luft fasst und an einem Ende bis auf eine kleine runde Oeffnung zugeschmolzen ist. Welchen Kohlensäuregehalt irgend eine Luft hat, ergibt sich aus der Anzahl der Spritzenfüllungen, welche durch das Kalkwasser gedrückt werden müssen, um das Zeichen am Boden bei vertikaler Visirung zum Verschwinden zu bringen.

General-Versammlung vom 20. December 1882.

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

Der Vorsitzende begrüsst die in grosser Anzahl zur Ordnung der geschäftlichen Angelegenheiten der Deutschen chemischen Gesellschaft erschienenen ordentlichen Mitglieder und theilt alsbald die von dem Secretariate vorgelegte Statistik mit.

Die Gesellschaft zählte am

	22. December 1880	17. December 1881	20. December 1882
Ehrenmitglieder	14	13	16
Ordentliche Mitglieder	1944	2093	2248
Ausserordentliche Mitglieder	307	278	263
	2265	2384	2527

Aus diesen Zahlen gehe hervor, dass die Gesellschaft auch in diesem Jahre wieder erheblich zugenommen, und zwar betrage der Zuwachs 143 Mitglieder gegen 119 im Vorjahre.

Auch die Zahl der Originalmittheilungen, welche sich im Jahre 1881 nach dem Bericht über die General-Versammlung des genannten Jahres im Vergleich mit dem Vorjahre etwas vermindert hatte, sei wieder um ein Erhebliches gestiegen:

	1880	1881	1882
Mittheilungen	563	513	558

Ebenso sei die Seitenzahl des Jahrganges 1882 beträchtlich grösser als diejenige des vorjährigen:

	1880	1881	1882
Seitenzahl der Jahrgänge	2473	2866	3126 ¹⁾

Setze man eine gleiche wissenschaftliche Thätigkeit in den beiden letzten Jahren voraus, so müsse eine Vermehrung der Originalmittheilungen die Zahl der Referate vermindern. Eine solche Ver-

¹⁾ In dieser Zahl ist der die Nekrologe und das Register umfassende Theil des Bandes nicht mit einbegriffen.

minderung sei denn auch wirklich eingetreten, indessen könnten bei solchen Vergleichen erhebliche Differenzen nicht befremden.

Zahl der Referate	1880	1881	1882
Allgemeine u. physikalische Chemie	—	113	211
Anorganische Chemie	143	197	97
Organische Chemie	209	429	346
Physiologische Chemie	104	158	154
Analytische Chemie	188	292	278
	644	1189	1086

Der Vorsitzende verliest alsdann eine Zuschrift des Hrn. Redacteurs der Berichte an das Secretariat, welche von der diesjährigen Thätigkeit der Publications-Commission Rechenschaft giebt.

An den

Herrn Schriftführer der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

In dem Zeitraum vom 1. Januar bis 15. December 1882 wurden der Publications-Commission 56 Aufsätze durch die Redaction zur Beurtheilung vorgelegt. Von diesen wurden 19 zur unveränderten Aufnahme in den »Berichten« bestimmt, 18 mit dem Ersuchen um Veränderung und 19 als nicht zur Aufnahme geeignet den Verfassern wieder zugestellt. 10 Arbeiten, bei welchen nur eine Veränderung gewünscht war, sind von den Verfassern der Redaction nicht wieder zugesendet worden.

Der Redacteur der »Berichte«:
Wichelhaus.

Nach den bis zum 20. December bei dem Secretariat eingelaufenen Meldungen hat die Gesellschaft im laufenden Jahre den Verlust folgender Mitglieder zu beklagen:

1. Geh. Med.-Rath F. Wöhler, Göttingen.
2. E. Buckney, London.
3. Dr. Conr. Clemm, Thonberg.
4. Dr. Ludwig Feder, München.
5. Edward G. Geoghegan, Dublin.
6. C. H. Mosebach, Leipzig.
7. Prof. A. Popoff, Warschau.
8. Dr. F. Riese, Frankfurt a. M.
9. Dr. Ludwig Roesch, München.
10. F. Rübel, Elberfeld.
11. Dr. Franz Wilkens, Porz a. R.

Die Versammelten erheben sich, um das Andenken der Dahingeschiedenen zu ehren.

Der Vorsitzende weist darauf hin, wie erwünscht es dem Vorstande sei, Notizen über das Leben und die Thätigkeit der Verstorbenen für Mittheilung am Schlusse des Jahrgangs 1883 zu erhalten.

Wie seit einer Reihe von Jahren in der General-Versammlung macht der Vorsitzende auch in der heutigen Mittheilung über den Stand des Liebig-Denkmal in München.

In einer Nachschrift ¹⁾ zu dem Protocolle der letztjährigen Generalversammlung sei den Mitgliedern bereits Kunde von dem schweren Schlage gegeben worden, welcher dieses von der Gesellschaft mit solcher Liebe geförderte Unternehmen betroffen habe. Nur wenige Tage nach der letztjährigen Versammlung ist Prof. Michael Wagnmüller, der Schöpfer des nahezu vollendeten Liebig-Denkmal, vom Tode ereilt worden. Der Gedanke, dass es dem edlen Künstler versagt war, das schönste seiner Werke in der Vollendung zu schauen, müsse Jeden mit dem Gefühle der tiefsten Wehmuth erfüllen und Keinen mehr als die Mitglieder der Executiv-Commission, die Jahre lang Zeuge ausdauernder Hingebung gewesen seien, welche der Verstorbene dieser Arbeit unablässig gewidmet hat. Dieses Gefühl habe sie aber nicht hindern dürfen, alsbald nach Kräften Sorge zu tragen, dass das Denkmal im Geiste des Künstlers vollendet werde. Zu dem Ende habe er in seiner Eigenschaft als Vorsitzender der Executiv-Commission in den ersten Tagen des Januars folgende Zuschrift an die Mitglieder der Commission gerichtet:

Hochgeehrter Herr College!

Die Anlage bedarf keines Commentars. Durch den beklagenswerthen Tod Prof. Wagnmüller's ist die Executiv-Commission für das Liebig-Denkmal in eine schwierige Lage versetzt, der sich möglichst schnell zu entziehen dringend geboten erscheint. Ein erster Schritt hierzu würde die Erlangung eines Gutachtens sein, wie es in dem beiliegenden Schreiben an die Akademie der bildenden Künste in München angedeutet ist. Dieses Schreiben ist begreiflich nur ein Entwurf und ich bitte Sie, irgend welche Veränderungen, die Ihnen nöthig scheinen, am Rande zu vermerken. Für den Augenblick aber handelt es sich zunächst darum festzustellen, ob Sie mit dem Vorgehen, welches mir nach reiflicher Ueberlegung und nach Berathung mit dem Hrn. Bürgermeister Dr. v. Erhardt in München als unserer Aufgabe entsprechend erscheint, einverstanden sind.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2853.

Ich bitte, den anliegenden Entwurf bei den HHrn. Mitgliedern der Executiv-Commission gefälligst circuliren und schliesslich an mich zurückgelangen lassen zu wollen.

Mit collegialischem Grusse

ergebenst der Ihrige
A. W. Hofmann.

An die Mitglieder der Executiv-Commission:
die HHrn. v. Fehling, Stuttgart. Kekulé, Bonn.
Scheibler, Berlin. Volhard, Erlangen. Will, Giessen.

Die Executiv-Commission für die Errichtung von Liebig-Denkmalern in München und Giessen an das Directorium der Kgl. Akademie der bildenden Künste in München.

Durch den nicht genug zu beklagenden Tod des Bildhauers Professor Wagnmüller sieht sich die Executiv-Commission für die Errichtung der Liebig-Denkmal in München und Giessen in die Lage versetzt, den Rath der Kgl. Akademie der bildenden Künste einholen zu müssen. Dem Vernehmen nach ist das Marmordenkmal für München, dessen Ausführung Wagnmüller übernommen hatte, seiner Vollendung nahe. Die Marmor-Statue und eines der beiden für den Sockel bestimmten Reliefs bedürfen nur noch einer letzten Bearbeitung von kunstgeübter Hand. Für das zweite Relief existirt eine noch von dem verewigten Künstler herrührende Skizze. Auch die Arbeiten an dem Sockel sollen schon ziemlich weit gediehen sein.

Es handelt sich jetzt für die Executiv-Commission darum, Vereinbarungen zu treffen, welche die baldige Vollendung des Werkes im Geiste seines Schöpfers — soweit dies möglich ist — verbürgen. Die Commission glaubt dieses Ziel am sichersten zu erreichen, wenn sie mit der Fertigstellung des Denkmals einen Künstler betraut, welcher, ein langjähriger Schüler und Freund des Verstorbenen, die Auffassungen des verewigten Meisters genau kennt, auch schon während der letzten Lebenszeit desselben den Arbeiten für das Denkmal näher getreten ist. Als ein solcher wird uns von der verschiedensten Seite der Bildhauer Herr Rümann in München bezeichnet. Derselbe soll dem Vernehmen nach von Wagnmüller selber, als Todesahnungen ihn beschlichen, für diese Aufgabe bezeichnet worden sein. Auch dürfen wir annehmen, dass eine Vereinbarung mit dem langjährigen Freunde des Verstorbenen den Hinterbliebenen am erspriesslichsten sein werde, deren Interessen dem Executiv-Comité natürlich nicht minder am Herzen liegen, als die baldige Aufstellung des Denkmals in unverkürzter, künstlerischer Vollendung.

Einen Vertrag mit Herrn Rümman würde aber die Executiv-Commission, in welcher keine fachmännischen Elemente vorhanden sind, nur dann berechtigt sein, abzuschliessen, wenn ihr sowohl als Richtschnur für die eigene Pflichterfüllung, als auch den legitimen Ansprüchen ihrer Committenten und der Zeitgenossen im Allgemeinen gegenüber, das Gutachten einer akademischen Corporation von sachkundigen Künstlern ersten Ranges zur Seite stünde. Angesichts der wichtigen öffentlichen Interessen, welche hier zu wahren sind, glaubt die Executiv-Commission keine Fehlbitte zu thun, wenn sie die Kgl. Akademie der bildenden Künste in München ganz ergebenst ersucht:

»Es wolle die Akademie durch Delegirte den gegenwärtigen Stand der Arbeiten für das Liebig-Denkmal prüfen lassen und sich dann darüber aussprechen, ob ihrer Ansicht nach Herr Rümman die geeignete künstlerische Persönlichkeit ist, welche die Executiv-Commission mit der Fertigstellung des unvollendeten Werkes betrauen kann.«

Die Executiv-Commission.

Nach wenigen Tagen bereits war die Zustimmung sämtlicher Mitglieder der Executiv-Commission zu dem Vorschlage eingelaufen und schon am 10. Januar konnte Hr. Bürgermeister Dr. v. Erhardt das mitgetheilte Schreiben an das Directorium der Akademie der bildenden Künste in München abgehen lassen, welches mit dankenswerther Bereitwilligkeit der Angelegenheit alsbald seine Aufmerksamkeit schenkte. Nach kurzer Frist erhielt Hr. Bürgermeister Dr. v. Erhardt die Antwort des Directoriums.

München, den 18. Januar 1882.

Die Kgl. Akademie der bildenden Künste an die Executiv-Commission für die Errichtung von Liebig-Denkmalern in München und Giessen.

Die Akademie bietet gern die Hand dazu, dass das von dem leider zu früh verstorbenen Professor Wagnmüller begonnene Liebig-Denkmal so gut als möglich vollendet werde. Sie hat von dem gegenwärtigen Stand der Sache Einsicht genommen und freut sich, berichten zu können, dass das Modell der Statue wohl gelungen und die Marmorarbeit bereits sehr weit vorgeschritten ist. Sowohl zur Vollendung derselben, als zur Herstellung der Reliefs, erscheint auch der Akademie Bildhauer Rümman, der ihr als talentvoller Künstler seit Jahren bekannt ist, die geeignetste Kraft, und die Akademie ist

gern erbötig, damit den auswärtigen Mitgliedern der Executiv-Commission alle Garantie geboten werde, das eine nur in flüchtiger Skizze von Wagnmüller entworfene Relief nach der Ausführung in Thon zu besichtigen und zu begutachten; die Ausführung in Marmor kann davon abhängig gemacht werden, dass die Akademie vorher ihre Anerkennung ausgesprochen hat.

Hochachtungsvoll

Der Director
C. v. Piloty.

Der Secretär
Professor M. Carriere.

Im Besitze dieser Erklärung des Directoriums der königl. Akademie der bildenden Künste in München trug die Executiv-Commission kein Bedenken mehr, den Bildhauer Hrn. Rümmer mit der Vollendung des Denkmals zu betrauen. Im Mai endlich kam der folgende Nachtrag zu dem ursprünglichen Vertrage¹⁾ zu Stande.

Nachträglicher Vertrag.

Unter dem 9. Mai 1880 wurde zwischen dem Herrn Professor Michael Wagnmüller in München und der Executiv-Commission des Liebig-Denkmal-Comités ein Vertrag abgeschlossen, wonach ersterer sich verpflichtete, das Liebig-Denkmal in München auszuführen und gegen ein bestimmtes Honorar vollkommen fertig zu stellen.

Da Professor Wagnmüller noch vor Vollendung dieses Werkes aus dem Leben geschieden, so ist es nöthig über die Vollendung desselben einen Nachtragsvertrag abzuschliessen.

Zu diesem Ende wird zwischen dem Kupferstecher Herrn Wilhelm Hecht als Vormund der minderjährigen Kinder und Frau Therese Wagnmüller, Wittve des Professors Wagnmüller, einerseits und dem rechtskundigen Bürgermeister Dr. Alois von Erhardt in München als dem Beauftragten der Executiv-Commission andererseits Folgendes vereinbart:

1.

Alle Rechte und Pflichten, welche Herr Professor Wagnmüller durch den Vertrag vom 9. Mai 1880 erworben und übernommen hat, gehen auf dessen Erben über.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2454.

2.

Die Erben übertragen hiermit mit Zustimmung der Executiv-Commission die Vollendung des Denkmals dem Schüler und Freunde ihres Gatten und Vaters, nämlich dem Bildhauer Herrn Wilhelm Rümman dahier.

3.

Herr Bildhauer Rümman erklärt sich bereit, das Werk zu vollenden und verpflichtet sich zur Fertigstellung desselben nach seinen besten Kräften — sowohl den Erben des Professors Wagnmüller als der Executiv-Commission gegenüber.

4.

Die Executiv-Commission leistet die vertragsmässigen Zahlungen an die Erben des verstorbenen Künstlers. Ausschliessliche Sache der letzteren ist es, Herrn Bildhauer Rümman für dessen Dienstleistungen zu honoriren.

5.

Für das eine Relief liegt nur eine flüchtige Skizze Wagnmüller's vor. — Herr Bildhauer Rümman ist bereits damit beschäftigt, das Relief nach dieser Skizze in Thon zu modelliren. — Die Ausführung des Modelles in Marmor wird davon abhängig gemacht, dass die k. Akademie der bildenden Künste dahier demselben vorher die Anerkennung ausgesprochen hat.

6.

Für den Fall, dass das Denkmal auch für Giessen verwerthet und zu diesem Ende die Statue in Erz gegossen werden soll, sind an dem Modelle der letzteren noch kleine Aenderungen zur Herstellung der nöthigen Gussformen geboten. Die Erben Wagnmüller's verpflichten sich für diesen Fall, die gebotenen Aenderungen durch Herrn Bildhauer Rümman vornehmen zu lassen und letzterer verpflichtet sich auch zur Vornahme dieser Arbeiten.

7.

Vertragsgemäss muss das Denkmal bis 1. Juli 1885 vollendet werden. — Herr Bildhauer Rümman spricht jedoch die zuversichtliche Hoffnung aus, dass das Denkmal so frühzeitig vollendet sein wird, dass dessen Enthüllung vom 1. Juni 1883 ab jederzeit werde erfolgen können.

Wilh. Hecht.

Dr. von Erhardt.

Dem hier Mitgetheilten, schliesst der Vorsitzende, brauche nur noch hinzugefügt zu werden, dass laut Nachrichten, welche er in den letzten Tagen von München erhalten habe, das Denkmal — ein allseitig bewundertes Kunstwerk — nahezu vollendet sei, so dass der Aufstellung und Enthüllung desselben im Laufe des Jahres 1883 mit Zuversicht entgegengesehen werden könne.

Die Versammlung schreitet nunmehr zu dem Wahlgeschäfte.

Zu Scrutatoren werden die Herren B. Genz, L. Schöffler, G. Schultz und W. Will ernannt.

Der Schriftführer constatirt durch die Präsenzliste die Anwesenheit von 57 ordentlichen Mitgliedern der Gesellschaft.

Die in sechs Gängen vorgenommene Wahl des Vorstandes für das Jahr 1883 liefert das nachstehende Ergebniss:

Vorstand für 1883.

Präsident:

A. W. Hofmann.

Vice-Präsidenten:

H. Landolt. F. Beilstein.

A. Baeyer. C. Liebermann.

Schriftführer:

F. Tiemann. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

E. Baumann. Eng. Sell.

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:

G. Krämer.
H. Wichelhaus.
A. Bannow.
O. Döbner.
C. A. Martius.
A. Geyger.
C. Scheibler.
E. Salkowski.

Auswärtige:

J. Volhard.
Th. Poleck.
M. Märker.
O. Wallach.
A. Hilger.
V. Meyer.
H. Schwanert.
O. Jacobson.

Zu Revisoren des von dem Hrn. Schatzmeister erstatteten, im Folgenden abgedruckten, finanziellen Jahresberichts sind schon vorher die HHrn. K. Keferstein, H. Römer und C. Sarnow ernannt worden. Nach vorgenommener Prüfung der Bücher berichtet Hr. K. Keferstein Namens der Revisions-Commission, dass dieselbe den vorgelegten Bericht richtig befunden habe, worauf die Versammlung dem Schatzmeister Decharge ertheilt.

Der Vorsitzende dankt dem Schatzmeister für die vortreffliche Verwaltung des Vermögens der Gesellschaft, ebenso auch den Revisoren und Scrutatoren für die der Gesellschaft während des Abends geleisteten Dienste. Die Versammlung erhebt sich auf Antrag des Hrn. B. Genz, um dem Präsidium für die Führung der Geschäfte im Jahre 1882 zu danken.

Schluss der General-Versammlung gegen 10 Uhr.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Jahres- der Kasse der „Deutschen

	M	S	M	S
Cassabestand am 17. December 1881	.	.	731	95
Einnahmen.				
Lebenslängliche Beiträge:				
No. 78—81 von 4 Mitgliedern à M 300. M 1,200.00				
Jährliche Beiträge pro 1882:				
vom 17. December 1881 bis 20. December 1882			- 46,045.00	
Jährliche Beiträge pro 1881:				
vom 17. December 1881 bis 20. December 1882			- 590.00	
			47,835	00
Durch die Buchhandlung verkaufte Berichte			5,712	90
Zinsen auf das Gesellschafts-Vermögen pro 1882			2,489	75
Diverse:				
verkaufte Generalregister M 180.00				
verkaufte einzelne Hefte			- 14.50	
rückvergütete Uebersetzungskosten			- 49.50	
Coursgeinn auf fremde Valuten			- 15.45	
			209	45
Gesamt-Einnahme				56,247 10
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:				
M 300 3½% Prior.-Oblig. der Berg.-Märk. Eisenbahn (ausgelost)			à 100.00	294 85
- 3,000 Berliner 4% Pfandbriefe			à 101.10	3,045 30
- 3,900			à 100.20	3,947 35
- 2,400 Deutsche 4% Reichsanleihe			à 101.20	4,454 20
- 2,000 Berliner 4% Stadtanleihe			à 100.40	
- 2,000			à 100.20	2,014 45
				13,755 65
Summa				70,734 70

Vermögens-Aufstellung am 20. December 1882.

	M	S	M	S
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss			25	00
Werthpapiere (Börsencours vom 19. December 1882):				
M 6,300 3½% Priorit.-Oblig. der Berg.-Märkischen Eisenbahn			à 93.00	5,859 00
- 3,000 4½% Priorit.-Oblig. der Oberschles. Eisenbahn			à 102.75	3,082 50
- 6,000 Berliner 4% Stadtanleihe			à 100.30	6,018 00
- 3,000 - 4½% Pfandbriefe			à 104.00	3,120 00
- 39,000 - 4%			à 100.00	39,000 00
				57,079 50
Summa				57,104 50

Berlin, den 20. December 1882.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Chemischen Gesellschaft" pro 1882.

Berlin, den 20. December 1882.

C. Sarnow.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 4 der Statuten am 1. December 1882 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Albright, George S., Mariemont, Birmingham.
 Alibegoff, Georg, Arcisstr. 1, München.
 Allen, W. S., New Badford, Mass., U. S. A.
 Aockerblum, Vales, Friesenstr. 10, Aachen.
 Arendt, Dr. Ludwig, Buffalo, N. Y.
 Ascher, Dr. M., Linkstr. 41, Berlin W.
 Atkinson, A. S., Dispensing Establishment, London W.
 Azevedo, José da Costa, 27 Rue Romarin, Lyon.
 Baltzer, Dr. C., Wörthstr. 22, Wiesbaden.
 Baur, Albert, Marienstr. 4, Karlsruhe.
 Behrend, Paul, Paradeplatz 4, Königsberg.
 Bellenot, Gustav, Polytechnikum, Zürich.
 Bendetson, Ignacy, Chemie-Schule, Mülhausen i. E.
 Benz, George, Bahnhofsplatz 13, Zürich.
 Berghuys, Dr., Maison Goubonin 177, Moskau.
 Beyme, Fr., Affoltern, Canton Zürich.
 Biedermann, Robert, Chemie-Schule, Mülhausen i. E.
 Bielschowski, O., Univers.-Laborat., Berlin.
 Billitz, Géza, Polytechnikum, Zürich.
 Bliesner, Alex., Zuckerraffinerie-Aktiengesellsch., Charkow.
 Böhringer, Christian, Fabrica Lombarda di prodotti chimici, Milano.
 Bornträger, Dr. A., Friedrichsfeld i. B.
 Bossler, Ludw., Simmering b. Wien.
 Brandl, Dr. Josef, Karlstr. 8, München.
 Breithaupt, Friedr., 8 rue Cornanin, Genf.
 Bremer, Dr. G. W., Rotterdam, Westerhafen.
 Brown, W. G., University of Tennessee, Knoxville, U. S. A.
 Bull, H., Chem. Fabrik Bindschedler und Busch, Basel.
 Chanlaroff, Moehsin Bey, Lab. v. Prof. Fittig, Strassburg i. E.
 Claparède, Dr. Alexander, 248 Brunswick Street, Manchester.
 Cobenzl, Alb., Handelsakademie I, Wien.
 Collin, August, Basel.
 Curtius, Dr. Th., Areisstr. 1, München.
 Cartmann, Dr. Ch. O., Prof. d. Chem., St. Louis, Mo.
 Czimatis, Dr. Ludwig, Bleiwalzwerk, Eller b. Düsseldorf.
 Dehne, Dr. Max, Ammonstr. 52, Dresden.
 Deichert, A., Univers.-Laborat., Erlangen.
 Dessau, Bernh., Sophienstr. 13, Berlin C.
 Dickson, Alfr., Aniline Calour Works, Huddersfield.
 Divers, Dr. E., Prof. of Chemistry, Engineering College, Tokio.

- Döhring, Dr. Ad., Prof. a. d. Universität Cordoba, Argentinien.
 Donath, Ed., K. K. Adjunkt am chem. Laborat. d. Bergakademie, Leoben.
 Duisberg, Dr. Carl, Tannenstr. 12, München.
 Dunn, J. J., College of Physical Science, Newcastle-on-Tyne.
 Eberhard, Arwed, cand. chem., Moskau.
 Ebert, Boleslaw, Hegelplatz 2, Berlin NW.
 Ehrensberger, Emil, Sayner Hütte b. Coblenz.
 Elion, H., Nieme Ryn 19, Leiden.
 Elsaesser, Dr. Emil, Gasstr. 17, Barmen.
 Elsbach, Leo, Johannisstr. 22, Berlin N.
 Eltzbacher, Fr., Coblenzerstr. 44, Bonn.
 Erhardt, F., Magister der Pharmacie, Prag.
 Eugster, E., Blackley chemical works, Blackley near Manchester.
 Fasolt, H., Rheinstr. 28, Freiburg i. B.
 Fehrmann, Albert, Riehl b. Cöln.
 Ferko, Paul, Plainpalais Chimin Vignier II, Genf.
 Fernbach, Aug., 54 Rue Labruyère, Paris.
 Fischer, Bernh., Poppelsdorf b. Bonn.
 Foote, Herbert C., Cleveland, Ohio.
 Forel, Alexis, Quai Voltaire 1, Paris.
 Förster, P., Zuckerfabrik Schwittersdorf b. Beesenstedt.
 Friese, Dr. Georg, Laborat. d. Herrn Dr. Bernthsen, Heidelberg.
 Fueter, Paul, Apotheker in Burgdorf.
 Fürth, Alfred, Carls-gasse 9, Wien.
 Gall, Heinr., Maison Poirrier, St. Denis-Paris.
 Georgievics, Georg v., Chemie-Schule, Mülhausen i. E.
 Goldschmidt, Dr. A., Königst. 359, Elberfeld.
 Golkowsky, Sylvin, Wladawa, Polen.
 Gottstein, Dr. Leo, Gartenstr. 10, Breslau.
 Gregory, J. F. Mc., Amherst in Mass., U. S. A.
 Grote, Dr. L., Hildesheimerstr. 61, Hannover.
 Guareschi, Prof. J., 18 via di Po, Turin.
 Günther, R., Merianstr. 8, Freiburg i. B.
 Hagen, Dr. A., Steglitzerstr. 36, Berlin W.
 Haines, Reuben, Wayne St., Germantown, Penns.
 Haitinger, Ludwig, Wasagasse 9, Wien.
 Halford, B. Fred., B. Sc., 26 Cleveland Gardens, London.
 Hammerschmidt, Franz, Carolinenstr. 20, Leipzig.
 Hanriot, Maur., Prof. agrégé, 5 Rue St. Benoit, Paris.
 Hauff, Julius, Feuerbach b. Stuttgart.
 Hauser, Carl, Schützengraben 81, Basel.
 Hechinger, Joseph, Niederbergheim b. Colmar.
 Heckmann, Dr. Jakob, Wallst. 23, Höchst a. M.

- Hercher, Dr. R., Rathhausstr. 5, Biebrich a. Rh.
 Hermanns, Otto, 1526 Mount Vernon Street, Philadelphia, Pa.
 Herrmann, Alb., Technische Hochschule, München.
 Herzberg, Martin, Univers.-Laborat., Berlin.
 Hesemann, Dr. F., Aktienges. f. Anilinfabrikation, Berlin.
 Hess, Otto, Technische Hochschule, München.
 Himmelmann, Dr. P., Schwanenstr. 26, Elberfeld.
 Hjelt, Dr. Ed., Univers.-Laborat., Helsingfors.
 Hochstetter, H., Chemisches Institut, Strassburg i. E.
 Hoffmann, Dr. Philipp, Achterweg, Amsterdam.
 Hollidan, Robert, Aniline Colour Works, Huddersfield.
 Hoppock, Albert E., Hastings on Hudson.
 Howe, Dr. J. Lewis, Ritterplan 3, Göttingen.
 Hunnius, Dr. Herm., Scheelenstr. 297, Hildesheim.
 Ilinski, M., Michaelkirchstr. 18, Berlin SO.
 Istel, Ernst, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg.
 Johnson, D. D., Meadville, Pennsylvania, U. S. A.
 Jung, Apotheker, Kirchhain, Reg.-Bez. Cassel.
 Just, Feodor, Rochlitz i. S.
 Kablukoff, Iwan, Univers.-Laborat., Moskau.
 Kalekhoff, F., Univers.-Laborat., Berlin.
 Keller, Harry F., Philadelphia, U. S. A.
 Kempe, B., Russ.-Amerik. Gummimanufactur, St. Petersburg.
 Kiepenheuer, Dr. Ludw., Albertusstr. 34, Köln.
 Kilpatrick, William S., 4 Annfield Place, Glasgow.
 Kleemann, Samuel, Techn. Hochschule, München.
 Klemm, Karl, Univers.-Laborat., Würzburg.
 Klingel, Julius, Techn. Hochschule, München.
 Klinkhardt, Dr. A., Kensington, London.
 Klippel, Dr. C., Römischer Kaiser, Mainz.
 Knorr, A., Washington, D. C., U. S. A.
 Knorr, Ludwig, Erlangen.
 Kochs, W., Dr. med., Kaiserstr. 23, Bonn.
 Koehler, Hugo, Polytechnikum, Dresden.
 Komnenos, Dr. Telemachos, Athen.
 Konitz, Joseph, Chem. Laborat., Warschau.
 Köster, Wilhelm, Mannheim L. 1. 2.
 Kraaz, Dr. Rich., Schumannstr. 5, Berlin NW.
 Krause, Dr. A., Michaelkirchplatz 19, Berlin SO.
 Kreiss, Hans, Oberstrass, Zürich.
 Krüger, Otto, Barmen-Wupperfeld.
 Krutwig, Dr. Jean, Rue des Augustins 6, Liège.
 Kumpf, Georg, Wilhelmstr. 9, Tübingen.
 Kuzel, Johann, Prof. E. Fischers Laborat., Erlangen.

- Labiche, Paul, Chemie-Schule, Mülhausen.
 Lange, Dr. A., Belle-Alliancestr. 60, Berlin SW.
 Lange, Dr. Martin, Sadowastr. 48, Breslau.
 Leipen, R., Univers.-Laborat., Prag.
 Leschhorn, Jakob, Techn. Hochschule, München.
 Lesser, L. v., Polytechnikum, Dresden.
 Leumann, Ch. J., Mattweil, Schweiz.
 Lifschütz, J., Ackerstr. 22, Berlin N.
 Lipps, Carl, Chem. Institut, Strassburg i. E.
 Loe, Dr. Ad., Hannover-Linden.
 Loé, Wilh., Techn. Hochschule, München.
 Loewenthal, R., Johannisstr. 17, Berlin NW.
 Lurati, Ernst, Traun b. Linz a. Donau.
 Lurié, Gregor, Rue de la Verrerie 47, Paris.
 Mallet, Prof. J. W., Univ. of Virginia, U. S. A.
 Markel, Dr. C., Fluntern b. Zürich.
 Marriot, Henry, Chemical Works, Huddersfield.
 Martin, Gustav, Techn. Hochschule, Aachen.
 Masson, D. Orme, Edinburg, Schottland.
 Masing, H., St. Petersburg, Wiborger Seite.
 Mennel, E., Univers.-Laborat., Leipzig.
 Merkin, Dr. Moses, Cementfabrik in Mannheim.
 Merling, G., Univers.-Laborat., Marburg i. H.
 Mesnil, Dr. A. du, Markt 6, Osnabrück.
 Metzger, Siegm., Univers.-Laborat., Würzburg.
 Metzger, Ed., Josephsthal-Cosmanos, Böhmen.
 Meyer, Director Ferd., Bomlitz b. Fallingb. ostel.
 Meyer, Dr. Th., Techn. Hochschule, Hannover.
 Monnet, Paul, La Plaine près Genève.
 Moritz, Dr. E. R., F. R. S., Florence House, London.
 Morley, Dr. Edw. W., Prof. of Chem., East Cleveland, Ohio.
 Morse, F. W., University of California, Berkeley.
 Mosebach, C. H., Chem. Institut, Leipzig.
 Müller, Erwin, Hohestr. 39, Duisburg.
 Müller, Oscar, Chem. Institut, Strassburg.
 Munroe, Prof. Charles E., Annapolis, Maryland, U. S. A.
 Muralt, Ernst v., Univers.-Laborat., Genf.
 Näf, Paul, Rüschlikon b. Zürich.
 Nafzger, Fried., Kanzleistr. 27, Stuttgart.
 Nasini, Dr. R., Istituto Chimico, Rom.
 Natterer, Konrad, Kl. Stadtgutgasse 3, Wien.
 Newbury, Spencer B., Cornell University, Ithaka, N. Y.
 Nichols, Prof. Wm. R., Boston, Mass., U. S. A.
 Nichol, W. W. J., M. A., F. R. S. E., Edinburgh.

- North, W., B. A., 34 Bernard Street, London.
 Nourisson, Charles, Rue de Malagnon, Genf.
 Noyes, W. A., Ph. D., Minneapolis, Minnesota, U. S. A.
 Oeconomides, Dr. Spiridon, Arcistr. 1, München.
 Omholt, Adam, Organ. Laborat., Dresden.
 d'Otreppe de Bouvette, Baron, Rue des larmes 5, Liège.
 Ott, Ph., Rothhäusergasse 4, Strassburg i. E.
 Paal, Carl, Mittelstr. 2, Berlin NW.
 Pattinson, Dr. H. S., 75 Side, Newcastle-upon-Tyne.
 Paucksch, Hans, Chem. Univers.-Laborat., Berlin.
 Pavolleck, Dr. Benno, Stockmannsmühle 16, Elberfeld.
 Petersen, F. jr., Schweizerhalle b. Basel.
 Pfordten, Otto, Freiherr v. d., Schützenstr. 1^a, München.
 Piest, Dr. Carl, Univers.-Laborat., Berlin.
 Pihl, Olaf, Skovveien 1, Christiania.
 Pöhl, Alex., Docent, Wasili Ostrow, St. Petersburg.
 Potilitzyn, A., Professor, Nowa Alexandria b. Warschau.
 Praetorius, Emil, Zeitz.
 Prinz, Dr. Otto, Leipzigerstr. 1, Leipzig-Lindenau.
 Przybytek, Dr. Stanislaus, Chem. Univers.-Laborat., Petersburg.
 Raeber, Burhard, Spitalapotheke in Genf.
 Rafalsky, Adolf, Margenskaja, Gouv. Ekaterinoslaw.
 Rau, Dr. Henry M., 70. West 45th Street, New York City.
 Rehberg, Heinrich, Alte Bergheimerstr. 3, Heidelberg.
 Reibstein, T., Univers.-Laborat., Leipzig.
 Reincke, Prof. Dr. J., Göttingen.
 Reinders, G., Lehrer an der Rijkslandbouwschool, Wageningen.
 Reisenegger, H., Chem. Laborat., München.
 Rennard, Eduard, Mag.-Pharm., Apotheker Insel, St. Petersburg.
 Renouf, Edw., Chem. Laborat., München.
 Rettig, Fritz, 25 Place de la Réunion, Mülhausen i. E.
 Riedel, Joseph, Chemie-Schule, Mülhausen i. E.
 Riedt, Carl, Techn. Hochschule, München.
 Riemann, Dr. Paul, Mittlere Graben 375, Augsburg.
 Riemerschmiedt, Karl, Maximilianstr. 37, München.
 Robinson, Franklin C., Prof., Bowdoin College, Brunswick, Maine,
 U. S. A.
 Roeder, Fr., Chem. Institut, Strassburg i. E.
 Roemer, Adolf, Techn. Hochschule, München.
 Rospendowski, Ludomir, Neunkirchen b. Wien.
 Runkel, Friedrich, Neuwied a. Rh.
 Rupp, Wm., 961 Street 3^d Avenue, New York.
 Russo, Mosco, Hitzing b. Wien.
 Sapper, Dr. Eugen, Arcistr. 1, München.

- Schäfer, Dr. L., Boehringer's Chininfabrik, Mannheim.
 Schauf, Fr., Barmen-Rittershausen.
 Scheitlin, Aug., Aniline Calour Works, Huddersfield.
 Schlegel, Hans, Techn. Hochschule, München.
 Schmerber, Oscar, Chemie-Schule, Mülhausen i. E.
 Schmiedt, Wilh., Assist. am chem. Laborat., Bern.
 Schnell, A., Univers.-Laborat., Berlin.
 Schoch, Rudolf, Hollingen bei Zürich.
 Schüler, Dr. Edmund, Sternstr. 11, Elberfeld.
 Schüler, Georg, Waldemarstr. 59, Berlin SO.
 Schulz, cand. med. H., Marburg i. H.
 Schulze, Dr. Hans, Docent a. d. Kgl. Sächs. Bergakademie, Freiberg.
 Schulze, Hans, Brönnner's Fabrik, Frankfurt a. M.
 Schulte, Carl, Hirschgraben 3, Aachen.
 Scriba, Carl, Reinheim b. Darmstadt.
 Seligmann, Martin, Weile in Jütland.
 Senff, P., Chem. Institut, Marburg.
 Serravallo, Dr. Vittorio, Magister d. Pharm., Triest.
 Slaytor, C. H., Regent Square, Doncaster.
 Snoeck, Gustav, Charneux, Belgien.
 Sserikow, Th., Gr. Ordynka Str., Moskau.
 Staub, Ad., Univers.-Laborat., Genf.
 Stengel, Dr. Fr., Techn. Hochschule, Aachen.
 Stern, D., Cincinnati, Ohio.
 Steudel, Victor, stud. chem., Chem. Haupt-Laboratorium, Tübingen.
 Stockmeier, Hans, Heugasse 2, Nürnberg.
 Stokes, H. N., Johns Hopkins University, Baltimore.
 Studer, A., Blackley near Manchester.
 Stürcke, H., Zürichbergstr. 3, Zürich.
 Tennenbaug, Ludwig, Rothenthurmstr. 14, Wien.
 Thoms, Prof. G., Polytechnikum, Riga.
 Tiesenholt, W., Assist. am Technol. Inst., St. Petersburg.
 Tobien, Wilh., Wasili Ostrow, St. Petersburg.
 Tonnelé, Theodore Ph. B., New Castle, Pa., U. S. A.
 Torrey, Herbert C., Columbia School of Mines, New-York.
 Treumann, Carl, Magister, St. Peterburg.
 Trinius, P., Züricherstr. 1, Strassburg i. E.
 Trutschler, Ferd., Illingen b. Saarbrücken.
 Trzcinski, Wawrzymec, Univers.-Laborat., Bern.
 Vehrings, Dr. Hugo, Teuchern, Reg.-Bez. Merseburg.
 Viereck, G., Göttingen.
 Villavecchia, Vittorio, Mückeln, Reg.-Bez. Merseburg.
 Waas, Eug., Friesack i. d. Mark.
 Wachs, Fritz, Mühlstr. 18, Darmstadt.

Wacker, Georg, Chemie-Schule, Mülhausen i. E.
Watson, W. H., The Folds, Bolton, Lancashire.
Weill, Alfred, Colmarerstr. 10, Mülhausen i. E.
Weller, H., Thalstr. 14, Freiburg.
Wellington, Ch., Liebigstr. 29, Leipzig.
Werner, Emil, Univers.-Laborat., Genf.
Wheeler, Gilbert, Chicago, U. S. A.
Wiegand, Eug., Technol. Institut, St. Petersburg.
Winsinger, Camille, Bruxelles, St. Gilles, Chaussée d'Ucle 64.
Winter, K., Leitmeritz i. Böhmen.
Wittenberg, Dr. Max, Zürich, Fluntern.
Wolff, Prof. H., Winterthur, Canton Zürich.
Woringer, L., Fischerstaden 7, Strassburg i. E.
Worms, Rud., Neue Grünstr. 28, Berlin C.
Zebel, G., Uhlenhorst b. Hamburg.
Zebel, Gustav, Böhringer & Söhne, Mannheim.
Ziegler, Henry, Helmstr. 8, Erlangen.
Zimmermann, C., Thalstr. 2, Freiburg.
Zmerzlikar, Franz, Angern b. Wien.
Zuntz, Prof. Dr. N., Invalidenstr. 42, Berlin N.
Zwanziger, Georg, Techn. Hochschule, München.
Zwehl, G. v., Auguststr. 47, München.

Ferd. Tiemann.
z. Z. Schriftführer.

Berichtigungen:

Jahrgang XV, No. 4, S. 471 lies die Formel: $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$

statt $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$

- » » » 15, » 2594, Z. 15 v. o. lies: »Bereitung« statt »Benutzung«.
- » » » 15, » 2595, » 19 v. o. lies: »giebt den Gehalt der« statt »giebt der«.
- » » » 15, » 2596, » 13 v. o. lies: »0.0094« statt »0.0034«.
- » » » 15, » 2597, » 15 v. o. lies: »wohl« statt »nicht«.
- » » » 15, » 2597, » 6 v. u. lies: »200« statt »20«.
- » » » 15, » 2598, » 19 v. u. lies: »ausgeführt« statt »angewendet«.
- » » » 17, » 2825, » 8 v. u. lies: »Disazoverbindungen« statt »Diazoverbindungen«.
- » » » 17, » 2828, » 12 v. o. lies: »Toluol - disazo - Phenol« statt »Toluol-diazo-Phenol«.
- » » » 17, » 2829, » 24 v. o. lies: » β -Naphтол« statt » β -Phenol«.
- » » » 17, » 2830, » 2 v. u. sind zwischen den Worten »zwar« und »von« die Worte einzuschalten: »bei Anwendung von Phenol einen blauen, bei Anwendung«.
- » » » 17, » 2468, » 2 v. u. lies: »Schmitt« statt »Schnitt«.
- » » » 17, » 2474, » 18 v. o. lies: »Nitrosoacetophenonnitranilid« statt »Nitroacetophenonnitramilid«.
- » » » 17, » 2479, » 13 v. o. lies: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$ statt $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_2$.
- » » » 17, » 2485, » 15 v. o. lies: »13.33« statt »13.33 pCt.«.
- » » » 17, » 2488, » 3 v. o. lies: »4.86« statt »4.06«.
- » » » 17, » 2490, » 12 v. u. lies: »Dimethylamidoazobenzol« statt »Dimethylamidobenzol«.
- » » » 17, » 2493, » 5 v. o. lies: »8.90 pCt. N« statt »8.00 pCt. N«.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Januar 1883 im Saale der
Bauakademie am Schinkelplatz.



FRIEDRICH WÖHLER.

im 41 ^{ten} Lebensjahre.



geb am 31 Juli
1800.

gest. am 23 Sept.
1882.

ZUR ERINNERUNG
AN
FRIEDRICH WÖHLER.

*Thou, nature, art my goddess: to thy law
My services are bound.*

Shakspeare.

Der Wanderer, der aus den Bergen kommt, unterscheidet noch eine Zeit lang die zahlreichen Gipfel, hoch und niedrig, an denen ihn sein Weg vorüber geführt hat. Allmählich aber entschwindet dem sich Entfernenden, was nicht über die niederen Häupter emporragt, und endlich bleiben nur noch die Riesen des Gebirges sichtbar.

Und wie im Raume so in der Zeit. Wer dem Weiterbau der Wissenschaft in einem gegebenen Zeitraume mit Aufmerksamkeit gefolgt ist, vielleicht selber mit Hand angelegt hat, dem leben die emsig Schaffenden alle, die erfindenden Baumeister, die vollziehenden Werkführer, ja die bescheidenen Arbeiter noch lange in der Erinnerung. Aber wer sich später, — und wäre nur ein Jahrzehend verflossen, — des Baues erfreut, der gedenkt schon all' der fleissigen Hände nicht mehr, die ihn aufgethürmt haben; noch ein Paar Jahrzehende, und auch die Werkführer sind schon nahezu verschollen, und nur die Wenigen, welche dem Gebäude den Stempel ihres Geistes aufgedrückt haben, werden noch mit Bewunderung und Dankbarkeit genannt.

Solche Betrachtungen drängen sich zumal auf, wenn wir uns in die Vergangenheit, selbst in die noch nicht fern entlegene, der Chemie versenken. Wir brauchen nicht weiter zurückzublicken als bis in das zweite Viertel unseres Jahrhunderts. Welche Summe von Arbeiten, welche Reihe eifrig Säender und Erntender auf allen Gebieten

unserer Wissenschaft tritt uns aus dem Rahmen jener Zeit entgegen! Und wie klein ist die Anzahl derer, welchen in dem Gedächtnisse der Nachwelt eine bleibende Stätte gesichert erscheint!

Dieser Wenigen Einer ist der Forscher, welchem die folgenden Blätter gewidmet sind. Dem Verfasser derselben liegt der Ehrgeiz ferne, dem Andenken Friedrich Wöhler's in diesen Zeilen ein Denkmal errichten zu wollen; ein Denkmal, schöner und dauernder als es fremder Hand gelänge, hat der Verewigte in seiner Lebensarbeit selber sich gesetzt. Der Verfasser dieser Skizze trägt bescheideneres Verlangen: er möchte das Gefühl der Liebe und Verehrung, welches er für den Freund im Leben hegte, auch nach dem Hinscheiden desselben noch zum Ausdrucke bringen, indem er an dem frisch aufgeworfenen Hügel einen Kranz der Erinnerung niederlegt.

Dem geneigten Leser dieser Blätter wird es indessen nicht entgehen, dass nur ein Theil ihres Inhaltes der eigenen Erinnerung des Verfassers, — wie weit dieselbe auch zurückreiche, — entnommen sein kann. Mehrfache Mittheilungen sind ihm von befreundeter Hand, zumal von der Familie des Verewigten, zugegangen. Manches ist den in den letzten Jahren veröffentlichten Briefen von Berzelius und Liebig an Wöhler entlehnt, das Meiste dem noch unveröffentlichten Briefwechsel zwischen den beiden Letztgenannten, Vieles endlich auch umfangreichen eigenhändigen Aufzeichnungen *), welche der bis an sein Ende rastlos Thätige über sein Leben, zumal über seine Jugendjahre, hinterlassen hat.

Wenn ein abgeschlossenes Menschenleben unsere Theilnahme in Anspruch nimmt, so fragen wir naturgemäss nach den Bedingungen, unter denen es seinen Anfang nahm. Die Erziehung im elterlichen Hause hat sicherlich viel dazu beigetragen, aus Wöhler den Mann zu machen, an dessen Bilde wir uns heute erfreuen.

WÖHLER'S ELTERN.

Friedrich Wöhler entstammte einer in behaglichen Verhältnissen lebenden mitteldeutschen Familie. Sein Grossvater war Stallmeister in Diensten des Landgrafen Wilhelm IX. von Hessen. Der Sohn des Mannes, August Anton, — Wöhler's Vater (geboren am 28. Januar 1771), — hatte sich, dem Wunsche der Familie entsprechend, jedoch ohne eigentliche Neigung, dem Studium der Thierarzneikunde und der Landwirthschaft gewidmet. Allein weit entfernt, sich ausschliesslich für diesen Beruf vorzubereiten, hatte er einen mehrjährigen Aufenthalt auf der Universität Marburg dazu benutzt, in den verschiedensten Gebieten der philosophischen und philologischen Wissen-

schaften Umschau zu halten, so dass er mit umfangreichen Kenntnissen ausgestattet und mit einem Gesichtskreise, der weit über den seiner eigentlichen Berufsthätigkeit hinausreichte, die Hochschule verliess. Fast unmittelbar nach Beendigung seiner akademischen Studien wurde der junge Mann von dem Landgrafen zum Stallmeister seines Sohnes, des nachmaligen Kurprinzen von Hessen, ernannt, welcher in Hanau residierte. Dieses Verhältniss kam aber, wie weiter unten erzählt werden soll, bald zu einem etwas eigenthümlichen Abschlusse. August Wöhler trat nunmehr in ähnlicher Eigenschaft in den Dienst des Herzogs von Meiningen, an dessen Hofe er durch vielseitige Verbesserungen, welche er in der Landwirthschaft des kleinen Staates einführte, schnell eine einflussreiche Stellung gewann. Bald war auch die unverwüsthliche Arbeitskraft des Mannes weit über die Grenzen seiner amtlichen Stellung hinaus in Anspruch genommen, und wir hören namentlich nicht ohne Interesse, dass August Wöhler, mit mannichfachen Nebenämtern betraut, auch während einer Reihe von Jahren als Intendant das herzogliche Hoftheater verwaltet hat und vielleicht als der eigentliche Begründer einer Kunstanstalt zu betrachten ist, deren Ruhm weit über die Marken unseres Vaterlandes hinausreicht.

Das Hofleben scheint aber dem nach Unabhängigkeit Strebenden auf die Dauer nicht zugesagt zu haben. Jedenfalls finden wir ihn schon im Jahre 1806 unter ganz veränderten Lebensverhältnissen wieder: er ist glücklicher Besitzer und Bewirthschafter eines Landgutes bei Rödelheim in der Nähe von Frankfurt a./M. geworden. Die Nachbarschaft der alten Reichsstadt mag bei der Wahl des neuen Wohnsitzes wohl mit den Ausschlag gegeben haben. Schon nach wenigen Jahren hatten die glänzenden Resultate, welche August Wöhler als Landwirth auch hier erzielte, in weitesten Kreisen Beachtung gefunden, so dass ihn der Fürst-Primas von Dalberg 1812 veranlasste, unter Beibehaltung seines Landgutes in Rödelheim, seinen Wohnsitz nach Frankfurt zu verlegen, um als Stallmeister am grossherzoglichen Hofe Stellung zu nehmen. Nun erst hatte der treffliche Mann für seine dem Guten und Schönen gewidmeten Bestrebungen den wahren Boden gefunden. Kein auf die Hebung sei es der geistigen Interessen, sei es der materiellen Wohlfahrt der Bürgerschaft abzielender Verein, der nicht in Wöhler einen eifrigen Mitarbeiter gefunden hätte. Nacheinander Mitglied, Secretär und Präsident der 1816 gegründeten Gesellschaft zur Beförderung nützlicher Künste und deren Hülfswissenschaften, seit 1820 Vorsteher der von Diesterweg in's Leben gerufenen Sonntagsschule, — deren Schülerzahl sich unter seiner Leitung rasch von 20 auf 300 hob, — erfolgreich betheiligt an der 1822 errichteten Sparkasse und der damit verbundenen Ersparungsanstalt, Stifter des Instituts zur Beförderung der Garten- und Feldbaucultur, in hervorragender Weise thätig für die erste Frank-

furter Kunst- und Gewerbeausstellung im Jahre 1826 und für die erste Blumen- und Pflanzenausstellung daselbst im Jahre 1835, hat sich August Wöhler eine Reihe von Verdiensten um das Gemeinwesen seiner neuen Heimath erworben, so dass der Verfasser ^{b)} eines kürzlich erschienenen Lebensbildes des Mannes ihn mit Recht einen der besten von Frankfurt's Bürgern nennen durfte. Sein Name lebt an der Stätte seiner Wirksamkeit durch die ihm zu Ehren begründete Wöhler-Stiftung zur Ausbildung junger Leute für den Gewerbe- und Handelsstand fort. Wie sehr die segensreiche Thätigkeit des Mannes auch bei einem späteren Geschlechte noch in dankbarer Erinnerung geblieben ist, beweist die 20 Jahre nach seinem Tode zu seinem Andenken errichtete, heute zu seltener Blüthe entfaltete Schule, welche als Wöhler-Schule jedem Frankfurter bekannt ist ^{c)}.

Wenn die reiche Lebensthätigkeit, die wir in flüchtigen Umrissen zu skizziren versucht haben, unser volles Interesse für Wöhler's Vater beansprucht, so gehört unsere Theilnahme in nicht geringerem Maasse auch der Mutter, über welche uns allerdings minder ausführliche Nachrichten vorliegen. Sie war die Tochter des Gymnasialdirectors Schröder in Hanau, eine grosse, stattliche Erscheinung, welche sich bis in ihr höchstes Alter einer beneidenswerthen Gesundheit erfreut hat. Die sie kannten, schildern sie als eine kluge Frau von unverwüsthlichem Humor und heiterster, oft höchst origineller Lebensauffassung, welche für Menschen und Dinge den rechten Namen schnell zur Hand hatte. Das Bild der trefflichen Dame, wie es in der Familientradition erhalten ist, weckt die Erinnerung an die Schilderung der Frau Rath Göthe, welche wir ihrem Sohne verdanken, und die Aehnlichkeit wird noch durch den Umstand erhöht, dass uns beide Bilder aus dem Rahmen der Frankfurter Verhältnisse entgegentreten.

Ein flüchtiger Blick in das Haus der Eltern musste unsere Theilnahme schon deshalb in Anspruch nehmen, weil er uns die glücklichen Verhältnisse erkennen lässt, unter denen es dem Knaben, dem Jünglinge vergönnt war, sich zu entwickeln.

WÖHLER'S JUGENDJAHRE.

Friedrich Wöhler war am 31. Juli 1800 in dem Dorfe Eschersheim bei Frankfurt a. M., in dem Hause des damaligen Pfarrers, eines Schwagers seiner Mutter, geboren. Wie es kam, dass sich Frau Wöhler beim Eintreten eines so wichtigen Ereignisses nicht zu Hause befand, verdient, als die damaligen Verhältnisse in Deutschland bezeichnend, berichtet zu werden. Es war die Zeit, in welcher ihr Gatte, wie bereits bemerkt, als Stallmeister in Diensten des damaligen Kurprinzen, späteren Kurfürsten Wilhelm II., von Hessen stand,

eines Potentaten, von dem die Geschichte kein schmeichelhaftes Bild entwirft. Sein Jähzorn namentlich kannte keine Grenzen. Eines Tages besuchte der Kurprinz in Begleitung des Stallmeisters seinen Marstall. Irgend ein geringfügiger Umstand erregte seinen Aerger, der ihn alsbald zu den unerträglichsten Beschimpfungen seines Begleiters und schliesslich zu Thätlichkeiten hinriss. Dies war unserem wackern Stallmeister denn doch zu viel. Er ergriff eine Reitpeitsche und gab Seiner Hoheit einen Denkmäler, wie Sie ihn zweifelsohne oft genug verdient, aber schwerlich jemals früher erhalten hatte. Ein guter Renner entführte den Zuchtmeister rasch der unmittelbaren Machtsphäre des Gezüchtigten. Dieser, mit Recht besorgt, noch obendrein lächerlich zu werden, war klug genug, den Flüchtling nicht zu verfolgen, überhaupt den ganzen Vorfall in Vergessenheit gerathen zu lassen. Die Familie hatte gleichwohl eiligst ihren bisherigen Wohnsitz aufzugeben, und Wöhler's Mutter war glücklich, in dem Hause ihres Schwagers eine erwünschte Zufluchtsstätte zu finden⁴⁾.

Den ersten Unterricht im Lesen, Schreiben und Zeichnen erhielt Friedrich Wöhler in seinem 7. und 8. Jahre von dem Vater selbst; nachher kam er in die allgemeine Schule; später wurde ihm Privatunterricht im Lateinischen und Französischen sowie auch in der Musik ertheilt.

Alle Nachrichten über Wöhler's Kindheit bezeugen übereinstimmend, dass die Lust am Experimentiren und Sammeln sich schon sehr früh bei ihm gezeigt habe, wie dies ja bei Knaben nicht selten wahrgenommen wird. Allein in diesem Falle wurde sie sowohl durch den Vater als auch durch einen Freund desselben, den Hofrath Wichterich, der die Grafen Solms-Rödelheim auf die Universität Göttingen begleitet hatte und sich mit Vorliebe für die physikalischen Wissenschaften interessirte, stets neu angeregt und gefördert. Ersterer war durch seine landwirthschaftlichen Studien dem Gebiete der Naturwissenschaften gleichfalls näher getreten, für deren Pflege im Interesse der allgemeinen Wohlfahrt er seine besten Kräfte eingesetzt hatte; letzterer besass überdies chemische und physikalische Apparate, mit denen er den Knaben später selbst experimentiren liess.

Im Jahr 1814 trat Friedrich Wöhler in das Gymnasium zu Frankfurt, das er bis zu seinem Abgange auf die Universität besuchte. Unter seinen damaligen Lehrern waren mehrere später berühmt gewordene Männer: Friedrich Christoph Schlosser, der Geschichtsschreiber, nachmals in Heidelberg, Georg Friedrich Grotefend, der Grammatiker, zuletzt in Hannover, Carl Ritter, der Geograph, später in Berlin, und Andere, denen Allen er während seines ganzen Lebens ein dankbares Andenken bewahrt hat. Er besuchte die Schule regelmässig und wurde nach den gewöhnlichen Zeiträumen in höhere Klassen versetzt, zeichnete sich jedoch, — wie er

ehrlich später selbst gestand, — weder durch besonderen Eifer noch besondere Kenntnisse aus. Zum Theil wenigstens hatte dies indessen darin seinen Grund, dass er sich fortwährend leidenschaftlich mit chemischen Versuchen und mit dem Sammeln von Mineralien beschäftigte; in Folge dieser Zerstreuungen blieben die Schulaufgaben des öfteren unberücksichtigt, besonders aber wurde die Mathematik vernachlässigt, für die er ohnehin am wenigsten Sinn und Talent hatte, daher er auch später noch Privatunterricht darin nehmen musste. Mit mehreren Mitschülern, namentlich mit dem später durch seine paläontologischen Arbeiten berühmt gewordenen Hermann von Meyer, war er in beständigem mineralogischen Tauschverkehr, besonders aber mit dem durch seine Reisen auf Island und im Ural bekannten Mineralienhändler Menge, dem er manches Ränzchen voll selbstgesammelten Hyaliths zum Vertauschen nach Hanau brachte. Dieser Bekanntschaft mit Menge verdankte Wöhler eine bemerkenswerthe Begegnung, deren er später häufig mit Interesse gedacht hat. Eines Tages, als er Menge, der während der Messe mit seinen Mineralien nach Frankfurt kam, besuchte, traf er in dessen Lager mit Goethe zusammen, dessen Vorliebe für mineralogische Studien bekannt ist. Er betrachtete wie Wöhler die reiche Sammlung, welche Menge zum Verkaufe bot, und hatte eben eine prachtvolle Stufe Kupferlasur von Chessy bei ihm erstanden. Unser junger Freund wurde dem Dichter bei dieser Gelegenheit vorgestellt.

Einen grossen Einfluss auf Wöhler's wissenschaftliche Ausbildung in dieser Zeit übte Dr. Buch, ein vielseitig gebildeter, geistreicher Mann, der, ursprünglich Arzt, sich später als Privatgelehrter eifrigst mit chemischen, physikalischen und mineralogischen Arbeiten beschäftigte und ihm Jahre lang seinen lehrreichen Umgang gestattete; ihm verdankt er eigentlich die erste Anregung zum ernstesten Studium der Naturwissenschaften. Eine Küche in der Wohnung seines Gönners diente als Laboratorium, in dem an bestimmten Wochentagen gemeinschaftlich Versuche vorgenommen wurden. Bald nach der Entdeckung des Selens hatte er das Vorkommen dieses damals noch sehr seltenen Körpers in einer böhmischen Schwefelsäure beobachtet; er liess daher von dem Graslitzer Vitriolerz, aus dem sie bereitet wurde, kommen. Der Selengehalt darin wurde constatirt, aber erst 1821 wurden Wöhler's Resultate von Dr. Buch in Gilbert's Annalen mitgetheilt¹⁾; an der Spitze dieses kleinen Aufsatzes erscheint der Name Friedrich Wöhler zum ersten Male in der Literatur. Auch das eben erst entdeckte Cadmium erregte das Interesse, und es gelang ihnen eine kleine Menge aus Zink darzustellen, die Wöhler nachher auf einer Fussreise nach Cassel und Göttingen mitnahm, um das Metall Professor Stromeyer, dem Entdecker des Cadmiums, vorzulegen, der es auch als solches anerkannte. Seine Verehrung für Blumen-

bach, dessen Handbuch der Naturgeschichte er eifrig studirt hatte, gab ihm den Muth, den berühmten Mann bei dieser Gelegenheit zu besuchen und sich die Merkwürdigkeiten seines weltbekannten Kabinetts zeigen zu lassen.

Der junge Wöhler lernt nunmehr mit immer besserem Verständniss chemische Vorgänge kennen, denn während er Anfangs bei seinen Versuchen nur auf Hagen's alte Experimentalchemie beschränkt war, das einzige chemische Werk, das er besass, und nach dem schon sein Vater die Chemie gehört hatte, steht ihm jetzt Dr. Buch's reiche Bibliothek zu Gebote. Chemische Versuche sind ihm recht eigentlich zur Leidenschaft geworden und erfüllen ganz seinen Sinn. Seine Stube verwandelt er nach und nach in ein Laboratorium voller Gläser, Retorten, Kolben und Steine, alles in grösster Unordnung. Glühversuche, die er hier nicht vornehmen kann, macht er in der Küche, wo alle Kohlenbecken in Beschlag genommen werden. Auch eine kleine Volta'sche Säule baut er sich auf aus grossen russischen Kupfermünzen und Zinkplatten und lernt ihre Kraft kennen, das Wasser zu zersetzen und Zuckungen in den Armen hervorzubringen. Zur Reduction des Kaliums reicht ihre Stärke allerdings nicht aus; aber seine Begierde, dieses merkwürdige Metall, das er nur aus der Beschreibung kannte, zu sehen und zu besitzen, ist so gross, dass er die Darstellung auf chemischem Wege in die Hand nimmt. Das Metall wurde damals noch gewöhnlich nach dem Verfahren von Gay-Lussac und Thenard mit Hülfe des Eisens bei hoher Temperatur gewonnen. Aber schon hatte Curaudau (1808) gezeigt, dass Kalihydrat bei Weissgluth auch von der Kohle zerlegt wird. Es ist Curaudau's Process, welcher zur Ausführung gebracht wird. Als Ofen dient dazu ein grosser alter Graphittiegel, den Münzmeister Bunsen geschenkt, von welchem überdies ein Blasebalg entliehen war, den Wöhler's Schwester ziehen muss. Die Operation gelingt über alle Erwartung, und gross ist das Vergnügen der kleinen chemischen Genossenschaft, als ihnen die ersten Kaliumkügelchen entgegenblinken.

Uebrigens interessirte und beschäftigte den Knaben noch manches Andere; so hatte er regelmässig Unterricht im Zeichnen, eine Fertigkeit, auf welche sein Vater, der selbst gut zeichnete, grossen Werth legte; auch hat er wiederholt Schulpreise für seine Leistungen in dieser Kunst erhalten. Bei Excursionen in der Umgegend, im Taunus, am Rhein, hatte er stets sein Skizzenbuch bei sich und zeichnete nach der Natur; er versuchte sich sogar im Oelmalen und Radiren, worin er besonders durch den Verkehr mit dem befreundeten Maler Morgenstern unterstützt wurde. Zu seinen Liebhabereien gehörten ferner antike Münzen, von denen er eine ganz ansehnliche Sammlung besass sowie auch von römischen Urnen, Lampen, Legionsteinen, die damals in den ehemaligen Römerlagern bei Heddernheim, Mainz, Wiesbaden noch häufig

gefunden wurden. Auch mit der poetischen Literatur unseres Vaterlandes, welche damals bereits einen so mächtigen Aufschwung genommen hatte, fing er an, sich näher bekannt zu machen, geleitet zumal von einem jungen Maler, bei dem er Unterricht im Zeichnen hatte.

Wöhler's Jugendjahre fallen in die Zeit, in welcher unser Vaterland unter dem Joche unerträglicher Fremdherrschaft schmachtete. Er war noch zu jung, um den Druck in seiner ganzen Schwere zu empfinden oder sich an der glorreichen Bewegung zu betheiligen, welche Europa von dem verhassten Despoten befreite. Erinnerungen an die grossen Begebenheiten jener Zeit sind ihm gleichwohl in reicher Fülle geblieben. Als Knabe hat er den fränkischen Imperator an der Spitze seiner Legionen in Frankfurt einreiten sehen, und einige Jahre später war er mit seinen Kameraden jubelnd den Kosaken und Baschkiren und wie sie alle hiessen, die Söhne der nordischen Steppe, entgegengezogen, als sich nach der grossen Völkerschlacht die Heeressäulen der Verbündeten dem Rheine zudrängten. — Oft noch in späten Jahren sind diese unvergesslichen Eindrücke in Wöhler's Gedächtniss aufgetaucht.

Unser junger Freund, obwohl immer noch auf der Frankfurter Schule, war mittlerweile aus einem zarten, fast könnte man sagen schwächlichen Knaben zu einem kräftigen, lebensfrischen Jünglinge herangereift. Er selbst schreibt diese glückliche Umwandlung der besonderen Sorgfalt zu, welche die Eltern auf seine physische Entwicklung, auf Stärkung und Abhärtung seiner nicht eben robust angelegten Organisation verwendeten. Beständige körperliche Uebungen, Reiten, Voltigiren, Fechten, Schwimmen, endlich Bethheiligung an Jagden in Sommerhitze und Winterkälte gehörten zu dem wohldurchdachten Erziehungsplane seines Vaters.

Im Frühjahr 1820, also fast in seinem 20. Jahre, wurde Wöhler aus Prima zur Universität entlassen. Sowohl weil es am meisten seiner Neigung entsprach, als auch weil sich in diesem Fache durch verschiedene günstige Umstände für ihn die besten Aussichten für die Zukunft zu eröffnen schienen, war im Familienrath beschlossen worden, dass er Medicin studiren solle. Das erste Studienjahr brachte er in Marburg zu, wo, wie wir gesehen haben, auch sein Vater studirt hatte, und wo noch alte Freunde lebten, die den unerfahrenen Studenten leiten und beaufsichtigen sollten. In wie weit diese Erwartungen in Erfüllung gegangen sind, darüber ist Näheres nicht bekannt geworden. So viel steht aber fest, dass der junge Studiosus mit Eifer die Vorlesungen über Mineralogie bei Ullmann, über Botanik bei Wenderoth, über Physik und Mathematik bei Gerling und über Anatomie bei Büniger besuchte, an dessen Secir-Uebungen er sich ebenfalls betheiligte. Die Chemie, noch immer seine Lieblingsbeschäftigung, wurde im ersten Semester nicht gelesen; aber auch im zweiten

hörte er sie nicht, weil Professor Wurzer inzwischen seinen jugendlichen Ehrgeiz verletzt hatte. Zum grossen Verdruss seines Hauswirthes hatte er nämlich auch in Marburg seine Wohnstube zum Laboratorium gemacht und angefangen, sich mit Versuchen über die Schwefelblausäure und andere Cyanverbindungen zu beschäftigen. Er entdeckte dabei das Jodecyan; wenigstens war es für ihn eine Entdeckung, da er nicht wusste, dass dieser Körper schon von Humphry Davy dargestellt worden war. In der Freude seines Herzens theilte er seinen Fund dem Professor Wurzer mit; dieser aber, dem das Jodecyan offenbar eben so neu war wie unserem jungen Forscher, wollte sich auf die Sache nicht näher einlassen. Er scheint ihm sogar ziemlich unfreundliche Vorwürfe gemacht zu haben, dass er als Student auf Entdeckungen ausgehe statt bei seinen medicinischen Studien zu bleiben. Jedenfalls war Wöhler, der im Uebrigen die Nachsicht und Vergebung selber war, auch in späteren Jahren nicht ganz gut auf Wurzer zu sprechen. Durch Vermittelung des Dr. Buch wurden die kleinen in Marburg ausgeführten Arbeiten nachher, 1821, in Gilbert's Annalen publicirt²⁾. In der Abhandlung über Schwefelblausäure lesen wir mit Interesse eine genaue Beschreibung des Verhaltens des Schwefelcyanquecksilbers in der Wärme³⁾. Die damals beschriebenen Erscheinungen haben Jahrzehende später zu einer vielbeliebten Spielerei Veranlassung gegeben. Wir alle haben seiner Zeit die »Pharaoschlange« bewundert, allein nicht Jedem dürfte es bekannt geworden sein, dass dieselbe zuerst in dem improvisirten Laboratorium des Marburger stud. med. Friedrich Wöhler aufgetaucht ist.

Nach Verlauf eines Jahres bezog Wöhler die Universität Heidelberg, im Voraus erfüllt von Enthusiasmus für Leopold Gmelin, der ihm in der That auch während seiner ganzen Studienzeit der liebste Lehrer und wohlwollendste Freund und Rathgeber geworden ist. Vor Allem wünschte er die chemischen Vorlesungen bei ihm zu hören; Gmelin hielt es aber für unnöthig und für Zeitverlust, und so ist es gekommen, dass, — merkwürdig genug, — Wöhler niemals Vorlesungen über Chemie gehört hat. Um so mehr gewann er aber durch den persönlichen Verkehr mit Gmelin und durch die Gelegenheit, in seinem Laboratorium zu arbeiten. Fast alle Zeit, die ihm die medicinischen Studien übrig liessen, verwendete er auf Chemie, und selbst gegen das Ende seiner Studienzeit, wo namentlich die praktische Medicin seine Zeit fast ganz in Anspruch nahm, blieb es ihm Bedürfniss, täglich in den alten Klostergang, das Laboratorium, wenigstens einmal hineinzusehen. Hier hatte er die Versuche über die Cyansäure begonnen, deren

²⁾ »Erhitzt man es (das Schwefelcyanquecksilber) gelinde, so schwillt es plötzlich, sich gleichsam aus sich selbst in wurmartigen Gestalten windend, um das Vielfache seines vorigen Umfangs auf.« (Gilb. Ann. LXIX, 272.)

Ergebnisse in zwei 1822 und 1823 veröffentlichten Abhandlungen ³⁾ niedergelegt sind. In diesen Abhandlungen, welche gewissermaassen das Vorspiel zu der berühmten Harnstoff-Untersuchung darstellen, wird die Bildung der Cyansäure durch die Einwirkung des Cyans auf Batyt beschrieben. Aus ihrem Rahmen tritt uns bereits der vollendete chemische Forscher entgegen. Von besonderem Einfluss auf Wöhler's Entwicklung ist es auch gewesen, dass um diese Zeit Gmelin und Tiedemann mit ihren gemeinschaftlichen chemisch-physiologischen Untersuchungen beschäftigt waren. Er hatte sich Tiedemann's besonderer Gunst zu erfreuen und verdankte diesem trefflichen Manne die lebhafteste Anregung für die Physiologie. Vielleicht mit auf seine Veranlassung unternahm er die Lösung einer von der medicinischen Facultät gestellten Preisfrage über den Uebergang von Materien in den Harn, worüber er eine grosse Zahl von Versuchen anstellte, theils an sich selber, meist aber an Hunden. Er war so glücklich, seiner Arbeit den Preis zuerkannt zu sehen. Obgleich er sie als Dissertation hätte benutzen können, zog er es vor, sie in Tiedemann's Zeitschrift für Physiologie (1824) aufnehmen zu lassen ⁴⁾.

Auch diese Arbeit muss als eine bahnbrechende bezeichnet werden. Für eine ganz erhebliche Anzahl von mineralischen und organischen Stoffen wird der Uebergang in den Harn nachgewiesen. Organische Säuren, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Gallussäure und Benzoësäure, finden sich in der Form von Alkalisalzen wieder. Die wiedergewonnene Benzoësäure sieht aber, merkwürdig genug, wie Salpeter aus und hinterlässt bei der Sublimation einen Rückstand von Kohle: die Hippursäure war damals noch nicht entdeckt. Die Alkalisalze der Apfelsäure, Weinsäure und Citronensäure finden sich als Carbonate wieder. In der Umwandlung des rothen in gelbes Blutlaugensalz giebt sich bereits die reducirende Kraft des Organismus zu erkennen. Recht bemerkenswerth ist es, dass Wöhler schon damals die Bestandtheile des Harns als im Blute fertig gebildet annahm; wenn sie bisher nicht beobachtet worden seien, meint er, so trage die Unvollkommenheit der Methode die Schuld; jedenfalls würden sie gefunden werden. Wir wissen heute, in welchem Umfange Wöhler's Prophezeiung in Erfüllung gegangen ist ⁵⁾.

Praktischer Arzt zu werden blieb übrigens noch immer das Hauptziel, das er vor Augen hatte, und seine Neigung dazu war in der letzten Zeit durch die nähere Kenntniss der praktischen Seite der Medicin bei dem Besuch der Kliniken noch gesteigert worden. Ganz besonders zog ihn zuletzt die Geburtshilfe an, für die Nägele seine Schüler zu begeistern wusste. Als sicher annehmend, dass Wöhler sowohl als sein ihm nahe befreundeter Studiengenosse G. Spiess sich vorzugsweise diesem Theile der Heilkunde widmen würden, bevorzugte er die beiden jungen Leute in dem Maasse, dass sie bei allen

Geburten, die während ihres letzten Semesters in seinem Institute vorkamen, gegenwärtig sein durften.

Am 2. September 1823 bestanden Wöhler und G. Spiess das Facultäts-Examen und wurden zu Doctoren der Medicin, Chirurgie und Geburtshülfe *insigni cum laude* promovirt. Wöhler sollte sich nun auf Reisen begeben und grössere Hospitäler besuchen; da gab Gmelin seinem Lebenslaufe eine andere Richtung, indem er ihm rieth, nach seinem Beispiel die praktische Medicin aufzugeben und sich ganz der Chemie zu widmen. Ohne sich lange zu besinnen und im Voraus der Zustimmung seines Vaters gewiss, ging er mit Vergnügen auf Gmelin's Vorschlag ein. Auf dessen weiteren Rath und ermuthigt durch die günstige Art, wie Berzelius in seinem Jahresberichte Wöhler's erste Arbeiten besprochen hatte, fragte er bei diesem an, ob er ihm gestatten wolle, bei ihm zu arbeiten. Die Antwort ¹⁾, welche Berzelius dem jungen Manne ertheilte, ist für Schreiber und Empfänger des Briefes gleich bezeichnend, weshalb wir sie dem Wortlaute nach wiedergeben:

Stockholm, den 1. August 1823.

Wer unter der Leitung des Hrn. Leopold Gmelin Chemie studirt hat, findet gewiss bey mir sehr wenig zu lernen. Dem ungeachtet will ich mir nicht die glückliche Gelegenheit, Ihre persönliche Bekanntschaft zu machen, versagen, und werde Sie daher herzensgern als meinen Arbeits-Kameraden annehmen. Nur wünsche ich, dass Sie nicht bekannt machen, dass Ihre Reise nach Stockholm durch ein zwischen uns getroffenes Uebereinkommen bedingt wird, weil ich ein paar anderen, die ich entweder für ganz Anfänger oder solche, die sich durch ihre ausländischen Studien geltend machen wollten, zu halten Ursach habe, eine abneigende Antwort gab.

Sie können kommen, wann Sie wollen. Vermuthlich sind Sie nicht eher als gegen Ende von September fertig. Ich mache eine kleine Reise im August und September, um den Professor Mitscherlich bey einem gemeinschaftlichen chemischen Freunde in Schonen zu treffen, und werde dann in der letzten Hälfte von September zurückkommen.

Haben Sie die Güte, Hrn. Hofrath Gmelin meinen Respect zu melden.

An
Hrn. F. Wöhler in Heidelberg.

Ganz ergebenst
Jac. Berzelius.

Dieser Brief eröffnet die lange und höchst interessante Correspondenz, welche Wöhler mit Berzelius bis zu dessen Tode geführt

hat, und auf welche wir in der Folge mehr als einmal zurückkommen werden.

Es versteht sich von selbst, dass Wöhler, nachdem er diese freundliche Zusage erhalten hatte, die Reise nach Stockholm alsbald antrat. Die schwedische Reise sowie überhaupt seinen fast einjährigen Aufenthalt bei Berzelius hat er in den »Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft« vom Jahre 1875 unter dem Titel »Jugend-Erinnerungen eines Chemikers« ausführlicher beschrieben; diesem reizenden Gedenkblatt sind einige Züge entnommen, welche zur Vervollständigung diesem Lebensbilde eingefügt sind.

WÖHLER'S SCHWEDISCHE REISE.

Wir erhalten einen eigenthümlichen Einblick in die Verkehrsmittel jener Zeit, wenn wir erfahren, dass Wöhler in Lübeck genöthigt war, fast sechs Wochen auf den Abgang eines Schiffes zu warten. Für diesen empfindlichen Verlust an Zeit entschädigte ihn der Umgang mit dem Apotheker F. Kindt, einem grossen Enthusiasten für Naturwissenschaften, mit dem er bekannt geworden war. Die schnell Befreundeten experimentirten vom frühen Morgen bis zum späten Abend miteinander, und es gelang ihnen zumal die Darstellung des Kaliums⁵⁾ nach dem auf die ältere Beobachtung Curandau's begründeten Verfahren von Brunner, welches derselbe kurz vorher bekannt gemacht hatte; sie waren dabei auf die gute Idee gekommen, als Reductionsgefäss eine der schmiedeeisernen Flaschen anzuwenden, in denen das Quecksilber im Handel vorkommt. In diese Flasche war ein knieförmig gebogener Flintenlauf eingeschraubt, dessen offenes Ende ohne Weiteres in das in einem offenen Mörser befindliche Steinöl tauchte. Jedermann weiss, dass sich die Verwendung der Quecksilberflaschen für diesen Zweck bis auf den heutigen Tag in den Laboratorien erhalten hat. Mit Hülfe dieser einfachen Vorrichtung gelang es ihnen, das Kalium in Quantitäten darzustellen, wie sie vorher noch nicht erhalten worden waren. — Es verdient bemerkt zu werden, dass diese Erfahrungen nicht ohne Einfluss auf die Versuche geblieben sind, welche Berzelius bald nachher über die Isolirung des Siliciums, Bors und Zirconiums angestellt hat.

Auch sein Interesse für Mineralien konnte Wöhler während dieses Aufenthaltes befriedigen sowohl in Kindt's reicher Sammlung als auch in dem grossen Mineralienlager seines alten Bekannten Menge, den er hier wiederfand.

Als endlich das kleine Segelschiff, mit dem er in so später Jahreszeit die Reise noch wagte, volle Ladung hatte, segelte es am 25. October von Travemünde ab und landete nach einer äusserst

stürmischen aber ungewöhnlich kurzen Fahrt von nur vier Tagen an dem felsigen Gestade von Dalarö, einer kleinen Festung, von wo aus man damals, zur Umgehung des langen Seewegs durch die Scheeren, zu Land nach Stockholm zu fahren pflegte. Von seiner Begegnung mit dem alten Commandanten des Forts, welche ihm offenbar einen sehr angenehmen Eindruck hinterlassen hat, erzählt Wöhler eine hübsche Anekdote. Als er den Graubart, mit dem er sich vermittelt eines Dolmetschers unterhalten hatte, nach den Passgebühren fragte, antwortete dieser, dass er für die Wissenschaft und seinen berühmten Landsmann Berzelius eine viel zu hohe Achtung habe, als dass er von Einem, der, um seine Studien unter dessen Führung fortzusetzen, eine so weite Reise gemacht habe, etwas annehmen könne. In gehobener Stimmung ob so gastlichen Empfangs an nordischer Küste trat Wöhler den Weg nach der Hauptstadt an. Der Proviant, den er für eine Reise in so später Jahreszeit auf mindestens drei Wochen berechnet hatte, war schnell unter die Schiffsmannschaft vertheilt, alsdann wurde eine kleine offene Karre bestiegen, welche ihn bei strömendem Regen noch an demselben Abend nach Stockholm brachte, wo er sich nach langem Hin- und Herfahren schliesslich in einen Keller einquartierte, denn Gasthäuser gab es damals in der schwedischen Hauptstadt noch nicht.

Bei Berzelius fand er die freundlichste Aufnahme.

Zu einer Zeit, welche es sich ganz eigentlich zur Aufgabe gemacht zu haben scheint, die Hilfsmittel der chemischen Forschung nach allen Richtungen hin zu entwickeln, welche zumal die grossen, reich ausgestatteten, vortrefflich eingerichteten Laboratorien in's Leben gerufen hat, von denen sich unsere Vorfahren nichts träumen liessen, ist es gewiss nicht ohne Interesse, etwas über die Räume und Apparate zu erfahren, welche den Koryphäen der Wissenschaft vor einem halben Jahrhundert für ihre grossen Arbeiten zur Verfügung standen.

Hören wir, was uns Wöhler über die Localitäten mittheilt, in denen Berzelius seine berühmten Untersuchungen ausgeführt hat:

Als er mich in sein Laboratorium führte, erzählt Wöhler, war ich wie in einem Traume, wie zweifelnd, ob es Wirklichkeit sei, dass ich mich in diesen classischen Räumen befinde. Neben dem Wohnzimmer gelegen, bestand es aus zwei gewöhnlichen Stuben mit der einfachsten Einrichtung; man sah darin weder Oefen noch Dampf-abzüge, weder Wasser- noch Gasleitung. In der einen Stube standen zwei gewöhnliche Arbeitstische von Tannenholz; an dem einen hatte Berzelius seinen Arbeitsplatz, an dem anderen ich den meinigen. An den Wänden waren einige Schränke mit den Reagentien aufgestellt, die nicht in allzureicher Auswahl vorhanden waren, denn als ich zu meinen Versuchen Blutlaugensalz bedurfte, musste ich es mir von

Lübeck erst kommen lassen. In der Mitte der Stube standen die Quecksilberwanne und der Glasblasetisch, letzterer unter einem in den Stubenofen-Schornstein mündenden Rauchfang von Wachstaffet. Die Spülanstalt bestand aus einem Wasserbehälter von Steinzeug mit Hahn und einem darunter stehenden Topfe. In dem andern Zimmer befanden sich die Wagen und andere Instrumente, nebenan noch eine kleine Werkstatt mit Drehbank. In der Küche, in der die alte gestrenge Anna, Köchin und Factotum des nordischen Meisters, der damals noch Junggeselle war, das Essen bereitete, standen ein kleiner Glühofen und das fortwährend geheizte Sandbad.

Wöhler war damals der einzige, der in diesem Privatlaboratorium von Berzelius thätig war; vor ihm waren Christian Gottlob Gmelin, Mitscherlich und Heinrich und Gustav Rose dort gewesen; nach ihm kam Gustav Magnus. Wöhler war so glücklich, in einer Zeit bei Berzelius zu arbeiten, in welcher derselbe in seiner Vollkraft mit den schönen Untersuchungen über die Fluorverbindungen, das Silicium, das Bor u. s. w. beschäftigt war. Es war für ihn höchst belehrend, diese Forschungen in ihrem speciellen Verlaufe zu verfolgen, dabei alle die sinnreichen Mittel und Methoden kennen zu lernen, die Berzelius eigenthümlich waren, und ihm in der Beschaffung des Materials dazu behülflich sein zu können. Es war durchaus kein methodischer Unterricht, den er ertheilte; er liess Jeden selbständig machen, was er wollte; aber man durfte ihn fragen und sich über den Gegenstand, mit dem man beschäftigt war, mit ihm unterhalten.

Die ersten Arbeiten, die Wöhler auf Berzelius' Rath vornahm, waren quantitative Mineraluntersuchungen, denn in der Anwendung der Wage hatte er noch wenig Uebung. Berzelius gab ihm zunächst einen neuen Zeolith zur Analyse. »Eigentlich«, erzählt uns Wöhler, »machte er sie selber, um mir die Methode und alle die kleinen Handgriffe zu zeigen, welche ihm zur Verfügung standen.« Dann erhielt der junge Analytiker den Lievrit zur Untersuchung, dessen Analyse er zur Prüfung seiner Ausdauer so oft wiederholen musste, bis übereinstimmende Resultate erzielt wurden. Hatte Wöhler etwas flüchtig gearbeitet, so war Berzelius' stereotype Bemerkung: »Doctor, das war schnell aber schlecht«. Nebenbei beschäftigte sich unser junger Freund mit der Darstellung von Körpern, die er wenig oder noch nicht kannte: Selen, Lithion, Ceroxyd, Wolfram. Von letzterem entdeckte er einige neue Verbindungen, namentlich mit dem Chlor, über die eine kleine Abhandlung in die Schriften der schwedischen Akademie aufgenommen wurde⁶⁾; in derselben finden wir auch das merkwürdige, in messinggelben Würfeln krystallisirende Wolframoxydul-Natron, ein Reductionsproduct des sauren wolframsauren Alkalis, beschrieben, welches die Industrie, allerdings erst ein Vierteljahrhundert später, für die Herstellung von

Broncefarben zu verwerthen gesucht hat *). — Er analysirte auch eine von ihm im Granit von Stockholm aufgefundene neue Art von Orthit und beschrieb in Poggendorff's Annalen eigenthümlich krystallisirte Verbindungen von salpetersaurem Silber mit den Cyanüren des Silbers und des Quecksilbers ⁷⁾. — Ebendasselbst theilte er um diese Zeit Beobachtungen mit über das Verhalten des Cyans zum Schwefelwasserstoff, zum Schwefelkalium und zum Ammoniak ⁸⁾. Bemerkenswerth ist es, dass er mit letzterem, ausser oxalsaurem Ammoniak, eine krystallinische Substanz ⁹⁾ erhielt, die nach der von ihm gegebenen Beschreibung unzweifelhaft Harnstoff war, den er aber damals noch nicht als solchen erkannte. — Auch hatte er jetzt wieder die Untersuchungen über die Cyansäure ⁹⁾ aufgenommen, für die sich Berzelius lebhaft interessirte, da sie ihm für die Entscheidung der Frage über die Natur des Chlors von Wichtigkeit zu sein schienen. Es war die Zeit, um welche die Auffassung des Chlors als elementaren Körpers allgemeine Geltung gewann, und Wöhler erzählt uns von einer spasshaften Instruction, welche der langjährige heftige Bekämpfer der Chlorthorie eines Tages dem bereits erwähnten Factotum gab. Anna hatte nämlich beim Ausspülen eines Kolbens bemerkt, dass er nach oxydirter Salzsäure rieche, worauf ihr Berzelius bemerkte: »Anna, Du musst jetzt nicht mehr von oxydirter Salzsäure sprechen; von heute an musst Du Chlor sagen.«

Zu Hause verwendete Wöhler die langen Winterabende meist zur Erlernung der schwedischen Sprache, übersetzte zur Uebung Berzelius' Abhandlungen für Poggendorff's Annalen und konnte auch bald die Uebersetzung von Hisinger's mineralogischer Geographie von Schweden beginnen, zu der ihm der Verfasser das Manuscript geschenkt hatte. Dieser um die Botanik, Geognosie und Mineralogie von Schweden hoch verdiente Mann war es auch, der Berzelius während

*) »Sie krystallisirt in weissen, durchsichtigen, strahligen Krystallen, ist leicht in Wasser und Alkohol auflöslich. Ihre Auflösung ist neutral, und wird weder durch Silber-, Blei-, noch sonst eine Salz-Auflösung gefällt. Mit kaustischem Kali entwickelt sie kein Ammoniak, und in Schwefelsäure und Salzsäure löst sie sich ganz ruhig auf. Sie scheint Krystallwasser zu halten, indem sie beim Erhitzen schmilzt und dadurch, wenigstens theilweise, unter Entwicklung von viel Ammoniak zersetzt wird. Sie gesteht dann wieder und entwickelt eine Menge des der Essigsäure so ähnlich riechenden, sauer reagirenden Dampfes, der sich immer bei Zersetzung eines cyansauren Salzes durch eine Säure neben der Kohlensäure entbindet. Es sublimirt sich dabei in ziemlicher Menge eine pulverige, weisse, in Wasser unauflösliche Substanz, welche dieselbe zu sein scheint, die ich schon einmal bei einer anderen Gelegenheit in sehr geringer Menge erhielt. Glüht man die krystallisirte Substanz mit Kalium, so erhält man viel Cyankalium.« Pogg. Ann. III (1825), S. 178.

seiner Studienzeit auf das Liberalste unterstützt hatte. In den Sommermonaten mit ihren kurzen hellen Nächten wurden die langen Abende mit den Freunden Mosander, den beiden Retzius und Anderen vielfach zu Excursionen in die schöne Umgegend von Stockholm benutzt. Auch eines weiteren, in Gesellschaft von Berzelius, Hisinger, Arfvedson und C. Retzius unternommenen Ausflugs gedenkt Wöhler mit Vergnügen, nämlich einer sehr heiteren Fahrt nach Utö, jener durch ihre reichen Eisengruben und als erste Fundstätte des Petalits und Spodumens bekannten, nicht weit von der Küste entfernten Ostsee-Insel, wo eine kleine Bootladung voll von diesen und andern Mineralien gesammelt wurde. In dem Petalit und Spodumen von Utö hat Arfvedson bekanntlich später das Lithion aufgefunden.

Im Juli (1824) mussten die Arbeiten im Laboratorium zum Abschlusse gebracht werden, denn Berzelius erwartete um diese Zeit den Geologen Alexander Brongniart von Paris, dem er versprochen hatte, auf einer geologischen Reise, die er mit seinem Sohne Adolph, dem Botaniker, in Schweden und Norwegen zu machen beabsichtigte, Begleiter und Führer zu sein. Wöhler hatte das Glück, an dieser Reise Theil zu nehmen. Die Zeit gestattete es, dass er zuvor noch die durch ihre grossen Kupfergruben berühmte alte Bergstadt Fahlun besuchen konnte, wo er, mit Empfehlungsschreiben von Berzelius versehen, die freundlichste Aufnahme bei den Hüttenbeamten fand, welche ihn mit allen Sehenswürdigkeiten dieses so überaus merkwürdigen Districtes bekannt machten. Mit dem grössten Interesse betrachtete er die durch Berzelius' mineralogisch-chemische Arbeiten berühmt gewordenen, unter den Namen Finbo und Broddbo bekannten Stellen, an denen Berzelius und Gahn 1814 eine Reihe der schönsten Mineralien, die colossalen Berylle und Topase, Tantalite, Gadolinite, Orthite u. s. w. entdeckt hatten. Zu Skinskatteberg, dem Landsitze von Hisinger, traf er wieder mit Berzelius zusammen, mit dem er zunächst noch der Bastnäsgrube bei Riddarhytta, dem einzigen Fundorte des Cerits, einen Besuch abstattete. Auf den Halden dieser damals schon verlassenen Kupfergrube wurden Hunderte der ausgezeichnetsten Stufen von Cerit und Cerin gesammelt. Wöhler konnte eine ganze Kiste voll dieser werthvollen Mineralien an die Lübecker Freunde, Kindt und Menge, expediren. Von hier ging die Reise nach Helsingborg am Sund, wo auch bald die Brongniart's in Begleitung von Oersted eintrafen, denen, mehrere Tage in grosser Spannung vergeblich erwartet, endlich auch Sir Humphry Davy folgte, welcher, auf der Rückkehr von Norwegen, sich zufällig auf der Reise nach Kopenhagen befand. Wöhler war glücklich, den Mann zu sehen, dessen grosse Entdeckungen schon lange der Gegenstand seiner Bewunderung gewesen waren. Davy, dem er als junger Chemiker vorgestellt wurde, richtete einige aufmunternde

Worte an ihn, allein die Gedanken des berühmten Naturforschers schienen zu jener Zeit mehr beim Lachsfang und auf der Schnepfenjagd als bei der Physik und Chemie zu sein. Jedenfalls entschuldigte er sein spätes Kommen mit der noblen Passion, welche er in seiner »Salmonia« so anziehend beschrieben hat.

Nach Davy's und Oersted's Abreise begannen nun die Fahrten nach allen geologisch merkwürdigen Localitäten; zunächst über Lund nach dem südlichen Schweden, wo die Reisenden zumal den Kinnekulle erstiegen, einen auf der östlichen Seite des Wenernsees vereinzelt emporragenden Berg mit prachtvoller Aussicht, welcher durch seine eigenthümlichen Schichtungsverhältnisse sowie die Masse der darin vorkommenden Petrefacten für den Geologen ganz besonders wichtig ist, von hier zurück nach den interessanten Formationen in Ostgothland und dann, der Westküste entlang, nach Christiania. Von den mannichfaltigen Erlebnissen in der Hauptstadt Norwegens, wo die Reisenden mit dem Vicekönig des Landes, dem Kronprinzen Oscar, zusammentrafen, der am folgenden Tage den Storthing schliessen sollte, von der grossen Noth, unter solchen Umständen ein Unterkommen zu finden, und von dem wenig comfortablen Bivouac der Gesellschaft im Reisewagen geben uns die »Jugenderinnerungen« ein anziehendes Bild. Wir erfahren aus denselben überdies, wie die Reisenden, von dem lebenswürdigen Prinzen entdeckt, alsbald zur Tafel gezogen werden, für welche Berzelius im Mägdestübchen unter dem Dache vor einem Spiegelscherben grosse Toilette macht, und wie sie schliesslich auch noch einer viceköniglichen Einladung auf's Land folgen und den Kronprinzen und seine schöne Gemahlin auf einer anmuthigen Ruderfahrt durch die herrlichen Fjords der nordischen Küste begleiten. Die Gesellschaft hat mittlerweile in dem gastlichen Hause des Professors Maschmann freundliche Aufnahme gefunden, und nun wird Christiania drei Wochen lang der Mittelpunkt einer Reihe von höchst genussreichen wissenschaftlichen Excursionen. Zunächst besuchen sie die an der Küste zerstreuten Inseln, dann geht die Fahrt nach der an der Ausmündung des Drammenflusses in den Fjord gelegenen, durch den Holzexport bekannten Seestadt Drammen und von da auf einsamen Waldwegen nach Kongsberg, wo sie in die Silbergruben einfahren, um das eigenthümliche Vorkommen des gediegenen Silbers kennen zu lernen. Von Kongsberg wenden sich die Reisenden wieder nach Süden und gelangen auf einem Wege, der sich durch wildromantische Felsgegenden vielfach dem Christianiafjord entlang zieht, nach Laurvig, einem Städtchen, welches auf schönem Syenit mit blauschillerndem Feldspath steht, und in dessen Umgebung sie sich des Anblicks eines frischen Buchwaldes erfreuen, welcher, nachdem sie Wochen lang nichts als Tannen gesehen haben, mit

Frohlocken begrüsst wird. Die Reisenden befinden sich hier inmitten des grobkörnigen Syenits, und prächtige Elaeolithe, Zirkone und Pyrochlore können in grosser Anzahl gesammelt werden. Das äusserste Ziel der Reise ist die kleine Stadt Fredriksvärn, welche auf einer weit in die See sich vordrängenden Landzunge gelegen ist. Nach zehntägiger Abwesenheit kehrt die Gesellschaft höchst befriedigt wieder nach Christiania zurück. Gegen Ende August sagen die Reisenden der Hauptstadt Norwegens Lebewohl und gelangen, Schweden quer durchschneidend, Anfangs September nach Stockholm, von wo aus noch Upsala und die Eisengruben von Dannemora besucht werden.

Am 17. September nahm Wöhler von Berzelius Abschied und trat mit den Brongniart's die Rückreise an. Unterwegs wurde noch den Kobaltgruben zu Tunaberg ein Besuch abgestattet, wo die prachtvollen Kobaltglanz-Krystalle, in krystallinischem Kalkstein eingewachsen, vorkommen. Am 7ten Reisetage erreichte Wöhler mit seinen Gefährten das ihm bereits bekannte Helsingborg am Sund. Eine zweistündige Ueberfahrt bei stürmischem Meere brachte die Reisenden in den dänischen Hafen Helsingör, von wo sie den Weg nach Kopenhagen in kurzer Frist mit der Post zurücklegten. In der dänischen Hauptstadt wurden noch mehrere Tage dem Umgang mit Oersted, Zeise und Forchhammer sowie der Besichtigung der grossen Sammlungen gewidmet. In Lübeck trennte sich Wöhler von seinen ihm lieb gewordenen Reisegefährten, bei denen er elf Jahre später in Paris die freundlichste Aufnahme fand. Im October (1824) traf er wieder in Frankfurt ein, nachdem er zuvor noch mehrere Tage in Göttingen verweilt und Hausmann kennen gelernt hatte, der ihm später der liebste College geworden ist.

Die Reise nach Schweden und der fast einjährige Aufenthalt in dem Laboratorium von Berzelius haben einen entscheidenden Einfluss auf Wöhler's wissenschaftliche Laufbahn, man kann sagen, auf seinen ganzen Lebensgang geübt. Der Vielseitigkeit des deutschen Gelehrten, dessen Leistungen sich mit gleichem Erfolge auf dem Gebiete der unorganischen und organischen Chemie, der chemischen Analyse und des chemischen Theiles der Mineralogie und Physiologie bewegen, hat offenbar die allseitig schaffende Lebensarbeit des nordischen Forschers als Vorbild gedient. Und diese mächtige Anregung verdankte Wöhler keineswegs ausschliesslich dem verhältnissmässig immerhin nur kurzen persönlichen Verkehre mit dem unvergleichlichen Manne; aus diesem Verkehre hatte sich ein Freundschaftsverhältniss entwickelt, welches, ohne je auch nur die leiseste Trübung zu erfahren, bis zu Berzelius' Tode angedauert und, unbehindert durch die zwischen beiden Freunden liegende Entfernung, die wissenschaftliche Thätigkeit

Wöhler's, wie dieser gern und dankbar anerkennt, in fruchtbringender Weise beeinflusst hat. An die Stelle des persönlichen Umgangs ist ein ununterbrochener Briefwechsel getreten; es vergeht kein Monat, in welchem sich die Freunde nicht ihre Erlebnisse, zumal aber ihre wissenschaftlichen Erfahrungen mitgetheilt hätten. Wöhler hat die Briefe Berzelius' mit pietätvoller Sorgfalt aufbewahrt und dieselben, der Zahl nach mehrere Hundert, nach dem Tode des väterlichen Freundes der Schwedischen Akademie der Wissenschaft zum Geschenke gemacht. Nur wenige derselben sind veröffentlicht worden¹⁾, aber ein Blick in dieselben genügt, um zu erkennen, in wie hohem Grade sich Wöhler die, man könnte fast sagen, zärtliche Zuneigung seines Lehrers erworben hatte. In den späteren Briefen ist das trauliche Du an die Stelle des förmlicheren Sie getreten, und *Totus et tantus tuus* ist eine nicht selten vorkommende Unterschrift derselben. Indessen sind die Beziehungen der beiden Freunde keineswegs auf den Briefwechsel beschränkt geblieben. Noch dreimal war es ihnen vergönnt, wieder, wenn auch immer nur auf kurze Zeit, zusammenzutreffen, einmal schon nach wenigen Jahren (1827) in Berlin, von wo aus Beide nach dem südlichen Schweden reisten, um dem ihnen befreundeten Grafen Trolle-Wachtmeister, welcher sich durch seine zahlreichen Mineralanalysen einen Namen in der Wissenschaft gemacht hat, auf seinem Schlosse Årup einen Besuch abzustatten, dann (1835) auf der Naturforscher-Versammlung in Bonn, endlich, zehn Jahre später, in Göttingen, wo Wöhler glücklich war, seinen Freund, der sich noch im späteren Alter verheirathet hatte, mit seiner jungen Frau einige Tage unter seinem Dache zu beherbergen.

Wöhler war von seiner schwedischen Reise mit dem Vorsatze zurückgekehrt, sich der akademischen Laufbahn zu widmen. Es fragte sich nur noch, in welcher Weise dieser Vorsatz zur Ausführung gebracht werden solle. Bei einem Besuche, den er von Frankfurt aus seinen Gönnern Gmelin und Tiedemann machte, bestimmten diese ihn, sich in Heidelberg als Privatdocent für Chemie zu habilitiren. Der nun folgende Winter war für Wöhler ein sehr geschäftiger. In's elterliche Haus nach Frankfurt zurückgekehrt, begann er unverzüglich sich für die Habilitationsleistungen in Heidelberg vorzubereiten. Seine unverwüstliche Arbeitskraft gab sich indessen schon damals zu erkennen. Die angestrengte Arbeit hinderte ihn nicht, gleichzeitig die Beziehungen zu seinem väterlichen Freunde Dr. Buch wieder aufzunehmen, namentlich aber auch vielfach mit dem lebenswürdigen alten Sömmerring zu verkehren, der damals mit der Beobachtung der Sonnenflecken und mit den Versuchen über die Concentration des Weingeistes durch Membrane beschäftigt war, ja er trug kein Bedenken, auch noch die Uebersetzung von Berzelius' Jahresberichten zu über-

nehmen, die ihm Christian Gmelin in Tübingen angetragen hatte, der sie selber nicht mehr fortsetzen wollte. Er unterzog sich dieser Arbeit um so lieber, als das Honorar die Kosten der schwedischen Reise nach und nach zu decken versprach.

Zur Uebersiedelung nach Heidelberg kam es indessen nicht. Inmitten der Vorbereitungen für die Habilitation wurde Wöhler ein Vorschlag gemacht, welcher ihn veranlasste, — allerdings erst nach längerem Schwanken, — den Lieblingsplan der Heidelberger Privatdocentschaft aufzugeben. Es war um diese Zeit in Berlin von dem um die Stadt hochverdienten Bürgermeister von Bärensprung die städtische Gewerbeschule gegründet worden. Sie bestand Anfangs nur aus einer höheren Classe, in der Heinrich Rose den Unterricht in Chemie provisorisch übernommen hatte. Für diese Stelle nun war Wöhler, ohne dass er etwas davon wusste, von Heinrich Rose und Mitscherlich vorgeschlagen und besonders dringend von Leopold von Buch empfohlen worden. Letzteren hatte Wöhler schon als Student in Marburg kennen gelernt, indem er ihm von Professor Ullmann als Entdecker des Kali-Kalk-Harmotoms (Phillipsits) vorgestellt worden war. Wöhler hatte dieses früher noch nicht bekannt gewesene Mineral in einem Basaltbruch gefunden; es besass die charakteristische Krystallform des Harmotoms, und doch enthielt es, wie die Analyse zeigte, keinen Baryt. L. v. Buch interessirte sich um so mehr dafür, als er schon gegen Ende des vorigen Jahrhunderts eine Abhandlung über den gewöhnlichen Harmotom veröffentlicht hatte. Auf diese zufällige Weise war v. Buch auf Wöhler aufmerksam geworden, den er dann nachher, als es sich um die Besetzung jener Stelle handelte, in einem ausführlichen, die damaligen Berliner Verhältnisse und Persönlichkeiten beleuchtenden Briefe zur Annahme derselben zu bestimmen suchte.

Einige Bruchstücke aus diesem Briefe mögen hier folgen, weil sie zeigen, welchen Werth Leopold von Buch darauf legte, unsern jungen Freund für Berlin zu gewinnen, und wie sehr er, der schon weit ältere Mann, ihm zugethan war:

Mein lieber Freund!

Soll ich Sie anregen, die Stelle, welche sich Ihnen hier darbietet, anzunehmen? Die Begier Sie hier zu haben, Sie wirksam zu sehen, wo der Reibung, der Berührung, der literarischen Hülfsmittel ohne Vergleich mehr sind als in Würzburg, Giessen, Heidelberg, selbst in Frankfurt, lässt mich leicht glauben, es sei möglich, Sie für diese neue Stellung zu gewinnen. Die Anstalt ist gut und nicht für Schuhlose und Hemdsärmel bestimmt. Sie sehen aus der Anlage, dass die jungen Leute von 14—17 Jahren

sogar Latein verstehen sollen; daher sind sie vollkommen dazu geeignet, Ihnen in eigenen chemischen Arbeiten an die Hand zu gehen, und Sie werden die Gelegenheit finden, eine eigene chemische Schule zu stiften, um so mehr, da Ihre Lehren Gemüther aufregen, welche nicht die vorgefasste Meinung mitbringen, dass es etwas Grösseres und Edleres sei, Varianten in alten Pergamenten des Aristoteles, Plato und Cicero aufzufinden als zu untersuchen, woher es komme, dass Blasen im Wasser entstehen, wenn man Feuer darunter bringt. — — —

Der Aufenthalt in Berlin ist immer etwas werth. So viele junge treffliche Leute vereinigen sich jetzt hier: die achtungswerthen beiden Rose, der redselige, geistvolle Mitscherlich, Poggendorff; auch die kleine Frankfurter Colonie, welche hier sehr zusammenhält, wird Ihnen angenehme Stunden bereiten: Savigny, Bethmann-Hollweg, Ritter, Buttman.

Ist die Anwendung theoretischer Kenntnisse auf praktische Gegenstände Ihrer Neigung, Ihrem edlen Ehrgeiz zuwider, so können sich Ihnen, und sehr bald, glänzende Aussichten in Staatsgeschäften eröffnen, denn die Behörden fühlen sehr den Mangel von Räthen, welche gründliche Kenntnisse besitzen. Uebrigens könnten Sie auch hier ganz ruhig eine Universitätsstelle abwarten, wenn Ihnen diese mehr entspricht. Ich muss hinzufügen, dass Hr. von Bärensprung mir ausdrücklich versichert, dass man durchaus nur Chemie von Ihnen verlangt und nicht die sonst zu fürchtende Indiscretion begehen wird, Sie mit Fächern zu behelligen, für welche man eben keine Lehrer findet. — —

Nur soviel kann ich noch mit völliger Bestimmtheit versichern, dass Sie hier Freunde finden und viele sich erwerben werden. Bereden Sie sich mit Dr. Buch, lassen Sie mich Ihren Entschluss wissen und rechnen Sie stets auf den Antheil, den ich an Allem nehmen werde, was Ihr Wohl und Schicksal betrifft.

Mit ausgezeichnete Hochachtung

Ihr aufrichtiger Freund und Diener

Leopold von Buch.

Berlin (12 Linden), 10. Januar 1825.

In demselben Sinne spricht sich auch Berzelius aus. Er schreibt ihm:

Stockholm, den 30. November 1824.

Was die Berliner Stelle betrifft, so rathe ich, sie anzunehmen, wenn anders der Gehalt nicht zu knapp ist. Ich möchte gern meine nächsten Freunde in dem Centrum des wissenschaftlichen Deutschlands zusammenlebend wissen. Der Bedarf an guten Che-

mikern in Preussen ist gross, und der Stellen sind viele; man hat es hier stets in erster Hand, eine gute Stelle zu bekommen, wenn sich eine Gelegenheit zeigt. Da ich nichts mit Sicherheit über die Beschaffenheit jener Stelle weiss, über die mir schon vor längerer Zeit Rose Mittheilung gemacht hat, so habe ich diesem heute geschrieben und ihn ersucht, Sie von dem eigentlichen Zusammenhange zu unterrichten. Ich weiss nur, dass jetzt Rose den chemischen Unterricht giebt, den Sie demnächst übernehmen würden.

Gruss und Freundschaft

Jac. Berzelius.

Der Rath des väterlichen Freundes scheint den Ausschlag gegeben zu haben. Wöhler zögerte nicht länger mehr, die Berliner Stelle anzunehmen. Auf die Mittheilung seines Entschlusses erwiedert Berzelius:

Stockholm, den 15. März 1825.

Selten hat mir ein Brief so grosses Vergnügen gemacht wie der Ihrige, der mir anzeigt, dass Sie sich in Berlin niederlassen werden, was unter anderem auch in der Hinsicht erfreulich ist, dass wir dann zuweilen in Schonen bei Wachmeister zusammenkommen können, wozu Jeder nur 5 Tagereisen braucht. — — —

WÖHLER IN BERLIN.

Im März 1825 reiste Wöhler nach Berlin. Dort wurde er sofort unter dem Director Klöden als Lehrer der Chemie und Mineralogie angestellt, vorläufig für ein Jahr auf »gegenseitige Probe«, mit 400 Thaler Gehalt und einer bescheidenen freien Wohnung. Zugleich verpflichtete er sich, an bestimmten Winterabenden, gegen Honorar, chemische Vorträge für Fabrikanten und überhaupt ältere Geschäftsleute zu halten.

Das Directorium der Schule erkannte schnell, welche ausgezeichnete Kraft man an Wöhler gewonnen hatte. In dem Maasse, als sich die Anstalt entwickelte und ausdehnte, verbesserten sich seine äusseren Verhältnisse, und nach Verlauf weniger Jahre wurde ihm die Stelle definitiv übertragen mit einem ansehnlichen Gehalt und grosser, freier Wohnung in dem Hause der Anstalt selbst; 1828 wurde er durch einen königlichen Erlass zum Professor ernannt.

Der Aufenthalt in Berlin, die grösseren Hülfsmittel, die ihm hier zu Gebote standen, der rege wissenschaftliche Verkehr mit den Andern aus Berzelius' Schule, mit Mitscherlich, Heinrich und

Gustav Rose und mit dem ihm besonders innig befreundeten Gustav Magnus, die häufige Gelegenheit, in verschiedenen Kreisen mit zahlreichen hervorragenden Männern jener Zeit in Berührung zu kommen, alles dies konnte nicht verfehlen, anregend und belehrend zu wirken; auch hat Wöhler nie aufgehört, auf die in Berlin verlebten Jahre als auf einen höchst einflussreichen Abschnitt seiner Laufbahn zurückzublicken.

Von ganz besonderem Interesse war es für ihn, dass er sich fortwährend der Gewogenheit und Protection L. v. Buch's zu erfreuen hatte, so wie es auch zu seinen liebsten Erinnerungen gehörte, A. v. Humboldt persönlich kennen gelernt, seinen geistvollen, alle Gebiete des Wissens umfassenden Unterhaltungen beigewohnt, seine berühmten Kosmosvorträge gehört zu haben.

Das Local der städtischen Gewerbeschule war Anfangs in dem sogenannten »Fürstenhause« in der Kurstrasse. Es ist dies dasselbe Haus, in welchem Graf Ruggiero während der letzten Jahre vor seiner Hinrichtung längere Zeit gefangen gehalten wurde, und Wöhler begann daher, — seltsam genug, — seine erfolgreiche chemische Thätigkeit in Berlin unter demselben Dache, unter welchem mehr als ein Jahrhundert früher die fruchtlose alchemistische Laufbahn des unglücklichen Adepten zu einem traurigen Abschlusse gekommen war. Die städtische Gewerbeschule siedelte aber schon im Herbst 1826 nach No. 12 Niederwallstrasse über, wo sie unter dem allerdings etwas veränderten Namen »Friedrichs-Werdersche Oberrealschule« noch heute ihren Sitz hat. Dort war für Wöhler ein mit sehr bescheidenen Hilfsmitteln ausgerüstetes Laboratorium eingerichtet worden. In demselben befanden sich auch einige wenige Plätze, an denen geübtere Schüler sich mit analytischen Aufgaben und anderweitigen chemischen Operationen beschäftigen konnten. Zu den damals unter der Leitung des jungen Professors in dem Laboratorium der städtischen Gewerbeschule Arbeitenden gehörte der vor einigen Jahren verstorbene Theodor Scheerer, nachmals norwegischer Hüttenmeister und Professor in Christiania, später Professor in Freiberg, welchen Wöhler als seinen ersten Schüler zu bezeichnen pflegte.

Im Besitze eines eigenen Laboratoriums zögert Wöhler nicht, seinem Forschertriebe alsbald nach den verschiedensten Richtungen hin zu folgen. Die Darstellung des Chromoxyduls*), durch Glühen einer Mischung von Kaliumbichromat mit Salmiak¹⁰⁾, ist der entsprechenden Bereitung des Wolframoxyds nachgebildet, welche er schon in Schweden ausgeführt hatte. — Während seines Aufenthaltes in Stockholm war Berzelius die Isolirung des Siliciums gelungen; an diese

*) Chromoxyd.

Arbeit sich anlehnend bereitet Wöhler das Aluminium¹¹⁾ durch die Einwirkung von Kalium auf Aluminiumchlorid. Das neue Metall, als graues Pulver abgeschieden, wird unter dem Polirstahl grauweiss, es löst sich in Säuren und Alkalien und tritt direct mit Phosphor, Arsen, Schwefel, Selen und Tellur zusammen. Man erkennt, dass der von Wöhler zur Abscheidung dieses interessanten Metalles schon damals eingeschlagene Weg derselbe ist, auf welchem er dasselbe zwanzig Jahre später in grösseren Kugeln erhielt, und auf welchem es Sainte-Claire Deville bald darauf der Industrie zugänglich gemacht hat. — Nach demselben Verfahren gelingt Wöhler die Isolirung der seltenen Metalle Beryllium und Yttrium¹²⁾, welche sich als dem Aluminium ähnliche Elemente erweisen. — Dass sich seine Vorliebe für mineralogische Studien nicht gemindert hat, erhellt aus einer ganzen Reihe von Mineralanalysen, welche in Berlin ausgeführt werden. Der Pyrochlor¹³⁾ wird damals als hauptsächlich aus Titansäure, Kalk, Uranoxydul und Ceroxyd bestehend, — der Haytorit¹⁴⁾ als reine Kieselsäure erkannt, — für die Grün- und Braunbleierze¹⁵⁾ wird die allgemeine Formel festgestellt, nach welcher diese Mineralien Verbindungen sind von 1 Mol. Bleichlorid mit 3 Mol. tertiärem Bleiphosphat oder -arseniat, — endlich wird noch der Honigstein, gelegentlich einer Arbeit über die Honigsteinsäure¹⁶⁾ und ihre Salze, von Neuem analysirt. — Nebenbei erscheinen zahlreiche kleinere Arbeiten. Er beobachtet die Abscheidung schwammiger, palladiumhaltiger Kohle bei der Einwirkung des Palladiums auf die Weingeistflamme¹⁷⁾; — das Auftreten der Phosphorflamme bei der Bereitung des Phosphorkupfers durch Glühen von Kupfer, gebrannten Knochen, Kieselerde und Kohle veranlasst ihn zu dem erfolgreichen Versuche, den Phosphor durch Erhitzen von Knochenkohle, Sand und Kohle direct darzustellen¹⁸⁾; — Sementini's jodige Säure, aus Chlorkalium und Jod erhalten, wird als Chlorjod¹⁹⁾, — die von Becquerel aus Schwefelkohlenstoff durch Berührung mit Kupfer oder Kupferlösungen abgeschiedene vermeintliche Kohle als Schwefelkupfer²⁰⁾ erkannt; — Chlormetalle, mit ölbildendem Gas behandelt, liefern chlorärmere Metallverbindungen und Aethylenchlorid²¹⁾; — Nickel und Kobalt werden durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Schwefel vom Arsen getrennt²²⁾; — bei der Einwirkung von Flussspath und Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat endlich entsteht ein gasförmiges Manganfluorid²³⁾, welches an der Luft purpurrothe Nebel bildet. — Auf dem Gebiete der organischen Chemie sind zunächst eine Arbeit über die Darstellung des apfelsauren Blei's²⁴⁾ aus nicht ganz reifen Vogelbeeren und eine Abhandlung über die Natur der Picrinsäure²⁵⁾, welche damals den Namen Kohlenstickstoffsäure trug, zu nennen. Bemerkenswerth ist, dass ihm die explosiven Eigenschaften dieses Körpers auf einen Gehalt von Salpetersäure hinzudeuten scheinen. In der That erhielt er auch durch die Einwirkung von Braunstein

und Schwefelsäure, und ebenso von Baryt, Salpetersäure; er hält es aber hiermit noch keineswegs für bewiesen, dass gerade die Salpetersäure Ursache des explosiven Charakters der Säure sei; »es könnte dies auch salpetrige oder nur Stickoxydul sein«. Die erste Andeutung der Existenz einer der wichtigsten Gruppen organischer Verbindungen, der Nitrokörper, ist hiermit gegeben. — Der Arbeit über die Honigsteinsäure, in welcher durch sorgfältige Analyse einiger Salze die Sättigungscapazität festgestellt wird, ist bereits gedacht worden; interessant ist es aber, wenn wir, mit unseren heutigen Kenntnissen über die Natur dieses Körpers, in einer vor fünfzig Jahren geschriebenen Abhandlung lesen, dass der Verfasser unter den Zersetzungsproducten der Honigsteinsäure eine Säure erwähnt, »die am ersten noch mit der Benzoësäure Aehnlichkeit hat«^{*)}.

Alle übrigen Arbeiten der Berliner Periode in den Schatten stellend ist aber die von Wöhler im Jahre 1828 entdeckte künstliche Darstellung des Harnstoffs²⁶⁾. Die aus seinen früheren Versuchen abgeleitete Formel der Cyansäure war, wie weiter unten näher erörtert werden wird, von Liebig angefochten aber von Wöhler siegreich vertheidigt worden²⁷⁾. Im Laufe seiner Untersuchungen kam er auch wieder auf die eigenthümliche, weisse, krystallisirte Substanz zurück, welche er bei der Einwirkung des Cyans auf Ammoniakflüssigkeit erhalten hatte, und welche sich nun als »Harnstoff« entpuppte. Aber vernehmen wir die Worte, in denen er seinen classischen Versuch beschreibt²⁸⁾:

»Ich habe schon früher angegeben, dass man die oben erwähnte »krystallisirte weisse Substanz am besten erhält, wenn man cyansaures »Silberoxyd durch Salmiakauflösung oder cyansaures Bleioxyd durch »flüssiges Ammoniak zersetzt. Auf die letztere Art habe ich mir die zu »dieser Untersuchung angewendete nicht unbedeutende Menge davon »bereitet. Ich bekam sie in farblosen, klaren, oft mehr als zolllangen »Krystallen angeschossen, die schmale, rechtwinklige, vierseitige Säulen »ohne bestimmte Zuspitzung bildeten. Mit kaustischem Kali oder Kalk »entwickelt dieser Körper keine Spur von Ammoniak, mit Säuren »zeigt er durchaus nicht die so leicht eintretenden Zersetzungserscheinungen der cyansuren Salze, nämlich Entwicklung von Kohlensäure »und Cyansäure, und ebenso wenig fällt er, wie ein wirkliches cyansaures Salz thut, die Blei- und Silbersalze, er konnte also weder »Cyansäure noch Ammoniak als solche enthalten.

»Da ich fand, dass bei der letzteren Entstehungsart kein anderes »Product mitgebildet und das Bleioxyd rein abgeschieden wurde, so »stellte ich mir vor, es könne bei der Vereinigung von Cyansäure und »Ammoniak eine organische Substanz und zunächst vielleicht ein den

^{*)} Pogg. Ann. 1826, VII, 328.

²⁸⁾ Pogg. Ann. 1828, XII, 253.

»vegetabilischen Salzbasen ähnlicher Stoff entstehen; ich stellte daher
 »aus diesem Gesichtspunkte einige Versuche über das Verhalten der
 »Säuren zu dem krystallisirten Körper an. Er verhielt sich aber
 »indifferent gegen dieselben, die Salpetersäure ausgenommen, welche
 »in der concentrirten Auflösung dieses Stoffes sogleich einen aus
 »glänzenden Krystallschuppen bestehenden Niederschlag bildete. Diese
 »Krystalle zeigten, nachdem sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren
 »gereinigt worden waren, einen sehr sauren Charakter, und ich war schon
 »geneigt, sie für eine eigenthümliche Säure zu halten, als ich fand,
 »dass sie bei der Neutralisation mit Basen salpetersaure Salze gaben,
 »von denen sich durch Alkohol der krystallisirbare Stoff mit allen
 »Charakteren, die er vor der Einwirkung der Salpetersäure hatte,
 »wieder ausziehen liess. Diese Aehnlichkeit im Verhalten mit dem
 »Harnstoff veranlasste mich, vergleichende Versuche mit vollkommen
 »reinem, aus Urin abgeschiedenem Harnstoff anzustellen, aus denen
 »ganz unzweideutig hervorging, dass Harnstoff und jener krystallisirte
 »Körper oder das cyansaure Ammoniak, wenn man es so nennen
 »könnte, vollkommen identische Stoffe sind.«

»Das unerwartete Resultat«, sagt Wöhler in derselben Abhandlung, »ist auch insofern eine bemerkenswerthe Thatsache, als sie ein Beispiel von der künstlichen Erzeugung eines organischen und zwar sogenannten animalischen Stoffes aus unorganischen Stoffen darbietet.«

Das Auftreten von Harnstoff bei der Destillation der Harnsäure²⁸⁾, welche er bald darauf beobachtet, erklärt sich leicht durch das gleichzeitige Auftreten von Cyansäure und Ammoniak unter den Destillationsproducten.

Die Synthese des Harnstoffs ist im eigentlichen Sinne des Wortes eine epochemachende Entdeckung. Mit ihr war der Forschung ein neues Gebiet erschlossen, von welchem die Chemiker nicht zögerten Besitz zu ergreifen. Die heutige Generation, welche auf diesem ihr von Wöhler eroberten Gebiete alltägliche reiche Ernten einheimst, kann sich nur schwer in jene entfernten Zeiten zurückversetzen, denen das Zustandekommen einer organischen Verbindung im Körper der Pflanze oder des Thieres in geheimnissvoller Weise von der Lebenskraft bedingt erschien, und sie vermag sich daher auch kaum den Eindruck zu vergegenwärtigen, welchen der Aufbau des Harnstoffs aus seinen Elementen auf die Gemüther hervorbrachte. Damit soll nicht gesagt sein, dass die Chemiker für diese Entdeckung nicht vorbereitet gewesen wären. Schon seit geraumer Zeit schienen die Ergebnisse der chemischen Forschung auf dies Ziel hinzudeuten. Man hatte sich bereits längst daran gewöhnt, in den Körpern mineralischen Ursprungs die Vorbilder für die dem pflanzlichen und thierischen Organismus entstammenden Verbindungen zu erblicken, — in beiden Klassen dieselbe Verschiedenheit des Aggregatzustandes, dieselben Uebergänge aus

einem in den anderen, dieselben krystallinischen Formen, dieselbe Constanz der Verbindungsverhältnisse, dieselbe Aneinanderlagerung der Elemente nach ihren Atomgewichten oder Multiplen derselben, in beiden Klassen das Auftreten derselben Gattungen von Verbindungen! Aber alle Versuche, organische Körper aus ihren Elementen zusammenzufügen, wie dies für eine grosse Anzahl von Mineralsubstanzen bereits gelungen war, hatten sich bisher als erfolglos erwiesen. Die Chemiker jener Periode hatten gleichwohl das Vorgefühl, dass auch diese Schranke fallen müsse, und man begreift daher den Jubel, mit welchem die Botschaft einer neuen einheitlichen Chemie von den Geistern begrüsst ward. Mit der Umwälzung, welche sich in den Anschauungen vollzogen hatte, waren auch mit einem Male der Wissenschaft neue Wege und neue Ziele vorgezeichnet. Wer wüsste nicht, mit welchem Eifer diese Wege betreten, wie viele dieser Ziele erreicht worden sind!

Nur selten dürfte sich ein Chemiker im Laufe so weniger Jahre auf dem Gebiete der experimentalen Forschung einer gleichen Ernte hochwichtiger wissenschaftlicher Ergebnisse zu rühmen haben. Allein wenn sich Wöhler mit Recht dieser schönen Erfolge erfreute, so beglückte ihn ungleich mehr noch die jener Zeit angehörende Entfaltung eines Verhältnisses, welches er nie aufgehört hat, als eine der schönsten Errungenschaften seines Lebens zu preisen. Wir müssen hier des gegen das Ende der zwanziger Jahre mit Justus Liebig geschlossenen Freundschaftsbundes etwas ausführlicher gedenken.

Ungefähr gleichzeitig mit Wöhler's Untersuchungen über die Cyansäure hatte Liebig in Gemeinschaft mit Gay-Lussac in Paris die denkwürdige Arbeit über die fulminirenden Metallverbindungen Howard's und Brugnatelli's unternommen und die auffallende Thatsache festgestellt, dass in dem knallsauren Silber der mit dem Metall verbundene Körper, ungeachtet der grössten Verschiedenheit in den Eigenschaften, dieselbe procentische Zusammensetzung hat wie der im cyansauren Silber. Liebig, an der Richtigkeit von Wöhler's Analysen zweifelnd, glaubte durch eine, wie es sich nachher zeigte, mit nicht reinem cyansauren Silber angestellte Analyse die Annahme einer verschiedenen Zusammensetzung bestätigt zu haben und erklärte daher die Cyansäure für cyanige Säure, die Knallsäure aber für die wahre Cyansäure (1824). Dies veranlasste Wöhler zu neuen Analysen²⁷⁾, welche seine früheren Resultate vollkommen bestätigten.

Es ist hier der Ort nicht, auf die zahlreichen Untersuchungen einzugehen, welche seit jener Zeit zur Erklärung dieses damals so räthselhaft erscheinenden Verhältnisses angestellt worden sind. Uns interessirt hier nur, dass dieses Zusammentreffen auf demselben Arbeitsgebiete und die aus der Verschiedenheit ihrer Beobachtungen sich entspinnde Controverse, weit entfernt, Verstimmung hervorzurufen

oder gar Zwietracht zu säen, — wie sie bei solcher Gelegenheit in minder hochherzigen Gemüthern nur zu leicht erwacht, — im Gegentheil Veranlassung zu einem Freundschaftsbunde wird, wie ihn fruchtbringender die Geschichte der Wissenschaft kaum zu verzeichnen hat.

In Laufe des Winters, in welchem sich Wöhler mit den Vorbereitungen zur Habilitation in Heidelberg beschäftigte, war Liebig, der damals bereits Professor in Giessen war, nach Frankfurt gekommen, und die beiden jungen Chemiker hatten sich in dem Hause eines gemeinschaftlichen Freundes kennen gelernt. Ihre Zusammenkunft in Frankfurt war nur von kurzer Dauer, aber Beide trennten sich, ein Jeder mit der Ueberzeugung, einen Freund für's Leben gefunden zu haben.

Die Namen Liebig und Wöhler sind so innig verwachsen, dass wir mit lebhafter Theilnahme bei den ersten Beziehungen der beiden Männer zu einander verweilen. Sie treten uns in erwünschter Klarheit aus ihrem Briefwechsel entgegen.

Dieser höchst interessante und lehrreiche Briefwechsel ist zum grossen Theile erhalten, und es steht zu hoffen, dass er in nicht allzu ferner Zeit veröffentlicht werden möge. Wir fühlen uns beim Lesen dieser alten Briefe seltsam angemuthet: eine Zeit taucht vor uns auf, in welcher sich der noch immer mächtig emporstrebende Riesenbau der organischen Chemie nur erst in den eben zu Tage tretenden Grundmauern erkennen lässt.

Dem Verfasser dieser Skizze ist die Einsicht in den Briefwechsel zwischen Wöhler und Liebig mit der Erlaubniss gestattet worden, denselben für die Zwecke seiner Arbeit frei zu verwerthen. Er hat, wie die folgenden Blätter zeigen werden, von dieser Erlaubniss umfassendsten Gebrauch gemacht.

Auf einen Brief Wöhler's, der sich unter den uns vorliegenden nicht vorfindet, antwortet Liebig:

Giessen, 11. Februar 1829.

Lieber Herr Doctor!

Ihr geehrtes Schreiben vom 20. Januar habe ich durch Herrn Dr. Poggendorff richtig erhalten; als ein Beweis Ihrer fortwährenden freundschaftlichen Gesinnungen hat es mir das grösste Vergnügen gemacht. Sie können versichert sein, dass ich sie auf's Herzlichste erwidere, und dass die wenigen Stunden, die wir in Frankfurt zusammen verlebten, mir stets eine sehr angenehme Rückerinnerung gewähren. Ich bin überzeugt, dass unser Freundschaftsverhältniss durch die Scharmützel, die wir uns geliefert haben und noch liefern können, nie eine Störung erleiden wird, indem die Neutralität unserer Person jedem Unbefangenen das Zu-

trauen beweisen muss, das wir gegenseitig hegen; um so weniger kann darauf das Hetzen des Hrn. X. Einfluss haben, und nie hat es der Hochachtung Eintrag gethan, die ich für Sie hege.

Mit Bedauern habe ich vernommen, dass Sie unwohl sind. Ich habe dasselbe Uebel Jahre lang gehabt und musste alle Arbeiten im Laboratorium einstellen. Sie werden nicht eher sich zu schonen lernen, als bis Sie Frau und Kinder haben, was ich Ihnen von Herzen wünsche. Sie werden dann mehr Werth auf Ihre Gesundheit legen, für welche Jeder interessirt ist, dem die Wissenschaft lieb ist. Ich sehe mit Verlangen einer Zeile von Ihnen entgegen und bin mit unveränderlicher freundschaftlicher Gesinnung

hochachtungsvoll Ihr

Justus Liebig.

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Sacrow bei Potsdam, 8. Juni 1829.

Lieber Herr Professor!

Der Inhalt Ihres letzten Briefes an Poggendorff ist mir von diesem mitgetheilt worden, und es freut mich, dass er mir Veranlassung giebt, unsere im vorigen Winter angefangene Correspondenz fortzusetzen. Es muss wirklich ein böser Dämon sein, der uns immer wieder unvermerkt mit unsern Arbeiten in Collision bringen und das chemische Publicum glauben machen will, wir suchten dergleichen Zankäpfel als Gegner absichtlich auf. Ich denke aber, es soll ihm nicht gelingen. Wenn Sie Lust dazu haben, so können wir uns den Spass machen, irgend eine chemische Arbeit gemeinschaftlich vorzunehmen, um das Resultat unter unserm gemeinschaftlichen Namen bekannt zu machen. Versteht sich, Sie würden in Giessen und ich in Berlin arbeiten, nachdem wir uns in den Plan eingetheilt und uns von Zeit zu Zeit über den Fortgang Nachricht gegeben hätten. Ich überlasse die Wahl des Gegenstandes ganz Ihnen.

Es hat mich sehr gefreut, dass Sie ebenfalls die Identität der Brenzharnsäure und der Cyansäure*) gefunden haben. L. Gmelin wird sagen: Gott sei Dank, dass es eine Säure weniger giebt.

Ich bin auf einige Tage mit Magnus und seiner Familie auf deren Gut, um die freie Luft zu genießen. Ende Juli hoffe ich

*) Cyanursäure.

nach Frankfurt reisen und in Giessen Halt machen zu können, um die Freude zu haben, wieder ein Mal mit Ihnen zusammen zu sein.

Mit der grössten Hochachtung

Ihr Wöhler.

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 12. Juli 1829.

Ihr werthes Schreiben vom 8. Juni hat mir ein wahres Vergnügen gemacht. Den Vorschlag, eine gemeinschaftliche Arbeit durchzuführen, nehme ich mit Freuden an, und da Sie mir die Wahl des Gegenstandes überlassen, schlage ich folgendes vor: Die räthselhafte Natur des Stickstoffs hat mich, sowie vielleicht jeden Chemiker, veranlasst, einige Versuche über gewisse seiner Verbindungen anzustellen. Ich habe vor allem das Verhalten des Chlorschwefels zum Ammoniak im Auge, es bildet sich dabei eine Menge purpurrother, sehr flüchtiger Dämpfe, deren Verhalten an der Luft und zu Wasser u. s. w. zu untersuchen ist. Stickstoff wird bei dieser Reaction nicht frei.

Es freut mich sehr, Sie Ende Juli hier zu sehen, wo wir den Gegenstand näher besprechen können, nachdem Sie sich vorher ein wenig mit ihm bekannt gemacht haben.

Justus Liebig.

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Berlin, 22. November 1829.

Ich habe Ihren letzten Brief so lange unbeantwortet gelassen, dass ich kaum eine Entschuldigung vorbringen und nichts thun kann, als Sie um Verzeihung bitten. Das von Ihnen vorgeschlagene Thema zu einer gemeinschaftlichen Arbeit ist sehr interessant, aber von der Art, dass ich wegen meiner angegriffenen Gesundheit nicht wagen darf, darauf einzugehen. Vor Chlor, Brom und ihren flüchtigen Verbindungen habe ich jetzt eine wahre Antipathie. Sie werden im Augenblick einen schlechten Mitarbeiter an mir haben, da die Einrichtung eines neuen Laboratoriums und die Uebersetzung des Berzelius'schen Jahresberichtes fast alle meine Zeit in Anspruch nimmt. Indessen ist mir die Idee, eine Arbeit mit Ihnen gemeinschaftlich vorzunehmen, so lieb geworden, dass ich Ihnen einen anderen, leichteren Gegenstand vorschlagen möchte.

Bei einer früheren kleinen Arbeit über die Honigsteinsäure war mir durch ihr Verhalten zur Salpetersäure und das ihrer

Salze beim Erhitzen, ja selbst durch das Vorkommen des Honigsteins, die Idee gekommen, dass diese Säure vielleicht gar keinen Wasserstoff enthalte und der Oxalsäure analog zusammengesetzt sei. Um dies auszumitteln hatte ich mir schon eine neue Portion Ammoniaksalz bereitet, aber die Sache blieb liegen. Ich möchte Ihnen den eigennützigen Vorschlag machen, dass Sie die Analyse der Säure vornehmen und ich Ihnen das Material dazu liefere. Jedenfalls sende ich Ihnen anbei eine Probe Ammoniaksalz in schönen Krystallen, Honigstein ist hier nicht mehr zu haben; in Artern selbst soll er kaum mehr vorkommen.

Wenn Sie mit Gay-Lussac correspondiren, so erinnern Sie ihn doch an meine letzte Harnstoff-Harnsäure-Arbeit, dass sie in die *Annales de chimie* aufgenommen werde; denn was die Franzosen nicht darin finden, existirt nicht für sie.

Das erste Product aus meinem neuen Laboratorium ist, dass man ganz gut Phosphor bekommt, [vergl. ¹⁸)] wenn man ein Gemenge schwarz gebrannter Knochen und Sand bei starker Weissglühhitze destillirt.

Friedrich Wöhler.

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 26. November 1829.

Mit Vergnügen erhalte ich heute Ihre Zeilen vom 22., denn da ich von Ihrem Unwohlsein und Ihrer Badekur in Wiesbaden nichts wusste, so war ich über Ihr monatlanges Stillschweigen in einiger Sorge. Die gemeinschaftliche Arbeit vorzunehmen bin ich sehr wohl zufrieden, und ich werde sogleich Hand anlegen.

Ich beneide Sie um das schöne Verfahren zur Darstellung des Phosphors und bin neugierig, ob es im Grossen vortheilhaft sein wird.

— — — — —

In Bezug auf eine frühere Arbeit ist auch die Analyse der Bernsteinsäure und ihrer Salze wiederholt worden, ich bedauere, dass ich dabei Zeit und Mühe verloren habe, denn meine Resultate weichen um kein Viertelprocent von denen ab, welche Berzelius gefunden hat; es soll auch das letzte Mal sein, dass ich eine seiner Analysen wiederhole.

Mit einer neuen Säure muss ich Sie auch noch bekannt machen, die bekannt und nicht bekannt ist; es ist die Säure, welche Fourcroy und Vauquelin in dem Harn des Rindviehs und der Pferde gefunden haben. Sie ist keine Benzoësäure, sie

krystallisirt auch ganz anders. Beim Erhitzen sublimirt sie auch nur zum kleinsten Theil, verkohlt sich und verbreitet einen durchdringenden Geruch nach Kirschlorbeer.

Justus Liebig.

Ob wohl Wöhler, als er durch diesen Brief Kenntniss von der Entdeckung der Hippursäure erhielt, an die eigenthümliche, salpeterähnliche Krystalle bildende, bei der Sublimation einen Rückstand von Kohle lassende Benzoësäure gedacht hat, welche er schon als Student bei den Heidelberger Versuchen nach dem Genusse von Benzoësäure im Harn beobachtet hatte?

Unmittelbar nach diesem Briefe müssen die Freunde emsig mit den Versuchen über die Honigsteinsäure beschäftigt gewesen sein, denn schon nach wenigen Monaten haben sie dieselben hinreichend gefördert, um eine Veröffentlichung der Ergebnisse für angezeigt zu halten, und so erscheint denn im Anfang des nächsten Jahres (1830) die erste Arbeit, welche die Namen Liebig und Wöhler an der Spitze trägt²⁹). Die Untersuchung über die Honigsteinsäure knüpft unmittelbar an die frühere Arbeit Wöhler's an, welcher die Sättigungscapacität der Säure ermittelt hatte. Durch Verbrennung des Silber- und Ammoniumsalzes wird nun auch das Verhältniss zwischen der Anzahl von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen endgültig festgestellt. Unsere heutige Molecularformel der Honigsteinsäure ist in der That ein Multiplum des einfachsten atomistischen Ausdrucks, zu welchem Liebig und Wöhler durch ihre Versuche geführt worden waren. Gemeinschaftlich sind die Freunde später nicht mehr auf diesen Gegenstand zurückgekommen; einerseits mag die Schwierigkeit der Beschaffung des nöthigen Materials den Versuchen eine Grenze gesetzt haben, andererseits aber hatten Beide nicht aufgehört, ein Jeder auf seine Weise, sich mit den Säuren des Cyans zu beschäftigen³⁰), und es kann uns daher nicht Wunder nehmen, dass wir sie bald vereint den Räthseln, welche hier noch zu lösen waren, nachspüren sehen. Die Zusammensetzung des Harnstoffs war damals schon bekannt, ebenso die der Cyansäure (damals cyanige Säure genannt), aber für die Cyanursäure (die damalige Cyansäure), welche Serullas aus dem Chlorcyan gewonnen hatte, war man in Folge einer fehlerhaften Analyse zu einer falschen Formel gelangt, so dass sich ihre Beziehungen zum Harnstoff und der Cyansäure nicht erkennen liessen.

Die Grenzen, welche dieser Skizze gezogen sind, gestatten nicht, die Untersuchung der beiden Arbeitsgenossen im Einzelnen zu verfolgen, allein wir können es uns nicht versagen, einige der um diese Zeit gewechselten Briefe, wenn auch nur fragmentarisch, mitzutheilen, weil dieselben besser als jede andere Art der Darlegung einen Einblick nicht nur in die wissenschaftliche Auffassungs- und Forschungsweise,

sondern auch in den Charakter der beiden Freunde und ihr Verhältniss zu einander gestatten.

Im Anfange des Jahres 1830 schreibt Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Berlin, 17. Januar 1830.

Wenn ich Sie recht verstehe, so glauben Sie, dass die Cyansäure*) aus dem Harnstoff eine andere sei als die von Serullas aus dem Chloreyan erhaltene. Dieser Meinung kann ich nicht beistimmen, da ich mich durch vergleichende Versuche mit Säure aus dem Harnstoff und mit solcher, die von Serullas selbst dargestellt war, überzeugt habe, dass beide identisch sind. Aber das will ich gern zugeben, dass diese Säure eine andere Zusammensetzung hat, als von Serullas angegeben worden ist. Dieser Analyse habe ich nie getraut, und mein erster Vorsatz war auch, die auf beiden Wegen erhaltene Säure zu analysiren, wovon ich aber bis jetzt durch alle möglichen Umstände abgehalten worden bin. Auch werden Sie sehen, dass ich mich gehütet habe, in meinem Aufsatz ein Wort über die Zusammensetzung dieser Säure zu sagen, weil die Zersetzungsproducte des Harnstoffs bis jetzt mit seiner Zusammensetzung so sehr im Widerspruche stehen. Salze von dieser Säure habe ich aus Discretion gegen Serullas nicht gemacht, der in seiner Abhandlung eine Fortsetzung und Beschreibung dieser Salze verspricht.

Wenn Sie also, lieber Freund, eine Untersuchung über diese Säure vornehmen und für sie eine andere Zusammensetzung, als Serullas annimmt, finden, so kann ich nicht einsehen, wie Sie gegen mich streitend auftreten; wäre es auch wirklich der Fall, so würde es ja eigentlich nicht gegen die Person sondern gegen die Sache sein, was ich gewiss nie verwechseln werde. — — —

In einem einige Monate später geschriebenen Briefe wird der classische Versuch der Destillation der Cyanursäure mitgetheilt. Man erkennt, dass das halbe Jahrhundert, welches seit jener Zeit verstrichen ist, den scharfen Beobachtungen Wöhler's weder etwas hinzugefügt noch auch etwas von denselben hinweggenommen hat.

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Berlin, 21. März 1830.

Nachdem ich mir eine grössere Menge Cyansäure**) verschafft hatte, habe ich vorläufig eine kleine Destillationsprobe damit gemacht. Die kleine Retorte mündete in eine bis zu -12° abge-

*) Cyanursäure.

**) Cyanursäure.

kühlte Vorlage. Im Halse der Retorte sublimirte sich eine weisse, theils krystallinische, theils mehlig Substanz, und in der Vorlage sammelte sich eine bedeutende Menge einer farblosen, etwas trüben Flüssigkeit. Ich halte sie für cyanichte Säure. *) Sie hat höchst auffallende Eigenschaften. Ihr Geruch ist äusserst heftig, und beim Ausgiessen weiss man sich kaum zu helfen. Ich fühlte dabei ein Brennen auf der Haut, was mich veranlasste, ihre Wirkung auf die Haut zu prüfen. Der kleinste Tropfen, darauf gebracht, verursacht augenblicklich den heftigsten Schmerz, und in wenigen Secunden hat sich an der Stelle eine Blase erhoben. Es giebt gewiss nichts, was schneller so wirkt. So wie die Säure auf die Haut kommt, siedet sie und verwandelt sich in eine weisse Substanz, welche die Blase bedeckt.

Wenn das Gefäss, worin die Säure enthalten ist, anfängt weniger abgekühlt zu sein, so fängt die Säure an zu sieden, sich dabei augenblicklich zu einer weissen, breiigen Substanz zu verdicken, wodurch ein explosionsartiges gefährliches Umherschleudern der Masse entsteht, und in kurzer Zeit ist sie gänzlich in eine weisse, feste, geruchlose Substanz verwandelt. Das Sieden der Säure, wobei sie sich von selbst erwärmt, beruht also nicht auf Verdunstung sondern auf einer Zersetzung in sich. In grösserer Quantität wäre diese Säure eine der gefährlichsten Substanzen.

Die weisse Substanz, in die sie sich dabei verwandelt und die in Wasser ganz unlöslich ist, scheint Ihre Untercyansäure zu sein, die Sie bei der Zersetzung von cyanichtsauerm Kali mit Oxalsäure erhielten.

Das ist Alles, was ich bis jetzt über diesen Gegenstand weiss, heftiges Zahnweh verhinderte mich, die Versuche fortzusetzen.

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 25. Juni 1830.

Die in Ihrem letzten Schreiben mitgetheilten Resultate Ihrer Versuche mit der cyanigen Säure sind höchst interessant, ich bin überzeugt, dass ihre weitere Ausführung die Auflösung des Harnstoffruthsels mit sich bringt; ich habe jeden Tag mir vorgenommen Ihnen meine Versuche über den Harnstoff zuzusenden, um sie Ihrer Arbeit einzuverleiben, aber es überfiel mich jedesmal ein solches *malaise*, dass es nicht zur Ausführung kam. Dieser Ekel rührt daher, dass ich mit dieser Arbeit 2 Monate meines Lebens verloren habe, indem ich zu keinem Resultat gekommen bin.

*) Cyansäure.

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Berlin, 26. Juli 1830.

Ich schäme mich, lieber Freund, Ihnen, dem fleissigsten aller Chemiker, zu gestehen, dass ich seither nichts Chemisches gearbeitet habe, und dass die Versuche über die cyanichte Säure um keinen Schritt weiter gekommen sind. Sie werden glauben, dass ich alle Lust und Liebe zur Arbeit und zur Wissenschaft verloren habe; aber Sie werden Nachsicht haben, wenn ich zu einiger Rechtfertigung meiner Unthätigkeit die Gründe angebe. Sie sind 1) eine junge Frau; 2) die eilige Uebersetzung der Thierchemie; 3) ein durch das hohe Wasser feucht und unangenehm gewordenen Laboratorium; 4) eine Masse von Unterrichtsstunden wöchentlich, und dies Alles durch ein gemeinschaftliches Element, durch Trägheit und Bequemlichkeit, innig verbunden. Ich schreibe heute nur in der Hoffnung, mir dadurch das Vergnügen zu erkaufen, einen Brief von Ihnen zu erhalten. Ihre Briefe und die von Berzelius ersetzen mir jetzt das Vergnügen, das ich sonst bei eigenen chemischen Arbeiten hatte, doch hoffe ich, soll es sich bald wieder einstellen.

Und Wöhler hält Wort, schon nach Verlauf einer Woche folgen mehrere höchst interessante Mittheilungen.

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Berlin, 5. August 1830.

Ich habe angefangen, die 3 Wochen Ferien zu weiteren Versuchen über die cyanichte Säure anzuwenden, und will Ihnen die Resultate kurz mittheilen:

1. Cyanichte Säure, aus Cyansäure in einer Faraday'schen Röhre entwickelt, ist eben so wenig beständig wie unter gewöhnlichem Druck.
2. Bei der Verwandlung der flüssigen cyanichten Säure in die feste weisse Substanz entwickelt sich kein Gas und wird kein Sauerstoff aufgenommen.
3. Dampf von cyanichter Säure über Quecksilber mit trockenem Ammoniakgas zusammengebracht giebt ein Salz, das sich wirklich wie cyanichtsaures Ammoniak verhält, aber beim Abdampfen seiner Lösung zu Harnstoff wird.
4. Der Dampf, in Wasser geleitet, bewirkt starkes Aufbrausen von Kohlensäure, das Wasser enthält dann Harnstoff, aber zugleich auch die weisse Substanz (Ihre Untercyansäure), die überhaupt überall entsteht, wo freie cyanichte Säure im Spiel ist.

5. Unreine Cyansäure*), in Wasser suspendirt, lässt sich durch Chlor leicht farblos erhalten, doch geht hierbei noch etwas vor sich, was näher zu untersuchen ist.
6. Cyanichtsaurer Dampf in absoluten Alkohol geleitet erhitzt sich damit und bildet sogleich die Abscheidung eines krystallinischen Pulvers, ohne Gasentwicklung. In heissem Alkohol gelöst, wird es in klaren, rhomboëdrischen Krystallen erhalten. Dieser Körper ist ein neues X für unsere Untersuchung. Erhitzt schmilzt er sehr leicht und verflüchtigt sich, wobei aber der Dampf sogleich in der Luft krystallisirt und sehr voluminöse, schneecartige Flocken bildet. In einer Retorte erhitzt, schmilzt er, siedet und zerfällt in Alkohol und Cyansäure; wenigstens kann ich nichts Anderes finden. — Was ist dies? Ihre Analyse wird die Frage bald beantworten. Ich lege eine Probe X bei; auch eine Probe weisser Substanz.

Wöhler's nächster Brief zeigt, wie schnell Liebig das X zum Sprechen gebracht hat.

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Berlin, 18. August 1830.

Tausend Dank für Ihre rasche Antwort. So rasch eine organische Analyse auszuführen, macht Ihnen nicht so leicht einer nach, am wenigsten ich, der ich eine heilige Scheu davor habe. Die von Ihnen für das X gefundene Zusammensetzung, $= C_8N_2H_3O_6$, stimmt, wie Sie rechnen, mit 1 Aeq. Aether, 2 Aeq. cyanichter Säure und 3 Aeq. Wasser, aber sie stimmt noch nicht mit dem Zerfallen in Alkohol und Cyansäure und wäre überhaupt eine anomale Zusammensetzung für einen Aether. Ich will vor Allem nochmals untersuchen, ob dabei nicht noch ein drittes, vielleicht gasförmiges Product entsteht. Ich schicke Ihnen hierbei noch eine Portion gut krystallisirtes. Ich bin sehr begierig, ob sich Ihre Analyse bestätigen werde.

Alle späteren Untersuchungen haben die aus der ersten Analyse abgeleitete Formel unzweideutig bestätigt. Die wahre Natur der Verbindung, — sie heisst heute bekanntlich Allophansäureäther, — wurde jedoch erst viele Jahre später [vergl. ²⁰³]) erkannt, als die Freunde in erneuter Untersuchung auf dieselbe zurückkamen.

In den nun folgenden Briefen ist allerdings von der Cyansäure nur wenig die Rede; sie zeigen aber, wie glücklich Wöhler ist, seinen Arbeitsgenossen mit dem schwedischen Meister in Beziehung zu bringen.

*) Cyanursäure.

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Berlin, 25. August 1830.

In aller Eile nur ein Paar Zeilen, um Ihnen, lieber Freund, anzuzeigen, dass gestern zu unser aller Freude Berzelius angekommen ist, um 14 Tage oder 3 Wochen hier zu bleiben. Mitscherlich hatte neulich schon die Idee, ob Sie sich nicht würden bewegen lassen, nach Hamburg über Berlin zu reisen. Berzelius würden Sie, wie er schon äusserte, ein grosses Vergnügen machen, und er hat mir aufgetragen, Sie in seinem Namen darum zu bitten.

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 28. August 1830.

Ihre Einladung, über Berlin nach Hamburg zu gehen, ist eine sehr schöne Idee, aber für mich unausführbar. Bedenken Sie, dass ein Giessener Professor gar Manches bleiben lassen muss, was sich ein Berliner erlauben darf. Schon mein Entschluss, nach Hamburg zu gehen, ist im Hinblick auf meine Verhältnisse ein Opfer, das ich bringe. Sie haben mir aber das Herz recht schwer gemacht durch den Gedanken, ich könnte mit Berzelius, Mitscherlich, Ihnen und den Rose's einige Tage zubringen. Mitscherlich lasse ich für seine freundliche Einladung bestens danken. Ob A. v. Humboldt nach Hamburg kommen wird? Ich freue mich ganz kindisch auf das Vergnügen, Berzelius in Hamburg zu sehen.

Justus Liebig.

Derselbe an Denselben:

Giessen, 12. October 1830.

Ich beeile mich, Ihnen anzuzeigen, dass ich wieder hier bin, zu jeder Arbeit disponirt. Ich sehne mich nach Nachrichten von Ihnen, die mir ohne Zweifel Neues in Bezug auf unsere Untersuchung mittheilen werden. Meine Reise nach Hamburg hat mich sehr befriedigt. Berzelius hat mich höchst wohlwollend aufgenommen und mir erlaubt, ihm zuweilen Mittheilungen machen zu dürfen. Leider war ich nur gar zu kurz mit ihm zusammen und die Gelegenheit zu vertraulicher Unterhaltung zu selten. Ich fürchtete stets, ihm damit beschwerlich zu fallen, da der Zweck seiner Reise doch eigentlich Erholung und Vergnügen war. Seine anspruchslose und lebenswürdige Persönlichkeit hat mich ihm ganz zu eigen gemacht, dies ist etwas, was ich bei den Franzosen stets vermisst habe. Ich begreife jetzt auch, warum Ihr Leute so sehr an ihm hängt. Eben

so sehr habe ich mich gefreut, Magnus persönlich kennen zu lernen; sein bescheidenes Wesen muss für ihn einnehmen; gegen mich war er weniger zurückhaltend, als man ihn mir geschildert hatte, und das hat ihm mein Vertrauen erworben, Poggendorff's Anwesenheit, die ich nicht vermuthete, hat noch mehr dazu beigetragen, mir diesen Aufenthalt in Hamburg unvergesslich zu machen. Es wäre mir nichts zu wünschen übrig geblieben, wenn auch Sie bei uns gewesen wären.

Justus Liebig.

Der nun folgende Brief hat sich mit dem vorhergehenden gekreuzt, denn er ist die Antwort auf einen (nicht mehr vorhandenen) Brief von Hamburg:

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Berlin, 13. October 1830.

Vor Allem meinen schönsten Dank, lieber Freund, für Ihre freundlichen Zeilen aus Hamburg, die mir so grosse Freude gemacht haben, weil ich sie auf demselben Blatt mit den Zeilen zweier Freunde sah, von denen ich besonders den einen als meinen innigsten betrachten kann, und die Beide schon so lange wünschten, die Bekanntschaft eines Alters- und Wissenschafts-genossen zu machen, der ihnen durch seine Arbeiten schon längst die grösste Hochachtung eingeflösst hatte.

Was unsere Arbeit betrifft, so macht sie mir Sorge, weil ich voraussehe, dass, so wenig ich seither darin gethan habe, dies auch für den kommenden Winter der Fall sein wird, — so viel habe ich Holz zu hacken. Die ganze Sache dagegen liegen zu lassen, dies wäre Schade, da wir doch manches Resultat haben, das sich sehen lassen kann. Es würde also nichts übrig bleiben, als dass wir unsere Beobachtungen unter einem bescheidenen Titel als vorläufige bekannt machen.

Dem nun folgenden Briefe Liebig's muss noch, nach dem 13. October von Wöhler geschrieben, ein anderer vorausgegangen sein, der sich in den uns vorliegenden nicht mehr findet. Uebrigens lässt sich nicht bezweifeln, was es für ein Vorschlag gewesen ist, den ihm Wöhler gemacht hat: in allen folgenden Briefen ist das gemessene Sie dem brüderlichen Du gewichen.

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 19. October 1830.

Ich kann Dir das Vergnügen nicht ausdrücken, welches mir Dein letzter Brief gebracht hat; ich brauche nicht zu sagen, dass ich Deinen Vorschlag mit ganzem Herzen annehme. Unser Ver-

hältniss ist mir von jeher, als wäre es von Jugend auf geknüpft worden, und es ist mir stets schwer gefallen, in Briefen an Dich die Sprache von ganz vertrauten Freunden nicht zu sprechen. Du darfst überzeugt sein, dass ich Dir mit ganzer Seele angehöre, und dass mir unsere Verbindung eine wahre Erheiterung meines Lebens ist. Ich fürchte nur, dass ich mit der Zeit bei Dir verlieren könne, wenn Dir meine Armuth an erworbenen Kenntnissen bekannt sein wird.

Du beklagst Dich, dass die Uebersetzung des Berzelius'schen Werkes Dir alle Zeit raube, und dass Dir eigene Arbeiten kaum noch möglich seien. Liebster Freund, schon längst hat es mir weh' gethan, dass Du Deine Zeit an Arbeiten verschwendest, die Deiner nicht würdig sind; auch Deine Freunde in Berlin begreifen nicht, wie Du bei einer solchen Ueberladung mit Arbeiten nur athmen kannst. Ich beklage es um so mehr, als ich mich dadurch Deiner Mitwirkung an gemeinschaftlichen Arbeiten bald beraubt sehen werde. Wirf die Schreiberei zum Teufel und gehe in das Laboratorium, wohin Du gehörst.

Justus Liebig.

Der Rath, welchen Liebig seinem Freunde am Schlusse dieses Briefes giebt, stimmt allerdings nicht mit der Auffassung von Berzelius. Hören wir, was derselbe nur wenige Monate später an Wöhler schreibt. Man darf allerdings nicht vergessen, dass Berzelius in dieser Frage nicht ganz unbefangen urtheilt, denn wo hätte er für sein Lehrbuch, für seinen Jahresbericht einen ähnlichen Uebersetzer und Bearbeiter gefunden, wie er ihn an Wöhler besass?

Jacob Berzelius an Friedrich Wöhler:

Stockholm, den 3. Mai 1831.

Es ist für mich sehr angenehm, dass Sie nicht immer so brillante Resultate, wie wir sie aus Ihrem Laboratorium zu erhalten gewohnt sind, abwarten, um Ihrem alten Freund hier in dem stillen und versteckten Winkel der Welt zu schreiben: Fahren Sie ja so fort, denn ich bekenne Ihnen, dass es eines meiner grössten Vergnügen ist, unter den ankommenden Briefen einen von Ihrer Hand zu erblicken. Ich meinerseits habe heute Nichts über vorgenommene Arbeiten zu berichten. Während des ganzen letzten Monats habe ich nichts anderes gethan, als aus den ankommenden Journalen Artikel für meinen Jahresbericht zu schreiben, von dem schon einige Bogen gedruckt sind.

Sie klagen über die viele Schreiberei. Gewiss ist sie verdriesslich, aber man muss erkennen, dass man ohne diese Arbeit und Studien nicht das wird, was man werden kann. Wäre z. B. Davy genöthigt gewesen, sich so literarisch zu beschäftigen, wie es jetzt bei Ihnen der Fall ist, so bin ich überzeugt, dass er die Chemie um ein ganzes Jahrhundert weitergebracht hätte; aber so blieb er doch nur ein »glänzendes Bruchstück«, gerade darum, weil er nicht von Anfang an gezwungen war, sich durch Arbeit in alle Theile der Wissenschaft als in ein Ganzes einzustudiren. Also bleiben Sie nur bei diesen Schreibtischarbeiten; sie werden einmal ein Ende haben, aber die dadurch erlangten Kenntnisse bleiben sitzen. Auch ich fluche über die Jahresberichte, so oft ich sie beginnen muss, aber ich preise sie, wenn sie beendigt sind, und ich finde, wie sehr die Arbeit meinen Vorrath an Kenntnissen vermehrt hat.

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Berlin, 17. November 1830.

Hierbei das, was ich beizutragen habe, und das zu ordnen mir Mühe genug gemacht hat. Aendere Alles, was in Beziehung auf Deine Beobachtungen geändert werden muss, auch den Stil. Das verdammte Schwedisch verdirbt durch seine Monotonie die Eleganz der Darstellung entsetzlich. Ob Du mit der historischen Einleitung zufrieden sein wirst? lasse mich auf die Zurücksendung des Ganzen nicht lange warten, damit es Poggendorff noch in das im Druck begriffene Heft aufnehmen kann.

Von Berzelius, der längst wieder in Stockholm ist, die schönsten Grüsse. Er dankt mir (!), ihm Deine Bekanntschaft verschafft zu haben und schreibt: »wie froh bin ich, Liebig's Bekanntschaft gemacht zu haben. Es war ohne Frage das interessanteste Resultat meines Aufenthaltes in Hamburg. *Den mannen förenar alldeles ovanlig pretensionslös älskvärdighet med den sällsyntaste flit och ovanlig vetenskaplig duglighet*«, was ich, Deiner Bescheidenheit wegen, nicht übersetze.

Du schimpfst auf mich, dass ich mir so viel Arbeit auflade. Aber lieber Freund, Du bedenkst nicht, dass Berlin nicht Giessen ist, und dass, was bei Euch 6 Batzen kostet, hier 1 Thaler macht. Sonst möchte wahrhaftig der Teufel alle Vorlesungen und alles Uebersetzen holen. Uebrigens habe ich die Uebersetzung der Berzelius'schen Werke einmal angefangen und zu einer Zeit übernommen, wo ich noch viel Zeit übrig und noch recht wenig Einnahme hatte, und nun muss ich sie schon Ehrenhalber und aus Pietät für Berzelius beendigen.

Derselbe an Denselben:

Berlin, 18. November 1830.

Du kannst Dir denken, welche Ueberraschung für mich die von Dir gefundene Zusammensetzung der Harnstoff-Cyansäure*) war. Ich war von jeher der Meinung, dass in der Unrichtigkeit der Analyse von Serullas der Grund aller unserer chemischen Leiden und unrichtigen Hypothesen liegen müsse. Ich glaube nun um so mehr, dass Serullas' Säure dieselbe Zusammensetzung hat, die Du für die Säure aus Harnstoff gefunden hast. Zur sicheren Bestätigung schicke ich Dir etwas Cyansäure, die von Serullas selbst aus Chloreyan dargestellt und von Rose aus Paris mitgebracht worden ist. Auch lege ich noch Säure aus Harnstoff bei, die Du vielleicht noch nöthig hast. Ich hoffe, dass nun alle Räthsel gelöst werden, nachdem uns Serullas durch die falsche Analyse so lange genarrt hat. Mit Ungeduld erwarte ich Weiteres von Dir.

Was sagst Du dazu, dass, wenn man einem Hund Benzoësäure zu fressen giebt, er Hippursäure? Ich habe einige vergebliche Versuche gemacht, mit Benzoësäure und Harnstoff Hippursäure zu machen.

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 28. November 1830.

Seitdem ich Deine Versuche erhalten habe, hat sich die ganze Geschichte aufgeklärt, und mit welcher Satisfaction für uns! die Sache ist nun entschieden, die Cyansäure von Serullas ist identisch mit der aus Harnstoff, die Arbeit muss nun in einem Guss erscheinen, allein Du musst sie noch einmal umschmelzen. Von einer Trennung unserer Arbeiten will ich durchaus nichts wissen. Ich bitte Dich dringend, statt des barbarischen: cyanichte Säure — cyanige Säure zu schreiben; oder sollten wir sie nicht ohne Umstände wieder zum Rang der Cyansäure erheben? Ich bin ganz närrisch vor Freude, dass unser Kindlein nun fehlerlos in die Welt gesetzt wird, ohne Buckel oder Klumpfuss.

Die Knallsäure lassen wir unberührt. Wie Du, habe auch ich geschworen, mich mit diesem Zeug ferner abzugeben. Vor einiger Zeit habe ich, in Bezug auf unsere Arbeit, Knallsilber durch Schwefelammonium zersetzen wollen; im Augenblick, wo der erste Tropfen in die Schale fiel, explodirte die Masse unter meiner Nase, ich wurde rücklings niedergeworfen und war 14 Tage lang taub und nahe daran blind zu werden.

*) Cyanursäure.

Schreibe mir doch etwas ausführlicher über Deine Versuche über die Hippursäure.*) Würst Du Deine verdammten Uebersetzungen los, wir könnten gemeinschaftlich Riesenarbeiten vollbringen.

- Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Berlin, 5. December 1830.

Besten Dank, lieber Freund, für die rasche Expedition unseres Opus und vor Allem für die Aufschlüsse, welche Deine Analysen über die scheinbaren Räthsel gegeben haben. Ich werde nun sogleich zur Amalgamation des Ganzen gehen. Ein Hauptresultat unserer Arbeit wäre also, dass Serullas' Cyansäure, die cyanige Säure und der aus letzterem entstehende weisse Körper einerlei procentische Zusammensetzung haben, also isomer sind. Diese Thatsache muss also gleichsam das Centrum bilden, um das sich in unserer Darstellung alles Uebrige dreht, sie müsste gleich von vornherein am Schlusse der Einleitung mit bestimmten Worten ausgesprochen werden, damit sich der Leser ohne Schwierigkeit in der Masse von Thatsachen zurechtfinden kann. Von cyaniger Säure kann nun keine Rede mehr sein, sie behält den Namen Cyansäure, und für die Säure aus Chlorcyan oder Harnstoff schlage ich den Namen Cyanursäure vor.

*) Von den Versuchen über Hippursäure, — mag hier alsbald anhangsweise bemerkt werden, — geben die in nächster Zeit folgenden Briefe nicht weiter Kunde. Die Umwandlung der Benzoësäure beim Durchgang durch den Organismus in Hippursäure muss also damals doch wohl noch nicht endgültig festgestellt worden sein. Jedenfalls spricht Wöhler in dem 1831 erschienenen Jahrbuch von Berzelius (Bd. IV, 376) nur die Vermuthung aus, dass die Benzoësäure bei der Verdauung wahrscheinlich in Hippursäure übergeführt wird. Erst etwa 12 Jahre später, nachdem Alexander Ure (Prov. med. and surg. Journ. 1841) in dem Harn eines Patienten, dem Benzoësäure eingegeben worden war, Hippursäure gefunden hatte, wurde diese Frage von Dr. Wilh. Keller (W. Keller: Ueber die Verwandlung der Benzoësäure in Hippursäure, Ann. Chem. Pharm. XLIII, 108) im Wöhler'schen Laboratorium wieder aufgenommen und der vermuthete Uebergang unzweifelhaft dargethan. [Vergl. ²⁶⁶]. Liebig scheint in der That die in Wöhler's Brief vom 18. Nov. 1830 gegebenen Andeutungen über die Hippursäure ganz und gar vergessen zu haben; jedenfalls übt die spätere Mittheilung Wöhler's über diesen Gegenstand den Zauber einer neuen Entdeckung auf ihn aus. Im Anfang Mai 1841, — in einer Periode, in welcher ihn physiologische Speculationen vorwaltend beschäftigen, — schreibt er an Wöhler:

»Mystificire mich nicht und mache keinen Spass. Die Thatsache, die Ihr, »Du und Keller, beobachtet habt, die Entstehung der Hippursäure aus Benzoë-säure, ist für mich von der ausserordentlichsten Wichtigkeit, und ich sehe »ihrer Bestätigung mit dem allergrössten Verlangen entgegen.«

Der Brief von Liebig, auf welchen sich der erste Theil des nun folgenden von Wöhler bezieht, ist in der uns vorliegenden Correspondenz nicht zu finden. Ohne Zweifel hat Liebig seinem Freunde wieder einmal Vorstellungen gemacht, dass er sich mit allzuvieler Arbeit überbürde.

Derselbe an Denselben:

Berlin, 18. December 1830.

Es ist eigentlich ein curioses Verhältniss zwischen uns Beiden. Wir sind die besten Freunde, arbeiten mit einander, sagen uns gegenseitig allerlei Erfreuliches, mitunter auch verschiedene Grobheiten, sind Du und Du, und Keiner weiss eigentlich recht, wie der Andere aussieht, wie es freilich nach der langen Zeit, seitdem wir uns gesehen haben, nicht zu verwundern ist. Ich mache diese Betrachtung, indem ich Deinen letzten Brief wieder lese, worin Du mir einige Vorwürfe machst, die mich eigentlich ärgern sollten, wenn ich nicht Deine gute Absicht hindurch sähe und diese Vorwürfe nicht gänzlich unverdient wären. Allein dies gehört Alles dazu, um den besten Humor in unser Verhältniss zu bringen, und ich finde es ganz prächtig, dass es so ist, und dass die Wissenschaft einigen Nutzen davon haben wird.

Was unsere Abhandlung betrifft, so hat sie, Gott sei Dank, der Setzer bereits in der Hand. Dergleichen Amalgamationen soll der Teufel holen. Ich war zu faul, sie zuletzt in's Reine zu schreiben, und dies erschwerte mir dann die Uebersicht und wird dem Setzer zu schaffen machen. Ich habe Alles ganz anders, wie wir Anfangs vorhatten, verschmolzen. Ich konnte Deinen Vorschlag, die Sache, so zu sagen, historisch, also Anfangs räthselhaft und sonach aufklärend, darzustellen, nicht billigen. Ich glaube nicht, dass auf diese Art viele Leute die Geduld behalten hätten, von Anfang bis zu Ende zu lesen. Sobald ich eine Correctur bekomme, schicke ich sie; Du kannst dann noch ändern.

Mit dem Schlusse der dritten Decade unseres Jahrhunderts ist denn auch die Arbeit über die Cyansäure glücklich fertig geworden. Ein auf der Schwelle des neuen Jahres von Wöhler geschriebener Brief ist von der gedruckten Abhandlung³¹⁾ begleitet. Wir könnten, da derselbe über die Cyansäure eigentlich nichts mehr enthält, die fragmentarisch mitgetheilte Correspondenz der Freunde hier abbrechen, wenn nicht gerade dieser Brief wieder so erwünschte Einblicke in Wöhler's damaliges Leben gestattete. Ueberdies giebt er Kunde von einem kleinen wissenschaftlichen Missgeschick, welches den jungen Forscher um diese Zeit ereilte.

Derselbe an Denselben:

Berlin, 2. Januar 1831.

Zum neuen Jahre, lieber Freund, hierbei unser Opus im neuen Kleide, mit meinen herzlichen Glückwünschen. Möge das nächste Jahr für uns nicht weniger fruchtbar sein.

Verzeihe mir, wenn ich auf die Ansichten, die Du mir in Deinem letzten Briefe über die Natur der organischen Körper geschrieben hast, heute nicht näher eingehe. Ich habe heute keinen Sinn dafür, denn im Augenblick interessirt mich nur das neue schwedische Metall, das Vanadium von Sefström, eigentlich von Berzelius entdeckt. Ich war ein Esel, dass ich es nicht schon vor 2 Jahren entdeckt habe in dem Braunbleierz von Zimapan in Mexico. Ich war mit dessen Analyse beschäftigt und hatte schon etwas Apartes darin gefunden, als ich in Folge von Flusssäuredämpfen für mehrere Monate krank wurde; und so blieb die Sache liegen. Unterdessen meldete mir Berzelius Sefström's Entdeckung, der es in schwedischem Stabeisen und der Schlacke davon gefunden hatte. Es ist dem Chrom sehr ähnlich und ebenso merkwürdig. Es ist übrigens dasselbe Metall, das schon Del Rio in dem mexicanischen Bleierz gefunden und Erythronium genannt hatte; Descotils aber erklärte dieses Erz für chromsaures Blei. Dieses Mineral will ich nun analysiren, obgleich ich mir die Zeit dazu stehlen muss, denn bis Ostern soll der alphabetische Theil von Berzelius mit vielen Kupfern, der Jahresbericht und dazu ein Compendium der Chemie, das ich für die Gewerbeschule schreiben muss, fertig sein. Dies Muss heisst so viel, dass, wenn ich es nicht selbst schreibe, ich den Aerger habe, dass die Behörde ein anderes elendes Buch einführt. Schon 5 Jahre lang habe ich sie damit hingehalten.

Poggendorff lässt grüssen, man sieht ihn wenig; er redigirt fleissig und schwebt zwischen Liebeswonne und Setzerbedrängniss. Er hat neulich einen in der Geschichte seines Thurms¹⁾ unsterblich bleibenden Damen- und Herren-Kaffee gegeben, bei dem sich alle chemischen Frauen und Jungfrauen eingefunden hatten, und bei dem es zuletzt durch den im Ueberfluss spendirten Champagner ganz toll und ausgelassen herging.

Magnus hat sich habilitirt — — — — —

Darüber, dass ihm das Vanadin unbemerkt durch die Hände geschlüpft war, durfte sich Wöhler mit dem Schicksale seines Freundes trösten, dem nicht lange vorher ein ähnliches, vielleicht noch empfindlicheres Malheur mit dem Brom passirt war. Bekanntlich konnte sich Liebig, als er Balard's Abhandlung über das neue Element

zu Gesicht bekam, alsbald eine grosse Flasche Brom aus seinem Schranke holen, in dem es, von der Untersuchung der Kreuznacher Soole herrührend, mit der Aufschrift Chlorjod schon seit geraumer Zeit aufbewahrt wurde. Sicherlich ist Liebig beim Durchlesen des Wöhler'schen Briefes diese fatale Geschichte durch den Sinn gefahren. Beide Freunde waren damals noch nicht so reich an Entdeckungen, dass ihnen solche Verluste hätten gleichgültig sein können. Das scheint auch Berzelius gefühlt zu haben, als er Wöhler in seiner humoristischen Weise condolirte:

Jacob Berzelius an Friedrich Wöhler:

Stockholm, den 22. Januar 1831.

Was die überschickte kleine Probe der Substanz mit dem ? betrifft, so will ich folgende Geschichte erzählen. »Im hohen Norden wohnte in alter Zeit die Göttin Wanadis, schön und liebenswürdig. Eines Tages klopfte es an ihre Thür. Die Göttin war bequem und dachte: es kann wohl noch einmal angeklopft werden; aber es klopfte nicht mehr, sondern der Klopfende ging weiter. Die Göttin, neugierig, wer es sein könne, dem es so gleichgültig war, eingelassen zu werden, sprang an's Fenster und erblickte noch den Weggehenden. Ach, sagte sie für sich, das ist der Schalk Wöhler. Nun, das hat er ganz verdient, da ihm so wenig daran lag, hereinzukommen. — Nach einigen Tagen klopfte es wieder an die Thür, und zwar wiederholt und stark. Die Göttin ging selbst zu öffnen; es war Sefström, der eintrat, und eine Folge dieser Begegnung war die Geburt des Vanadins.« Ihre Probe mit dem ? ist in der That Vanadinoxyd.

Wer aber den Weg zur künstlichen Bildung eines organischen Körpers aufgefunden hat, kann wohl auf die Entdeckung eines neuen Metalls verzichten, und man kann 10 unbekannte Elemente entdeckt haben, ohne dass dazu soviel Ingenium gehörte als zu einer so meisterhaften Arbeit, wie die ist, welche Sie in Gemeinschaft mit Liebig ausgeführt und nun der wissenschaftlichen Welt mitgetheilt haben.

Das unter so glücklichen Auspicien begonnene Jahr 1831 sollte nicht verlaufen, ohne dass sich eine ebenso unerwartete wie tiefgehende Veränderung in Wöhler's Lebensverhältnissen vollzogen hätte. Aus dem oben mitgetheilten Schreiben vom 26. Juli 1830 erhellt, dass sich Liebig's Wunsch erfüllt hatte: Wöhler war bereits seit einiger Zeit ein glücklicher Ehemann geworden. Er hatte sich im Laufe des genannten Jahres mit Franzisca, der Tochter des Staatsrathes Wöhler in Cassel, verheirathet. Seiner jungen Frau war in den befreundeten

Berliner Familienkreisen die herzlichste Aufnahme zu Theil geworden. Nach allen Richtungen hin schienen sich die Verhältnisse des jungen Paares in erwünschter Weise zu gestalten. Gleichwohl sehen wir unseren Freund seine, man könnte fast sagen beneidenswerthe, Stellung an der Gewerbeschule ganz unerwartet niederlegen. Die in jenem Jahre mit grosser Heftigkeit in Berlin wüthende Cholera hatte ihn veranlasst, seine Frau zu den Eltern nach Cassel zu flüchten. Bald folgte er der Gattin, zunächst nur zu einem kurzen Besuche, aber er ist nur noch nach Berlin zurückgekehrt, um seine dortigen Verhältnisse zu lösen. Es scheint, dass sich eine tiefe Verstimmung seiner bemächtigt hatte. Der Grund derselben mag theilweise in der Ueberbürdung mit fremdartigen Arbeiten gelegen haben, welche ihn hinderten, sich wissenschaftlich zu beschäftigen, wie dies aus einem der bereits mitgetheilten Briefe unzweideutig hervorgeht. Allein es müssen noch Zerwürfnisse anderer Art hinzugekommen sein, so darf man wohl aus einigen Zeilen schliessen, welche Liebig im Sommer 1831 an ihn richtete:

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 6. August 1831.

Wie leid thut es mir, dass ich jetzt, wo Du so nahe bist, Dich nicht sehen kann, denn mir gestatten meine Vorlesungen nicht, nach Cassel zu kommen. Im Grunde wäre es auch ein Unrecht den Deinigen gegenüber, wollte ich kommen und dadurch die wenigen Tage schmälern, die Du bei ihnen sein kannst. Welch einen Blick hast Du mich aber in das Leben der Berliner Chemiker thun lassen! — — Du willst, dass ich Deinen Brief vernichte, es ist besser, ich schicke ihn Dir zurück.

L.

Der Brief ist in der That nicht in der Correspondenz zu finden.

Eine weitere Veranlassung, die Berliner Stelle aufzugeben, mag der Umstand gewesen sein, dass gerade um diese Zeit auf Antrag der Kurhessischen Stände die Errichtung einer höheren Gewerbeschule in Cassel beschlossen worden war. Unter einer aus drei Beamten bestehenden Commission wurde Wöhler mit der Organisation derselben betraut und für dieselben Fächer, die er in Berlin vertreten hatte, als Lehrer in Aussicht genommen. Indessen bestand die Schule zunächst nur auf dem Papier, und noch im Anfang des September scheint der Entschluss, Berlin zu verlassen, nicht unwiderruflich gefasst gewesen zu sein, wie aus folgendem Briefe hervorgeht:

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 13. September 1831.

Ich freue mich unendlich Dich wieder in meiner Nähe zu wissen, weil mir dies Hoffnung giebt, Dich auch hier zu sehen. Dass Du nicht ohne Ueberwindung von Schwierigkeiten von Berlin

weggekommen bist, kann ich mir denken; jedenfalls ist es von Magnus sehr honett, dass er sich für die Zeit Deiner Abwesenheit Dich zu vertreten entschlossen hat. Welche Angst mag Deine arme Frau ausgestanden haben, bis sie Dich wieder in Cassel sah. Ich hoffe bestimmt, Dich nun auf einige Tage bei mir zu sehen.

L.

Auch Berzelius scheint noch nicht an die Uebersiedelung nach Cassel zu glauben:

Jacob Berzelius an Friedrich Wöhler:

Stockholm, den 10. November 1831.

Ich danke Ihnen für den Brief vom 25. October. Dass Ihre Familie Sie genöthigt hat, wegen der Cholera Berlin zu verlassen, ist sehr bedauerlich. Ich kann mir denken, welchen Kampf es Ihnen gekostet haben mag zwischen der Rücksicht, die Sie auf die Ihrigen zu nehmen hatten, und der Pflicht, Ihr Amt nicht zu verlassen. Uebrigens ganz abgesehen von dem geringeren Einkommen, so ist in wissenschaftlicher Hinsicht eine Stelle in Cassel wohl schwerlich mit einer in Berlin zu vergleichen; denn wo mehrere Wissenschaftsmänner zusammenleben, schreitet man schon durch den wechselseitigen Verkehr und Austausch von Ansichten und Ideen in der Wissenschaft allmählich fort. Ich will damit nicht sagen, dass man dies nicht entbehren und dennoch seinen Weg weiter gehen könne; gewiss aber geht es langsamer. Wie es nun hiermit für Sie werden möge, ob Sie in Berlin oder in Cassel bleiben, so bin ich überzeugt, dass sich Professor W. nicht auf die faule Haut legen wird. — — — — —

Die Angelegenheit macht indessen Fortschritte, im December hat Wöhler bereits seine Entlassung genommen:

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Cassel, 4. December 1831.

Es ist nun Alles zu meiner Zufriedenheit geordnet, und ich bekomme an der hier zu errichtenden Gewerbeschule dieselbe Stelle, die ich in Berlin hatte. Die Anstalt soll ganz wie die Berliner eingerichtet werden. Die Aussichten für die Berufung von Buff sind sehr günstig. Er soll sich auch von Gerling eine Empfehlung zu verschaffen suchen. Für die Zoologie denkt man an Philippi in Berlin. Das Herz that mir weh, als sie mir in Berlin ein ganzes Jahr Urlaub anboten, wenn ich bleiben wollte; aber ich konnte nicht anders, Ehrenhalber.

Im gleichen Sinne muss wohl Wöhler an Berzelius geschrieben haben, denn noch vor Mitte des Monats beglückwünscht letzterer seinen Freund. Wöhler, der damals noch eine Art heiliger Scheu vor der organischen Analyse gehabt zu haben scheint, erhält in diesem Briefe überdies einige sehr beherzigenswerthe Rathschläge, die damals allerdings neuer als heut zu Tage waren, welche aber auch noch jetzt nicht zu verachten sind:

Jacob Berzelius an Friedrich Wöhler:

Stockholm, den 13. December 1831.

Ich gratulire zu der neuen Stelle in Cassel, und denke, dass Sie sie nun in richtiger Form angetreten haben. Dass Sie sich nun auch damit bekannt gemacht haben, wie leicht die organischen Analysen auszuführen sind, macht mir besonderes Vergnügen. Für künftige Arbeiten der Art nehme ich mir die Freiheit, Folgendes zu empfehlen: 1. sich nie mit dem analytischen Resultat von nur einer Analyse zu begnügen, sondern als Regel anzunehmen, dass wenigstens drei übereinstimmen, und 2., dass die zu diesen drei Analysen angewandte Substanz nicht von einerlei Bereitung ist, die Probe also zu einer jeden Analyse das Product einer besonderen Bereitungsoperation ist; denn bei der organischen Analyse kann die Verbrennung ein richtiges Resultat gegeben haben, die Bereitungsoperation aber ein unvollkommen reines Product, daher die Analyse hierdurch falsch wird. Diese beiden Hauptpunkte werden selten gleichzeitig beobachtet, und dadurch bekommt man aus guten Händen verschiedenartige Resultate.

Liebig besorgt allerdings immer noch, dass dem Freunde in Cassel kein geeignetes Laboratorium zur Verfügung stehen werde. Noch am Schlusse des Jahres schreibt

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 28. December 1831.

Berzelius hat mir geschrieben und, wie es scheint, gleichzeitig auch Dir. Er sagt unter Anderem: »Ich beneide Sie wirklich um die Nachbarschaft dieses lebenswürdigen Mannes.« Ich wäre in der That zu beneiden, wenn dieser Mann ein Laboratorium hätte; aber so kann ich mich nicht recht freuen. Was thust Du nun in Cassel? Wahrlich weniger wie nichts. Du sagtest mir einmal, Du habest einen gewissen Hang zum Nichtsthun, was ich zwar nicht glaube, allein wenn es nur entfernt wahr ist, so muss Dich dieses Leben um so mehr für jede ernste Arbeit abstumpfen. Wäre es nicht tausendmal gescheider, Du kämest nach Giessen, und wir unternähmen etwas Grosses?

L.

Die Besorgniss, dass Wöhler in Cassel wegen Mangels an einem Laboratorium das Experimentiren verlernen könne, wird indessen schnell beschwichtigt. Mit dem Anfange des neuen Jahres (1832) ist die höhere Gewerbeschule in Cassel bereits in's Leben getreten, und wir finden Wöhler mit der Einrichtung seines neuen Laboratoriums beschäftigt. Er hat überdies die Freude, dass zwei seiner intimen Freunde, Heinrich Buff, damals Privatdocent in Giessen, und Rudolf Amandus Philippi, Privatgelehrter in Berlin, als Lehrer, der erstere für Physik, der letztere für Zoologie, an die neue Schule berufen werden. Alles scheint sich jetzt in Cassel nach seinen Wünschen gestalten zu wollen. Die alte Lust an der Forschung ist nach einer längeren Arbeitspause in verstärktem Maasse bei ihm wieder erwacht. In dem Briefwechsel der Freunde tauchen mannichfache neue Projecte auf. Schon sind Beide von der Ueberzeugung durchdrungen, wie sehr sie auf einander angewiesen sind. Längst haben sie die Wahrheit der Worte erprobt, mit welchen Diomedes den Odysseus zum Gefährten für die Erforschung des troischen Lagers verlangt:

»Wo zween wandeln zugleich, da bemerkt der Ein' und der Andere
Schneller, was heilsam sei.«

Um diese Zeit hören wir zum ersten Male von dem Plane zu der schönsten Untersuchung, welche die Genossen mit einander ausgeführt haben:

»Ich sehne mich nach einer ernsten Arbeit,« schreibt Wöhler am 16. Mai 1832, »sollten wir nicht die Confusion mit dem Bittermandelöl in's Reine bringen? Aber woher Material?«

In Deutschland, wo heute das Bittermandelöl, — allerdings künstlich, — centnerweise producirt wird, war dieser Artikel damals nicht zu beschaffen. Man musste ihn, da Liebig alsbald auf den Vorschlag einging, von Paris verschreiben.

Aber ehe sich die Arbeit wirklich in Angriff nehmen lässt, wird Wöhler von einem schweren Schicksalsschlage getroffen. Nach kurzer, glücklicher Ehe verliert er seine junge Frau. In dieser schweren Zeit ist die Freundschaft der Hafen, welcher sich dem Schiffbrüchigen öffnet. Liebig ruht nicht, bis er den fast Verzweifelnden unter seinem gastlichen Dache geborgen weiss, und nun arbeiten die Freunde zum ersten Male neben einander, und die Frucht dieser Arbeit ist die herrliche Untersuchung über das Radical der Benzoësäure³²⁾. Sie wird in beispiellos kurzer Zeit vollendet, denn nach kaum mehr als vierwöchentlicher Abwesenheit schreibt

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Cassel, 30. August 1832.

Ich bin nun wieder hier in meiner betrübten Einsamkeit und weiss nicht, wie ich Euch danken soll für all' die Liebe, mit der Ihr mich aufgenommen und so lange bei Euch behalten habt. Wie glücklich war ich, mit Dir von Angesicht zu Angesicht zusammen zu arbeiten.

Ich sende Dir anbei die Bittermandelöl-Abhandlung. Die Schreiberei hat mich länger aufgehalten als ich vermuthete. Ich bitte Dich, das Ganze mit grosser Aufmerksamkeit durchzulesen, besonders auch auf die Zahlen und Formeln zu achten. Was Dir nicht ansteht, ändere nur ohne Weiteres. Ich kann oft fühlen, dass etwas nicht das Rechte ist, kann aber dafür das Rechte nicht selbst finden.

Unter den mannichfachen Gaben, welche wir aus den Händen der beiden Arbeitsgenossen empfangen haben, ist wohl keine, welche in ähnlichem Maasse wie die Untersuchung über die Benzoylverbindungen unsere dankbare Bewunderung in Anspruch nimmt. Es ist nicht nur die einfache Schönheit dieser Arbeit, ich sollte eigentlich sagen, dieses Kunstwerks, welche uns bezaubert; diesen Eindruck empfangen auch die Zeitgenossen; allein wir, die wir uns heute noch, nachdem ein halbes Jahrhundert entrollt ist, dieser herrlichen Schöpfung erfreuen, überschauen gleichzeitig ihren mächtigen Einfluss auf die Entwicklung unserer Wissenschaft, die selbst die Weitblickendsten jener Zeit nur ahnen konnten. Den Gedanken, welche zuerst in der engen Umgrenzung jener Arbeit auftauchten, begegnen wir heute in allen Theilen der Wissenschaft; einige der grossen Reactionen, mit deren Hülfe wir uns heute in dem Labyrinth der organischen Chemie zurecht finden, sind in jener denkwürdigen Arbeit zum ersten Male gehandhabt worden.

In der Zeit, als die verbündeten Forscher ihren Feldzug eröffneten, gehörten Bittermandelöl und Benzoëssäure bereits zu den bekanntesten Körpern. Man wusste auch, dass sich ein Tropfen Bittermandelöl, welcher ein Paar Stunden an der Luft stehen bleibt, in eine Rosette von Benzoëssäure verwandelt, allein dieser Uebergang war völlig unverständlich, wenn die damals geltende Formel der Benzoëssäure, welche Berzelius aus der Analyse des Bleisalzes abgeleitet hatte, die richtige war. Ein erster Schritt musste demnach die Wiederholung der Berzelius'schen Analyse sein. Indem sie das Silbersalz statt des Bleisalzes verbrennen, gelangen sie alsbald zu unserem heutigen Ausdruck für die Benzoëssäure, und damit war denn auch die Umwandlung des Bittermandelöls als ein einfacher Oxydationsprocess gekennzeichnet. In beiden Substanzen nehmen sie nun ein ternäres

Radical an, für welches sie den Namen Benzoyl vorschlagen; vor einem halben Jahrhundert zum ersten Male ausgesprochen, hat er sich bis zum heutigen Tage im Munde der Chemiker erhalten. Im Bittermandelöl ist dieses Radical mit Wasserstoff, in der Benzoëssäure mit einer Gruppe von Wasserstoff und Sauerstoff verbunden, welche sich Wöhler und Liebig als Sauerstoff und Wasser dachten, und welche wir heute, indem wir dem Sauerstoffatom das doppelte Gewicht von dem damals angenommenen beilegen, die Hydroxylgruppe nennen. Unter dem Einflusse des Chlors wird das Bittermandelöl in Wöhler und Liebig's Händen zu einem der kräftigsten Agentien, nach welchem der Chemiker noch immer mit Vorliebe zu greifen pflegt. Das Chlorbenzoyl wird heute allerdings nicht mehr aus dem Bittermandelöl gewonnen; seit Cahours die Benutzung des Phosphorpentachlorids in die organische Chemie eingeführt hat, dient die zugänglichere Benzoëssäure als Ausgangsmaterial für seine Darstellung. Allein die classischen Reactionen des Chlorbenzoyls, seine Umwandlungen durch Wasser, Alkohol und Ammoniak in Säure, Aether und Amid der Säure sind den Chemikern zuerst durch Wöhler und Liebig bekannt geworden.

Die langen Jahre, welche seit Veröffentlichung der Untersuchungen über das Radical der Benzoëssäure entschwunden sind, haben an den von ihnen erkannten Beziehungen zwischen den verschiedenen Gliedern dieser Körpergruppe nichts geändert. Wohl hat sich unsere chemische Notation seitdem umgestaltet, aber diese Umgestaltung hat nur dazu gedient, die Einfachheit dieser Beziehungen schärfer und eleganter darzulegen, als es damals möglich war. Das Benzoyl erscheint nach unseren heutigen Auffassungen immer noch mit den Attributen, welche ihm Wöhler und Liebig beileigten, als sie am Schlusse ihrer Abhandlung sagten:

»Indem wir die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Verhältnisse noch einmal überblicken und zusammenfassen, finden wir, dass sie sich alle um eine einzige Verbindung gruppieren, welche fast in allen ihren Vereinigungsverhältnissen mit anderen Körpern ihre Natur und ihre Zusammensetzung nicht ändert. Diese Beständigkeit, diese Consequenz in den Erscheinungen bewog uns, jene Verbindung als einen zusammengesetzten Grundstoff anzunehmen und dafür eine besondere Benennung, den Namen Benzoyl, vorzuschlagen.«

Und wenn wir hier den Schluss der berühmten Abhandlung citirt haben, so mag es uns auch vergönnt sein, die Einleitung derselben anzuführen. Es dürfte schwer sein, einfachere und bescheidenere Worte zu wählen als diejenigen, mit welchen die beiden Forscher ihre bahnbrechenden Entdeckungen der Oeffentlichkeit übergeben:

»Wenn es gelingt, in dem dunkeln Gebiete der organischen Natur auf einen lichten Punkt zu treffen, der uns wie einer der Eingänge

erscheint, durch die wir vielleicht auf die wahren Wege zur Erforschung und Erkennung dieses Gebietes gelangen können, so hat man immer Ursache, sich Glück zu wünschen, selbst wenn man sich der Uerschöpflichkeit des Gegenstandes bewusst ist.

Und wer die Eroberungen überblickt, die während des letzten halben Jahrhunderts auf dem Gebiete der organischen Chemie gemacht worden sind, der wird zugeben müssen, dass sie wohl berechtigt waren, sich zu den Ergebnissen ihrer Arbeit zu beglückwünschen. Denn wenn auch unter günstigem Sterne geborene Forscher auf ihren Entdeckungsfahrten zu einem solchen Eingange vorgedrungen sind, wie Wenigen gelingt es, den sich öffnenden Weg bis zum Ziele zu verfolgen, und wie selten führt dieser Weg zu einer Schatzkammer des Unbekannten, wie sie von den Freunden erschlossen worden ist!

In dem Bittermandelöl lernen die Chemiker den ersten der Aldehyde kennen, und die Charakterzüge der Gattung treten uns hier bereits in dem scharfumrissenen Bilde des Prototyps entgegen. Das erste der Säurechloride repräsentirt eine zweite Gattung von durchschlagender Bedeutung. In mannichfachster Schattirung begegnen wir heute homologen und analogen Verbindungen in sämtlichen Reihen der organischen Chemie, welche alle, wie sehr sie im Uebrigen in Zusammensetzung und Eigenschaften von einander abweichen, gleichwohl das chemische Verhalten zeigen, welches Wöhler und Liebig an dem Benzoylchlorid erkannt haben. Und welche Errungenschaften verdanken wir in einer späteren Periode den Säurechloriden, die auch heute noch das unentbehrliche Rüstzeug der chemischen Forschung geblieben sind? Es wäre hoffungsloses Beginnen, alle die Triumphe aufzuzählen, an denen diese mächtigen Agentien betheiligt sind. Wer erinnert sich nicht daran, dass sie in Gerhardt's Händen der Schlüssel zu der herrlichen Gruppe der Säureanhydride geworden sind, dass Brodie mit ihrer Hülfe die organischen Peroxyde dargestellt, dass Freund ihre Umwandlung in Ketone gelehrt und so erwünschte Einblicke in die Natur dieser Körperklasse gewonnen hat?

Aber die von Wöhler und Liebig erschlossene Fundgrube ist zu reich, als dass sie selbst ein Forscherpaar wie die Verbündeten hätte erschöpfen können. Der Schätze, die sich ihrem geblendeten Auge bieten, sind so viele, dass sie nur einen Theil davon zu bergen im Stande sind. Allein sie geben Kunde von dem, was sie am Wege haben liegen sehen. Bei der Lösung von Bittermandelöl in alkoholischen Kali beobachten sie, dass sich Kaliumbenzoat ausscheidet, welches sich auf Zusatz von Wasser auflöst, während ein aromatisches Oel zurückbleibt, welches nicht mehr die Eigenschaften des Bittermandelöls besitzt. Sie untersuchen es nicht weiter, bemerken nur, dass es aus dem Bittermandelöl durch eine Zerlegung des Wassers entstehen müsse, dessen Sauerstoff zur Bildung der Benzoësäure ver-

wendet werde. Fast ein Vierteljahrhundert später lehrt uns Cannizzaro in diesem Oele den ersten der aromatischen Alkohole kennen.

Durch Behandlung von Chlorbenzoyl mit Phosphorpentachlorid erhalten Wöhler und Liebig eine neue chlorhaltige, organische Verbindung. Viele Jahre später erkennen Schischkoff und Rosing in dieser Verbindung das Chloroform der Benzoylreihe, welche in Folge von Döbner's Untersuchungen zu einer der jüngsten Evolutionen in den tinctorialen Industrien Veranlassung gegeben hat.

Auch die merkwürdige Körpergruppe, die wir heute Nitrile nennen, geht ihnen flüchtig durch die Hände. Bei der Destillation des Benzamids mit kaustischem Baryt erhalten sie eine aromatische Flüssigkeit, leichter als Wasser, von eigenthümlichem, brennend süßem Geschmack. Wer erriethe nicht, dass es das Benzonitril ist, welches, später von Fehling in einer anderen, aber analogen Reaction aufgefunden, zum Ausgangspunkt einer endlosen Reihe von Verbindungen geworden ist?

Von dem Zauber, welchen die Arbeit über die Benzoylverbindungen auf die Zeitgenossen übte, giebt uns ein Schreiben Kunde, welches Berzelius am 2. Sept. 1832 an die glücklichen Experimentatoren richtete. Es ist bekannt, dass sich der nordische Meister in seiner nüchternen Beurtheilung von Menschen und Dingen nur selten zu enthusiastischem Lobe hinreissen liess, dieses Mal glaubt er aber gleichwohl in der Arbeit über das Radical der Benzoësäure die Morgenröthe eines neuen Tages zu erblicken:

»Die von Ihnen dargelegten Thatsachen geben zu solchen Betrachtungen Anlass, dass man sie wohl als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie ansehen kann. Von dieser Seite aus würde ich vorschlagen, das zuerst entdeckte, aus mehr als zwei Körpern zusammengesetzte Radical chemischer Verbindungen Proïn [von dem Worte $\pi\rho\omega\iota$, Anfang des Tages, in dem Sinne $\alpha\pi\omicron\ \pi\rho\omega\iota$ ἔως ἑσπέρας, (Act. 28, v. 23)] oder Orthrin (von $\omicron\rho\theta\rho\varsigma$, Morgendämmerung) zu nennen, von welchen nachher die Namen Proïnsäure, Orthrinsäure, Chlorproïn, Chlororthrin u. s. w. mit grosser Leichtigkeit hergeleitet werden könnten. — — — — —

Auch die französischen Chemiker sind in ihrer Bewunderung nicht zurückhaltend, wie sich aus einem einige Monate später (am 15. März 1833) von Liebig an Wöhler gerichteten Briefe ergibt:

»Die Pariser sind über die Benzoyl-Abhandlung wie toll. Pelouze schreibt mir: *On ne parle plus à Paris dans le monde chimique que de vos expériences. Venez donc avec M. Wöhler,*

venez y recevoir le tribut d'hommages qui vous est dû». Und zuletzt noch: »Soyez assez bon pour présenter mes civilités et l'hommage de mon admiration à votre ami M. Wöhler« etc.

Man könnte denken, dass der grosse Erfolg der Arbeit über die Benzoylverbindungen das Interesse Wöhler's ganz und gar dem Gebiete der organischen Chemie zugelenkt habe. Dies ist aber keineswegs der Fall. Die Mineralchemie hat ihre Anziehungskraft nicht eingebüsst: in der That ist eine ganze Reihe, wenn auch meist kleinerer, Arbeiten aus dem Bereiche der anorganischen Chemie zu verzeichnen, welche der Casseler Periode (1831—1836) angehören. — Es sind zumal neue einfachere Gewinnungsmethoden bislang nur schwierig und umständlich zu beschaffender Substanzen, welche ihn beschäftigen, doch werden auch neue Verbindungen dargestellt und analysirt oder bereits bekannte auf ihre Zusammensetzung näher untersucht und hinsichtlich ihrer Eigenschaften geprüft. Kaliumpermanganat³³⁾ wird durch Auskochen einer Schmelze von Kaliumchlorat, Kalihydrat und Braunstein mit Wasser gewonnen, in analoger Weise Bariumpermanganat, nachdem man die wässerige Lösung des Manganats zuvor durch lang anhaltendes Einleiten von Kohlensäure in Permanganat (nicht in Mangansäure, wie Fromherz angenommen hatte) übergeführt hat. — Arsenhaltiges Antimon liefert durch Glühen mit Salpeter und Pottasche lösliches Kaliumarseniat und unlösliches, vollkommen arsenfreies Antimoniat, aus welchem man alsdann auf dem gewöhnlichen Wege durch Schmelzen mit Weinstein und Behandeln der Schmelze mit Wasser reines metallisches Antimon erhält³⁴⁾. — Für die Gewinnung von Osmium und Iridium aus den Platinrückständen³⁵⁾ wird das von Berzelius beobachtete Verhalten des selbst in Königswasser unlöslichen Iridiums gegen Chlorgas bei Gegenwart von Chlornatrium verwerthet; die Trennung der so löslich gewordenen Metalle bietet keine Schwierigkeit mehr (vergl. S. 3227). — Chromoxyd war bis dahin nur als grünes Pulver bekannt gewesen, es lässt sich aber krystallinisch erhalten, indem man rothes Chromoxychlorid durch eine glühende Glasröhre leitet³⁶⁾. — Schon etwas früher hat Wöhler die borsäure Talkerde³⁷⁾ untersucht und als ein Metaborat mit 8 Mol. Wasser erkannt; dass sich beim Erwärmen einer klaren Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit Borax eine Trübung einstellt, wird durch die Zersetzung des gebildeten Doppelsalzes von Magnesium- und Natriumborat in basische borsäure Talkerde, in borsaures Natron und in freie Borsäure bedingt. — Beim Auflösen von metallischem Zink in siedendem Natriumcarbonat entsteht unter Wasserstoffentwicklung ein wohlkrystallisirtes, in Wasser unlösliches Doppelsalz, analog dem unter dem Namen Gay-Lussit in der Natur vorkommenden Doppelsalz aus Natrium- und Calciumcarbonat; eine ähnliche Verbindung kann mit Ammonium-

carbonat dargestellt werden, während sich durch längeres Stehen einer Auflösung von Zinkoxyd in kaustischem Alkali auch unlösliche, jedoch alkalifreie Krystalle bilden, welche der natürlichen Zinkblüthe entsprechen³⁸⁾. — Die beim Abbruch schadhafte gewordener Oefen auf den Blaufarbenwerken auftretende sogenannte Kobalt-speise (Arseniknickel in krystallisirter Form) enthält 3 At. Nickel auf 2 At. Arsen und erweist sich somit um ein Drittel arsenärmer als der natürliche Arseniknickel (Kupfernickel)³⁹⁾; — Thorerde, bislang nur in dem von Berzelius analysirten Thorit beobachtet, wird jetzt auch bis zu 5 pCt. in dem von Humboldt aus Sibirien mitgebrachten Pyrochlor⁴⁰⁾ aufgefunden [vergl. auch ¹⁴³⁾], — ferner werden Würfel und Octaëder als die dem Eisen eigenthümliche Krystallform⁴¹⁾ erkannt. — Endlich muss noch eine für die theoretische Chemie nicht unwichtige Beobachtung hervorgehoben werden. Indem Wöhler die Dimorphie der arsenigen Säure und des Antimonoxys, d. h. die Thatsache nachweist, dass die eine wie die andere Substanz in denselben zwei verschiedenen Krystallformen auftreten kann⁴²⁾, zeigt er, dass von zwei Substanzen jede dimorph sein kann, während beide gleichwohl isomorph sind.

Und neben den genannten von Wöhler allein ausgeführten Arbeiten finden wir in dieser Zeit noch mannichfache Beobachtungen, zu denen offenbar der briefliche Gedankenaustausch der Freunde Veranlassung gegeben hat. So untersuchen sie gemeinschaftlich die Schwefelweinsäure⁴³⁾ und die von Faraday dargestellte Naphtalin-Schwefelsäure⁴⁴⁾, deren Bariumsalze analysirt werden, sowie die Cyanschwefelwasserstoffsäure⁴⁴⁾, die Wöhler schon früher aus Cyan- und Schwefelwasserstoffgas gewonnen hatte, — sie bestätigen ferner die Richtigkeit der von Defosses gemachten Angaben, dass sich beim Einleiten von Fluorbor in absoluten Alkohol Aether bilde⁴⁴⁾. — Basisches chromsaures Bleioxyd⁴⁵⁾, das auf dem von Dulong angegebenen nassen Wege stets nur orangefarben erhalten wird, entsteht rein zinnoberroth auf trockenem Wege durch Schmelzen von neutralem Bleichromat mit Salpeter, — Kupferchlorür wird durch Schmelzen mit trockenem Natriumcarbonat in Kupferoxydul⁴⁵⁾ übergeführt, während Eisenchlorür auf diesem Wege nur Oxyduloxyd⁴⁵⁾ liefert, — Manganoxydul⁴⁵⁾, nach Arfvedson durch Glühen seines kohleensauren Salzes im Wasserstoffstrom darstellbar, wird durch Schmelzen von Chlorür mit Salmiak und Natriumcarbonat als bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderliches grünlich graues Pulver gewonnen. — Bariumsuperoxydhydrat⁴⁴⁾ lässt sich durch Erhitzen von kaustischem Baryt und allmähliches Eintragen von Kaliumchlorat und Auswaschen des Superoxyds mit Wasser bereiten, — gelbes Bleioxyd⁴⁴⁾ wird durch Schmelzen mit Kaliumchlorat in schwarzbraunes Superoxyd verwandelt, — grünes Chromoxyd⁴⁴⁾ liefert unter denselben Bedingungen Chlor

und Kaliumchromat. — Beide prüfen endlich noch das Verhalten des Titaneisens⁴⁵⁾ beim Schmelzen mit Chlorcalcium mit und ohne Zusatz von Kohlenpulver — und zeigen, dass die Reduction des Nickeloxyduls⁴⁵⁾ im Porcellanofenfeuer zu Metall keineswegs auf einer Spaltung der Verbindung beruht, welche dieses Element der Reihe der Edelmetalle eingefügt haben würde, sondern lediglich durch die Gegenwart des Kohlenoxys bedingt wird.

Bei dieser Gelegenheit müssen wir auch noch einer industriellen Episode in Wöhler's Laufbahn gedenken. Während seines Aufenthaltes in Cassel veranlasste ihn der grosse Vorrath von Arseniknickel (Kobaltspeise), welcher sich auf dem kurhessischen Blaufarbwerk Schwarzenfels angesammelt hatte, zu Versuchen über die technische Gewinnung des Nickels. Sie gelangen so gut, dass er mit einigen Freunden eine Nickelfabrik gründen konnte, aus der jährlich Tausende von Pfunden, namentlich nach Birmingham, verkauft wurden. Schon damals hatte er die Idee, dass Nickel zweckmässig zur Münze verwendet werden könne, — aber sie wurde nicht beachtet.

Als der Casseler Zeit angehörig verdient schliesslich, auch noch die mit d'Oleire gemeinschaftlich ausgeführte Untersuchung der Nenn-dorfer Quellen⁴⁶⁾ genannt zu werden.

WÖHLER IN GÖTTINGEN.

Das Jahr 1836 brachte eine neue tiefgreifende Veränderung in Wöhler's Lebensverhältnisse. Im August des vorhergehenden Jahres war Professor Friedrich Stromeyer in Göttingen gestorben. Bei der Berathung über die Wiederbesetzung des erledigten Lehrstuhls wurde Leopold Gmelin in Heidelberg in erster Linie vorgeschlagen. Da dieser ablehnte, theilten sich die Stimmen: die Einen wollten Liebig, die Andern Wöhler berufen. Letzterer trägt schliesslich den Sieg davon: das Ziel seines Ehrgeizes, eine Professur an deutscher Hochschule, ist endlich erreicht. Im Frühjahr 1836 tritt er unter dem Rectorate Dahlmann's die neue Stellung an. Sein Wunsch, zum Mitglied der medicinischen Facultät ernannt zu werden, wird gewährt, dagegen gelingt es ihm nicht, der an die Professur gebundenen zeitraubenden, grosse anstrengende Reisen erfordernden Inspection der Apotheken des Königreichs Hannover enthoben zu werden; erst nach zwölf Jahren wird er von diesem lästigen Amte dispensirt. Seine Stelle in Cassel kann glücklicherweise durch Robert Bunsen, der damals Privatdocent in Göttingen war, alsbald wieder besetzt werden.

Die freundliche Aufnahme und Unterstützung, die Wöhler bei seinen Göttinger Collegen fand, machten es ihm leicht sich in die neuen

Verhältnisse zu gewöhnen; er erfreute sich namentlich bald des näheren freundschaftlichen Verkehrs mit Hausmann und Wilhelm Weber, mit denen er schon früher persönlich bekannt geworden war. Zu seinen Specialcollegen gehörten noch Blumenbach, Martin Langenbeck, Carl Himly. Es begann nun für ihn ein Leben angestrebter Thätigkeit. In jedem Semester hielt er die Vorlesungen über allgemeine und über organische Chemie sowie im Sommer Morgens von 6—7 Uhr die über Pharmacie und leitete, in Gemeinschaft mit nur einem Assistenten, Dr. Wiggers, der auch bei den Apotheken-Visitationen sein Gehülfe war, das gleich Anfangs stark besuchte Practicum. Das Laboratorium befand sich im Erdgeschoss seiner Dienstwohnung, derselben, in der vor Stromeyer schon Johann Friedrich Gmelin, Leopold Gmelin's Vater, gewohnt hatte. Das Haus war ursprünglich nur zu einer Privatwohnung bestimmt, das Laboratorium war daher noch von alter, mangelhafter Einrichtung, indessen ziemlich vollständig mit guten Geräthschaften versehen und für jene Zeit ganz anständig dotirt. Ausser den oben angeführten Obliegenheiten hatte Wöhler die Examina in der medicinischen und auch, wozu er sich verpflichtet hatte, die der Candidaten für Naturwissenschaften in der philosophischen Facultät zu halten: dazu kamen wiederholt die Geschäfte, die mit der Führung des Decanats verbunden sind.

Zu eignen Arbeiten blieb ihm daher Anfangs nur wenig Zeit.

Aber schon im Wintersemester desselben Jahres finden wir den nunmehr in Göttingen vollständig Eingebürgerten wieder zur Forschung gerüstet, und nun folgen denn auch die Entdeckungen Schlag auf Schlag. Zunächst sind es Beobachtungen von fundamentaler Bedeutung über das Bittermandelöl, welche er alsbald dem Freunde als Thema für eine gemeinschaftliche Arbeit vorschlägt. Kaum eine andere von den vielen, theils allein, theils mit Liebig ausgeführten Untersuchungen bekundet in gleichem Maasse die bewundernswerthe Spürkraft, die unvergleichliche Beobachtungsgabe des Mannes. Im October macht er seinem Arbeitsgenossen in Giessen die erste Mittheilung über den Gegenstand:

Göttingen, 26. October 1836.

Lieber Freund!

Mir geht es wie einem Huhn, das ein Ei gelegt hat und darauf ein grosses Gagsen beginnt. Ich habe heute früh gefunden, wie man aus dem Amygdalin blausäurehaltiges Bittermandelöl machen kann, und wollte Dir die weitere Verfolgung dieser Sache zu einer gemeinschaftlichen Arbeit vorschlagen, da der Gegenstand zu innig mit der Benzoyl-Untersuchung im Zusammenhang steht und es doch curios aussehen würde, wenn einer von uns

beiden wieder allein auf diesem Felde aufträte, denn es lässt sich gar nicht absehen, wie weit es sich erstreckt, und ich glaube, es ist gewiss fruchtbar, wenn es mit Deinem Mist gedüngt wird.

Jene Umwandlung erfolgt mit der grössten Leichtigkeit, wenn man Amygdalin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt. Es entwickelt sich eine Menge Kohlensäure (wenigstens halte ich das Gas dafür), weshalb die Masse leicht übersteigt, und ausser Bittermandelöl, von dem man dem Gewicht nach wenigstens $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ so viel als das Amygdalin betrug, erhält, destillirt zuletzt eine Menge Ameisensäure über (wenigstens ist es eine saure Flüssigkeit, die Quecksilberoxyd reducirt). Zuletzt setzte sich in der ganzen Länge des Kühlrohrs eine ziemlich dicke Krystallisation von Benzoesäure ab.

Das Oel ist so blausäurehaltig wie das unmittelbar aus bitteren Mandeln erhaltene, von dem es sich nur dadurch unterscheidet, dass es farblos ist.

Sollten wir Bittermandelöl nöthig haben, — ich besitze wenigstens $\frac{1}{4}$ Pfund.

Ich will doch gleich morgen bittere Mandeln auspressen lassen und die Masse dann mit Braunstein und Schwefelsäure destilliren, — ob man mehr Oel erhält wie gewöhnlich.

Im Zusammenhang hiermit fällt mir ein Versuch ein, den ich schon früher gemacht hatte, nämlich Amygdalin so lange mit Baryhydrat zu kochen, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte. Nach Zersetzung des entstandenen Barytsalzes durch Schwefelsäure bekam ich eine saure Flüssigkeit, die zu einem Gummi eintrocknete ohne zu krystallisiren.

Bitte um baldige Antwort.

Dein Wöhler.

Eine photolithographische Nachbildung des charakteristischen Briefes*) ist dieser Skizze beigegeben; sie zeigt uns Wöhler's schöne und feste Handschrift und zugleich die Sicherheit, mit der er schreibt. In dem ganzen Briefe findet sich kaum eine Correctur.

Noch ist auf diesen Brief keine Antwort von Giessen eingetroffen, und wieder schreibt

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Göttingen, 28. October 1836.

Lieber Freund!

Ich hoffe, dass Du meinen Brief von vorgestern erhalten hast. Ich habe seitdem in Betreff des Amygdalins eine ganz merkwürdige Entdeckung gemacht. Da es einmal gegeben war, dass

*) Aus dem Atelier der Gebrüder Burchard in Berlin.

sich aus Amygdalin wieder Bittermandelöl erhalten lässt, so dachte ich mir, es könne letzteres aus dem ersteren, bei der gewöhnlichen Destillation der Mandeln mit Wasser, durch eine ähnliche Wirkung wie die des Ferments auf den Zucker, die hier am wahrscheinlichsten dem Eiweiss der Mandeln zuzuschreiben wäre, erzeugt werden. Und diese Idee scheint sich vollkommen zu bestätigen. Folgendes sind die Thatsachen:

1. Amygdalin, in Wasser aufgelöst und mit einer zerquetschten süssen Mandel digerirt, fängt sogleich an, nach Bittermandelöl zu riechen, welches man nachher in solcher Menge abdestilliren kann, dass das Amygdalin ganz in dasselbe verwandelt zu sein scheint.

2. Dieselbe Wirkung bringt eine geseigte Emulsion von süssen Mandeln hervor.

3. Eine gekochte Emulsion von süssen Mandeln, in der also das Eiweiss geronnen ist, erzeugt nicht die geringste Spur von Oel mit Amygdalin.

4. Zerquetschte süsse Mandeln, mit Alkohol übergossen und davon wieder durch Pressen befreit, erzeugen mit Amygdalin nach wie vor Bittermandelöl.

5. Zerquetschte Erbsen (d. h. deren Eiweiss) geben mit Amygdalin kein Oel.

Es sind nun zunächst drei Punkte auszumitteln:

a) Welche Substanz in den bitteren oder süssen Mandeln ist es, welche in Berührung mit Amygdalin und Wasser das Bittermandelöl erzeugt?

b) Wirkt sie durch gegenseitige Zersetzung oder, wie das Ferment, katalytisch?

c) Welches ist das andere Product, das ausser dem blausäurehaltigen Oel wahrscheinlich noch entsteht?

In Betreff des letzteren Punktes habe ich zu bemerken, dass dieses Product, wenn es wirklich entsteht, kein Gas ist, da man die Entwicklung eines solchen nicht bemerkt, und dass ich die Flüssigkeit, die nach Einwirkung von süsser Mandelmasse auf Amygdalin übrig ist, abfiltrirt und nun zum Abdampfen hingestellt habe. Weiter bin ich noch nicht gekommen.

Es wäre gar schön, wenn das Amygdalin durch die Einwirkung des Eiweisses der Mandeln gerade auf in Wasser, Blausäure und Benzoylwasserstoff zerfiel. Willst Du nicht vor Allem die Analyse desselben noch ein Mal wiederholen? Es scheint schwer zu sein, es frei von allem Fett zu bekommen.

Ich brauche Dich nicht darauf aufmerksam zu machen, dass es mit dem Sinapin und dem flüchtigen Senföl durchaus eine ähnliche Bewandniss haben müsse. Ich habe beide schon in Arbeit nehmen lassen, um mich davon zu überzeugen, dabei konnte ich bemerken (was schon bekannt ist), dass der vom fetten Oel ausgepresste Senfkuchen auch nicht im Geringsten nach Senföl riecht, so lange er trocken ist oder wenn er mit Alkohol behandelt wird. So wie er aber mit Wasser angerührt wird, entwickelt sich sogleich der heftige Geruch. Also gerade so wie aus der ausgepressten Bittermandelmasse.

Wenn Du also nicht abgeneigt bist, eine gemeinschaftliche Arbeit mit mir zu unternehmen, so könnten wir auch das Sinapin mithineinziehen. Aus einer Apotheke am Harz kann ich sogleich gegen $\frac{1}{2}$ Unze flüchtiges Senföl erhalten, und man ist bereit, es in noch grösserer Menge darzustellen.

Ich hätte noch zu bemerken, dass der Rückstand von der Destillation des Amygdalins mit Braunstein und Schwefelsäure nur Ammoniak enthält, wahrscheinlich nebst der Ameisensäure aus Blausäure entstanden.

Dein Wöhler.

Hiermit ist Wöhler's Beitrag zu der Arbeit geliefert, und nun hat Liebig die ihm zufallende Aufgabe zu lösen, d. h. er hat den inneren Zusammenhang zwischen den Beobachtungen seines Freundes klar zu legen. Wöhler hat das Qualitative der Erscheinungen ermittelt, Liebig liegt es ob, dieselben nach der quantitativen Seite hin zu erforschen. In kurzer Frist ist die Zusammensetzung des Amygdalins und der Amygdalinsäure festgestellt, und es kommt jetzt nur noch darauf an, zu erfahren, was die bei der Umbildung des Amygdalins neben dem Bittermandelöl und der Blausäure auftretende Materie ist. Schon am 28. November, also vier Wochen nach Wöhler's erstem Briefe, theilt Liebig seinem Freunde bezüglich dieser Materie eine wichtige Thatsache mit:

»Mit dem Kohlenstoff derselben ist Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss wie im Wasser vorhanden. Dies kann natürlich ebensogut Milchsäure wie Zucker oder Stärke oder etwas der Art sein; jedenfalls scheint es hier ein Stoff zu sein, der nicht saurer Natur ist.«

Aber erst mit dem Ende des Jahres ist die Arbeit zu einem befriedigenden Abschlusse gelangt:

Giessen, 31. December 1836.

Es ist entschieden, bei der Zersetzung des Amygdalins entsteht Zucker. Ich liess Emulsin darstellen durch Auswaschen

süßer Mandeln mit Aether bis zur Entfernung alles Oels und löste den Rückstand in Wasser.

In dieser Lösung wurde eine gewisse Menge Amygdalin aufgelöst und an einem 35° warmen Ort stehen gelassen, bis aller Geruch verschwunden war. Dies wurde 6 Tage lang wiederholt, die Masse war syrupförmig geworden, schmeckte ganz süß und kam, mit Hefe versetzt, in eine stürmische Gährung. Hiernit wäre die Sache entschieden, doch werde ich den Versuch mit dem heute von Dir erhaltenen Emulsin wiederholen.

Liebig.

Es würde schwer sein, an einem schlagenderen Beispiele zu zeigen, wie glücklich sich die beiden Freunde ihrem ganzen Wesen nach ergänzten.

Noch ist kaum mehr als ein halbes Jahr verflossen, seit die Arbeit über das Bittermandelöl⁴⁷⁾ ihren Abschluss gefunden hat, und schon bereitet sich eine neue, umfassende, vielleicht die umfassendste Untersuchung der verbündeten Forscher vor. Die dieser Skizze gesteckten Grenzen erlauben begreiflich nicht, die umfangreiche Correspondenz über die Harnsäurearbeit auch nur auszugsweise mitzuthemen. Einige Briefe aus den ersten Studien derselben sollen hier gleichwohl Platz finden.

Im Sommer 1837 schreibt

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen 1837.

Schicke mir doch umgehend etwas Kobaltoxyd, ich lasse soeben darüber arbeiten. Gmelin's Cyanidkobaltkalium giebt eine mächtige Kobaltcyanwasserstoffsäure, fähig sehr schöne Salze zu bilden; es soll eine Abhandlung für Dr. Zwenger geben. Es sind ausserdem sehr schöne Sachen hier gefunden worden von dem jungen Volk. Chinasäure giebt mit Braunstein und Schwefelsäure eine krystallisirte, flüchtige, gelbe, nicht saure, höchst reizend riechende Substanz. Das Oel aus dem Perubalsam zerfällt mit Kali in Cinnamylsäure und noch etwas.

Liebig.

Die Antwort auf diesen Brief lässt nicht lange auf sich warten:

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Göttingen, 20. Juni 1837.

Ich gratulire zu den merkwürdigen Entdeckungen, die Du gemacht hast, und auf deren Weiterentwicklung ich sehr neugierig bin. Hoffentlich bist Du bald damit fertig, und es bleibt Dir Zeit genug, auf eine neue Arbeit einzugehen. Lass' uns die alte

Harnsäure wieder vornehmen und zum Gegenstand einer gemeinschaftlichen Untersuchung machen. Bei einigen, erst seit gestern angefangenen Untersuchungen habe ich Resultate bekommen, die vielleicht den Weg zeigen, wie ihr beizukommen ist. In der Ueberzeugung, dass sie ein zusammengesetztes Ding ist, wie z. B. Amygdalin, versuchte ich einen ihrer Bestandtheile zu zerstören und dadurch die anderen frei zu machen. Ich kochte sie mit Wasser und Bleisuperoxyd. Starke Gasentwicklung, ohne Zweifel Kohlensäure, und Verwandlung des Bleisuperoxyds in ein weisses Pulver. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten in reichlicher Menge einen schön krystallisirten, farblosen Körper ab, der kein Blei enthält, und der ohne Zweifel etwas Neues ist. Die Mutterlauge, woraus sich die Krystalle abgeschieden haben, enthält eine grosse Menge Harnstoff. Durch Zersetzung der Bleimasse durch Schwefelwasserstoff erhält man krystallisirende Oxalsäure.

Du wirst fragen, warum nimmst Du nicht den alten Braunstein? Versteht sich war der zuerst an die Reihe gekommen, aber mit ihm wird das Verhalten, offenbar in Folge secundärer Einwirkungen, complicirter.

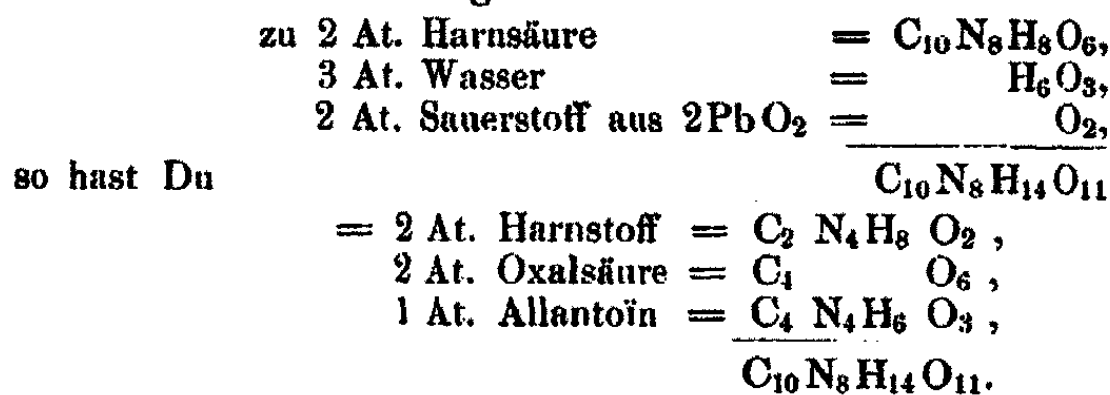
Ich hoffe, dass Du noch Harnsäure genug hast, um ebenfalls gleich *ad rem* gehen zu können; ich will Dir sonst schicken. Hierbei eine Probe der Krystalle, ganz rein. Vielleicht hast Du Zeit, sogleich eine Elementar-Analyse damit vorzunehmen.

Wöhler's Vorschlag wurde von Liebig, welcher bereits einige Jahre früher (1834) die Zusammensetzung der Harnsäure endgültig festgestellt hatte, mit Enthusiasmus aufgenommen. Schon nach wenigen Tagen ist die Natur des neuen Harnsäure-Abkömmlings ermittelt:

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 25. Juni 1837.

Der wunderschöne Körper aus Harnsäure mit Bleisuperoxyd ist analysirt, das Resultat von zwei wohl stimmenden Analysen giebt die Formel $C_4N_4H_6O_3$: es ist Allantoïn. Ich bin im Begriff eine grosse Menge davon herzustellen und werde namentlich den Silberniederschlag untersuchen. — Addire



Die Entwicklung von Kohlensäure beruht auf der Zersetzung von Oxalsäure durch überschüssiges Bleisuperoxyd.

L.

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Göttingen, 1. Juli 1837.

Dass die Krystalle aus der Harnsäure Allantoïn sind, macht diese Zersetzungsweise der ersteren um so interessanter, denn Du weisst, dass man annimmt, die Allantoïs-Flüssigkeit sei der Harn des Fötus. Ich habe unterdessen noch allerlei Speculationen über die Zusammensetzung der Harnsäure gemacht, es ist aber nicht herauszubringen. — — — —

In Stromeyer's Laboratorium habe ich ein Stückchen Xanthicoxyd gefunden. Es ist wirklich etwas Apartes und keine Harnsäure, mit der es sonst Aehnlichkeit hat. Es stammt von einem Stein, den Langenbeck ausgeschnitten hat, der noch das Hauptstück besitzt. Mein Stückchen wiegt zwar nur 3 Gramm, ist aber doch hinreichend, um Eigenschaften und Zusammensetzung auszumitteln. Ich werde Dir die Hälfte davon schicken.

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 20. Juli 1837.

Der Name Allantoïnsäure muss in Allantoïn umgeändert werden, es ist keine Säure. Es würde unmöglich gewesen sein, die Identität des so gebildeten und analysirten Allantoïns mit dem aus der Allantoïsflüssigkeit zu erkennen, wenn uns nicht glücklicherweise eine kleine Menge des letzteren zu Gebote gestanden hätte. Es war die Gleichheit der Krystallformen, die Aehnlichkeit in allen Reactionen, welche zuerst auf die Identität führte. Aber die Zusammensetzung beider stimmte durchaus nicht. Es ergab sich nun, dass das Allantoïn aus der Allantoïsflüssigkeit mit Kohle entfarbt war, und dass kleine Kohletheilchen mit durch das Papier gegangen waren, wie die mikroskopische Betrachtung zeigte. Nach Entfernung dieser letzteren gaben die Analysen beider eine vollkommen gleiche Zusammensetzung.

L.

Denselben Gegenstand betrifft auch der folgende Brief Liebig's, der gerade im Begriffe steht, eine Ferienreise nach England anzutreten:

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 24. Juli 1837.

Das Xanthoxyd ist in der That ein merkwürdiger Körper, es ist Harnoxyd, wie die Analysen gezeigt haben, nämlich Harnsäure minus 1 At. Sauerstoff. So mag es denn auch den Namen Harnoxyd erhalten.

Ich habe 4 Maass Wasser mit Cyangas gesättigt, um, wie Du schon früher gethan, die Producte seiner Zersetzung zu studiren. Ich erhielt in Menge die braune Substanz, Harnstoff, oxalsaures und blausaures Ammoniak, einen bis jetzt nicht näher bekannten Körper, aber keine Spur Allantoïn.

Schicke mir jedenfalls eine Abschrift von unserer Notiz mit Hinzufügung der von Dr. Müller bestimmten Krystallform des Allantoïns. Sie eignet sich sehr zur Mittheilung in der Versammlung der Naturforscher zu Liverpool, und dazu möchte ich sie gern haben, wenn Du Nichts dagegen hast. Mache an Kopf oder Schwanz einige geniale Bemerkungen über die Production von organischen Stoffen in den Laboratorien, so dass die Leute glauben müssen, es läge blos an ihnen, wenn sie keinen Zucker aus Holzkohle und Regenwasser machen können. Sende eine Abschrift von der Notiz nach Manchester an Dr. Ch. Henry.

L.

Und nun fliegen die Briefe in rascher Reihenfolge hin und her, da sich die Arbeit nach den verschiedensten Richtungen hin verzweigt. Die Versuche verschlingen Quantitäten von Harnsäure, die kaum noch aufzutreiben sind. Vergeblich erschöpft Wöhler die Hülfsmittel seines erfinderischen Geistes: es will ihm nicht mehr gelingen, neue Quellen von Schlangenexcrementen zu entdecken. Verzweiflungsvoll ruft er dem Freunde zu: »Aber bin ich denn eine Boa Constrictor. Du Koprophage, dass Du nicht aufhörst, immer wieder Harnsäure von mir zu verlangen! Glücklicherweise erhalte ich eben von Erdmann noch eine Schachtel voll Excremente, die sollst Du haben.« Aber auch Liebig ist nicht müssig, dem unschätzbaren Materiale nachzuspüren und theilt alsdann redlich mit dem Freunde. Bei solcher Gelegenheit wird denn auch zuweilen das *dulce cum utili* verbunden. So schreibt Liebig an Wöhler am 17. Februar 1838: »Du erhältst heute vier Unzen Harnsäure aus London; sie kostet so viel Porto, dass Du ganz gut noch fünf Bouteillen Burgunder zu denjenigen hinzufügen kannst, die Du für mich bestimmt hast.«

Doch es ist nicht nur die Schwierigkeit der Materialbeschaffung, welche die Ausdauer der Freunde auf die Probe stellt. Die Arbeit nimmt immer grössere Proportionen an. Die Zahl der in den studirten Reactionen entstehenden Harnsäureabkömmlinge mehrt sich von Tag zu Tag, die Analysen sind kaum mehr zu bewältigen. Wir müssen es uns versagen, auf die zahlreichen Briefe einzugehen, welche Wöhler und Liebig über die Harnsäurearbeit gewechselt haben. Wie es bei einem derartigen Feldzuge nicht anders sein kann, sind in vielen dieser Briefe nur geringe Fortschritte verzeichnet, nicht selten

auch zeigt es sich, dass die Beobachtungen fehlerhaft gewesen sind und wiederholt werden müssen. Die unermüdlichen Forscher sind gleichwohl schon etwa nach Jahresfrist in der Lage, die Arbeit zu einem Abschlusse zu bringen.

Die Untersuchungen über die Natur der Harnsäure⁴⁸⁾ erscheinen im Laufe des Jahres 1838, aber noch geraume Zeit nach Veröffentlichung derselben kommt der Briefwechsel wiederholt auf die Harnsäure zurück, und gerade unter diesen späteren Briefen finden wir einen von Wöhler, der wieder unsere ganze Theilnahme in Anspruch nimmt.

Im Anfange des Jahres 1839 schreibt

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Göttingen, 2. Februar 1839.

Ich habe einen neuen Weg eingeschlagen, um der Harnsäure beizukommen. Ich erhitzte sie mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre bis zu 200°. Es geschah in dem Kasten des Oelbades. Bei 200° hatte sie sich zu einer vollkommen klaren, gelben Flüssigkeit aufgelöst. Bis zu etwa 20° abgekühlt, trübte sie sich und gestand allmählich zu einer gelblichen, durchscheinenden Gallerte. Beim Abschneiden zeigte sich, dass sich nichts Gasförmiges gebildet hatte, und dass sich der Inhalt im Ganzen wie mykomelinsaures Ammoniak verhielt. Wie Du siehst, stimmt dies nicht mit unserer Formel für die Mykomelinsäure.

Bei einem zweiten Versuch explodirte die Röhre mit furchtbarer Gewalt, so dass die obere Wand des dicken, kupfernen Oelbades ganz concav gebogen wurde. Ich sinne nun darauf, mir zu solchen Versuchen einen Apparat von Metall machen zu lassen.

Bei dieser Gelegenheit bin ich auf die Idee gekommen, auch andere Substanzen auf diese Art zu behandeln. Indigo änderte sich bei 200° nicht, auch Terpentinöl nicht, dagegen löste sich Morphin vollständig auf unter Absetzung einer fast zinnoberrothen Substanz, und beim Erkalten schossen ziemlich grosse, rothgefärbte Krystalle an. Muss näher studirt werden.

Der Inhalt dieses Briefes ist gewiss von allgemeinstem Interesse, denn wir erfahren, dass Wöhler die Wissenschaft, wie mit so vielen anderen Verfahrensweisen, auch mit der so fruchtbringenden Methode des Studiums der Körper bei hoher Temperatur unter Druck⁴⁹⁾ beschenkt hat.

Dem Verfasser dieser Skizze kann es nicht in den Sinn kommen, die denkwürdige Harnsäure-Untersuchung hier im Einzelnen zu ver-

folgen, er darf aber auch nicht an dem reichen Inhalte derselben geradezu vorbeigehen. Als die Freunde ihre Arbeit begannen, lagen bereits werthvolle Forschungen über die Harnsäure vor. Dieser merkwürdige Körper war schon im vorigen Jahrhundert (1776) von Scheele in thierischen Concretionen und später im Menschenharn entdeckt worden. Später hatten Fourcroy und Vauquelin seine Anwesenheit in den Vogelexcrementen und im Guano nachgewiesen, aber erst in dem zweiten Decennium unseres Jahrhunderts lehrte William Prout, damals ein Jüngling von 19 Jahren, die Quelle kennen, welche uns heute die Harnsäure liefert, indem er zeigte, dass das feste Excrement der Schlange bis zu $\frac{9}{10}$ seines Gewichtes an dieser Säure enthält. Schlangenexcrement war indessen damals noch kein sonderlich zugänglicher Artikel; der Menagerien, in denen grosse Schlangen gezeigt wurden, waren nur wenige, und selbst noch im Jahre 1823 widmet ihm Vauquelin als einer höchst seltenen Materie einen besonderen Aufsatz in den *Annales de Chimie et Physique*. Gleichwohl war die Harnsäure bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen; William Henry hatte aus derselben durch Destillation die Pyroharnsäure gewonnen, welche, wie wir bereits gesehen haben, von Wöhler und Liebig mit der Cyansäure identificirt worden ist; Brugnatelli und Prout hatten 1818 die sogenannte Purpursäure, das heutige Murexid, aber nur im unreinen Zustande, kennen gelehrt; endlich hatte Brugnatelli auf eine eigenthümliche, aus der Harnsäure durch Oxydation entstehende, lösliche Substanz, von ihm mit dem Namen Erythrinsäure bezeichnet, aufmerksam gemacht. Dieser Körper war aber nicht näher untersucht worden, und seine Beziehung zur Harnsäure war, auch nachdem Liebig im Jahre 1834 die Zusammensetzung der Harnsäure festgestellt hatte, völlig unbekannt geblieben.

Dieser Unerforschtheit ist es zuzuschreiben, dass die Harnsäure damals weit mehr das Interesse der Physiologen als der Chemiker in Anspruch nahm. Wöhler und Liebig's Versuche zeigten aber alsbald, dass es kaum einen zweiten Körper giebt, welcher in gleichem Maasse wie die Harnsäure die Aufmerksamkeit auch der chemischen Forscher zu fesseln vermochte. Ein chemischer Proteus in des Wortes vollster Bedeutung, erleidet die Harnsäure bei der Berührung mit anderen Substanzen eine Reihe der seltsamsten Metamorphosen, deren Untersuchung eine Ernte von Thatsachen gezeitigt hat, wie sie von ähnlicher Fülle kaum wieder auf einem einzigen Felde der Forschung gewonnen worden ist. Nicht weniger als sechszehn neue Körper wurden dem luftigen Fachwerk der organischen Chemie durch diese Untersuchung eingefügt. Aber es ist nicht die Zahl der neuen Körper, welche der Arbeit ihren Werth verleiht, es sind die Neuheit dieser Körper, ihre Eigenartigkeit, ihre Verschiedenheit von allen bereits bekannten Materien und zumal die durchsichtige Darlegung ihrer Be-

ziehungen zu einander, welche dieser grossartigen Schöpfung unsere Theilnahme stets von neuem wiedergewinnen. Wir staunen, wie es zwei Forschern, — hoch, wie wir ihre Arbeitskraft anschlagen, — binnen kaum mehr als Jahresfrist möglich war, die auf mehr als hundert Seiten der Annalen verzeichneten Versuche zu bewältigen. Und, wohl verstanden, die subsequeute Forschung eines halben Jahrhunderts hat an den dort niedergelegten Ergebnissen kaum etwas geändert, keiner der dort beschriebenen Körper ist von der Scene verschwunden, die Formeln nur ganz weniger haben eine leichte, mehr durch den Fortschritt der theoretischen Auffassungen als durch die Analyse veranlasste Veränderung erfahren. Es würde schwer sein, der Sorgfalt und Umsicht der Forscher in Anstellung der Versuche, ihrer Schärfe und Ausdauer in Beobachtung der Erscheinungen, ihrer Nüchternheit und Gewissenhaftigkeit in Deutung der Beobachtungen ein glänzenderes Zeugniß auszustellen.

Fragen wir nun noch schliesslich nach der Methode der Forschung, so bestand dieselbe im Wesentlichen aus einer Combination von Oxydations- und Reductionsprozessen. Salpetersäure ist das Agens, welches die umfassendsten Resultate liefert. In wechselnder Stärke und bei verschiedenen Temperaturen in Anwendung gebracht, bedingt sie die mannichfachsten Umbildungen der Harnsäure. Unter den Oxydationsproducten begegnen Wöhler und Liebig gar manchem alten Bekannten; es ist nur nöthig, an die Oxalsäure, an den Harnstoff und zumal an das Allantoin zu erinnern, welches ja, wie wir wissen, der Ausgangspunkt der ganzen Untersuchung gewesen ist. Andererseits treffen sie mit den Verbindungen zusammen, welche ihre Vorgänger bereits in Händen gehabt haben, ohne dass ihre Natur ermittelt worden wäre. Zunächst zeigen sie, dass Brugnatelli's sogenannter Erythrinsäure die Eigenschaften einer Säure abgehen. Das Alloxan, so nennen Wöhler und Liebig diesen Körper, entsteht aus der Harnsäure durch Aufnahme eines Mol. Wasser und eines At. Sauerstoff unter Abspaltung eines Mol. Harnstoff. Die weitere Oxydation des Alloxans mit Salpetersäure liefert Parabansäure und Oxalursäure. Durch Schwefelwasserstoff entsteht aus dem Alloxan unter Abscheidung von Schwefel Alloxantin. Schweflige Säure andererseits verwandelt dasselbe in Thionursäure, welche durch Verlust der Elemente der Schwefelsäure in Uramil übergeht. Alkalien bewirken die Umbildung des Alloxans in Alloxansäure und schliesslich in eine durch die Einfachheit ihrer Zusammensetzung ausgezeichnete Verbindung, in Mesoxalsäure. Einer der interessantesten Harnsäureabkömmlinge ist die von Prout und Brugnatelli bereits beschriebene Purpursäure, welcher Wöhler und Liebig den Namen Murexid beilegen. Wir verdanken den vereinten Forschern die erste Analyse dieser schönen Materie, zumal aber eine sichere Darstellungsmethode derselben, so

dass die tinctorialen Industrien nicht lange zögerten, sich dieses Farbstoffs zu bemächtigen, indem sie von dem Guano als Rohproduct ausgingen. Die Tage dieser neuen Industrie waren indessen gezählt; schon tauchten die ersten Anilinfarbstoffe auf, deren schnelle Entfaltung der ephemeren technischen Laufbahn des Murexids sehr bald eine Grenze steckte.

Wir möchten von der berühmten Harnsäureuntersuchung nicht Abschied nehmen, ohne einige Worte aus der Einleitung derselben zu citiren, welche erkennen lassen, wie klar sich die Urheber derselben der synthetischen Richtung, welche die organische Chemie seit jener Zeit mit solchen Erfolgen eingeschlagen hat, schon damals bewusst gewesen sind:

»Die Philosophie der Chemie«, sagen Wöhler und Liebig, »wird aus dieser Arbeit den Schluss ziehen, dass die Erzeugung aller organischen Materien, in so weit sie nicht mehr dem Organismus angehören, in unseren Laboratorien nicht allein als wahrscheinlich, sondern als gewiss betrachtet werden muss. Zucker, Salicin, Morphin werden künstlich hervorgebracht werden. Wir kennen freilich die Wege noch nicht, auf denen dieses Endresultat zu erreichen ist, weil uns die Vorderglieder unbekannt sind, aus denen diese Materien sich entwickeln, allein wir werden sie kennen lernen.«

Und nun folgen in unabsehbarer Reihe die mannichfachen Arbeiten, welche der Göttinger Periode angehören. Sie sind zum grösseren Theile von Wöhler selber ausgeführt, — einige derselben hat er gemeinschaftlich mit Liebig oder andern Freunden sowie mit hervorragenden Schülern veröffentlicht. Wer heute die Summe dieser Schöpfungen überblickt, der ist zunächst über die Verschiedenartigkeit der Gegenstände erstaunt, welche in bunter Abwechslung das Interesse des Forschers in Anspruch nehmen. Noch ist die Arbeitstheilung nicht eingetreten, welche die Gegenwart charakterisirt. Wöhler hat, wie kaum ein Anderer in neuerer Zeit, das Gebiet der anorganischen Chemie seinem ganzen Umfange nach angebaut; kaum ein Element, gehöre es zu den allbekannten oder zu den Naturseltenheiten, welches ihm nicht durch die Hände gegangen wäre. Auf diesen Entdeckungsfahrten hat er begreiflich auch Vieles gesammelt, was der chemischen Erkenntniss der Mineralien, was der analytischen Methode zu Gute gekommen ist. Nicht minder umfassend sind seine Untersuchungen auf dem Felde der organischen Verbindungen, welches er seiner ganzen Länge und Breite nach durchmessen hat; auch die physiologische Chemie ist nicht leer ausgegangen. Der reiche wissenschaftliche Erwerb dieses Forscherlebens hat aber auch schon die Zeitgenossen mit freudiger Bewunderung erfüllt. Mit Rührung lesen wir, was der alternde Berzelius nicht lange vor seinem Tode dem in der Vollkraft der Jahre schaffenden Freunde schreibt:

Stockholm, den 15. October 1844.

Gleich einem alten herrschaftlichen Kutscher, der selbst nicht mehr fahren kann, sich aber freut, wenn er das Knallen der Peitschen anderer hört, macht es mir eine sehr grosse Freude, die Arbeiten aus Euren Laboratorien zu lesen. Arbeitet nur immer fort, so lange Ihr könnt, denn Ihr wisst nicht, wie wenig der Mensch wird, wenn er zu altern anfängt.

Andere Gedanken weckt der Strom von Wöhler's glänzenden Entdeckungen im Geiste Liebig's. Bei ihm ist es nicht das Gefühl der erlahmenden Schöpfungskraft, welches diese Betrachtungen veranlasst, wohl aber das Bewusstsein, eine Bahn, auf welcher der Lorbeer blühte, vertauscht zu haben mit einem Arbeitsfelde, auf welchem die Aussaat von Dornen überwuchert erscheint. Mit lebhafter Sympathie erfüllen uns seine Briefe aus der zweiten Hälfte der fünfziger Jahre.

So schreibt er am 15. April 1857:

München, 15. April 1857.

Deine Briefe vom 5. und 15. heimmeln mich an wie ein Märchen aus alten Zeiten; das ist das alte Feuer und die Jugend, und Jahre, die vergangen, und Töne, die verklungen sind, steigen vor mir auf und versetzen mich in die blühenden Tage unseres freudvollen und neidlosen Zusammenwirkens. Du hast Dir den reinen Sinn bewahrt und schaffst Dir immer sich erneuende Genüsse; ich aber komme mir vor wie ein Abtrünniger, wie ein Renegat, der seine Religion aufgegeben und keine mehr hat. Ich habe die Bahn der Wissenschaft aufgegeben, und in meinem Bemühen, in der Landwirthschaft und Physiologie etwas zu nützen, wälze ich den Stein des Sisyphus: er fällt mir immer auf den Kopf zurück, und ich verzweifle manchmal an der Möglichkeit, ihm einen festen Boden zu schaffen. Das Bor und die anderen neuen Dinge gehören zu Deinen schönsten Sachen.

und wieder am 25. November desselben Jahres:

München, 25. November 1857.

Ich bewundere Dich und Deine schönen Arbeiten, wie glücklich bist Du in Deinem Gebiete! Du bist älter als ich, und ich bin weit stumpfer wie Du; Du kommst mir in Deinen Arbeiten vor wie der Mann in dem indischen Märchen, aus dessen Munde, wenn er lachte, Rosensträusse fielen; ich bin mit den Landwirthen von dem Schicksal verdammt, Wasser in das Fass der Danaïden zu tragen: Alles, was ich thun mag, ist vergeblich, ich mühe mich ab und zehre meine besten Kräfte auf, ohne einen Erfolg zu haben.

Dem Verfasser dieser Skizze liegt die Absicht ferne, die grossen Errungenschaften des Göttinger Forschers an dieser Stelle im Einzelnen zu besprechen. Solches Beginnen wäre gleichbedeutend mit dem Entschlusse, ein Compendium der Chemie zu schreiben. Er kann es sich aber gleichwohl nicht versagen, diese Arbeiten wenigstens im Fluge an dem Leser vorüberziehen zu lassen, denn nur so wird derselbe im Stande sein, das fruchtbare Schaffen Wöhler's gebührend zu würdigen.

Betrachten wir also zunächst die Erfahrungen, welche er in der anorganischen Chemie gesammelt hat, indem wir mit seinen Arbeiten über die nichtmetallischen Elemente beginnen.

Da begegnen wir denn alsbald einer sehr bemerkenswerthen Beobachtung. Bezüglich der Sauerstoffentwicklung, welche bei der gegenseitigen Zersetzung von Wasserstoff- und Mangansuperoxyd⁵⁰⁾ in saurer Lösung erfolgt, lehrt uns Wöhler, dass das auftretende Gas zur Hälfte von dem einen, zur Hälfte von dem andern Superoxyd geliefert wird. — Die Einwirkung von nascentem Sauerstoff, wie er im Kaliumpermanganat zur Verfügung steht, auf Ammoniak liefert reichliche Mengen von salpetriger Säure⁵¹⁾. — Um in einfachem Vorlesungsversuche die Wasserbildung⁵²⁾ bei der Verbrennung des Wasserstoffs zu zeigen, werden die Verbrennungsgase durch ein kaltgehaltenes U-Rohr aspirirt.

Schwefel und seine Verbindungen sind zu wiederholten Malen Gegenstand der Untersuchung. Zunächst wird bei der Wechselwirkung zwischen concentrirtem Eisenchlorid und Schwefelwasserstoffwasser die Abscheidung blauen Schwefels⁵³⁾ beobachtet. — Die Verbindungen des Schwefels anlangend, beschäftigte sich Wöhler mit dem farblosen, krystallisirten Schwefelwasserstoffhydrat⁵⁴⁾, welches, dem Chlorhydrat analog äusserst instabil, bei gewöhnlicher Temperatur nur unter starkem Druck existenzfähig zu sein scheint⁵⁵⁾, — sodann mit dem Chlorschwefel, dessen Verhalten zu den Elementen Arsen, Antimon, Zinn⁵⁶⁾ und Phosphor⁵⁷⁾ geprüft wird: die drei erstgenannten gehen dabei in Chloride, der Phosphor zum grössten Theil in Phosphorsulfochlorid über. — Wie schweflige Säure leicht zu verflüssigen ist, lehrt uns ein hübscher Vorlesungsversuch⁵⁸⁾; mit dem Zerfalle derselben in Schwefelsäure und Schwefel durch Wasser⁵⁹⁾ bei 200° sind wir durch schon früher von ihm angestellte Versuche bekannt geworden, während wir für ihren Uebergang in Schwefelsäure durch Sauerstoffgas⁶⁰⁾ bei Gegenwart gewisser Contactsubstanzen wie Kupferschwamm, Kupfer-, Chrom- oder Calciumchlorid durch das analoge Verhalten gegen Platin vorbereitet sind.

Des Schwefels häufigen Begleiter, das Selen, isolirt Wöhler aus dem Selenblei⁶¹⁾, indem er aus letzterem mittelst Pottasche und Kohle

Selenkalium bereitet und die Lösung an der Luft stehen lässt; — durch Einwirkung des Zinks auf selenige Säure⁶²⁾ erhält er ein gelbgefärbtes, saures Zinkselenit (während Zink und schweflige Säure dithionige Säure geben), — aus Ammoniak endlich und Selenchlorür gewinnt er hellrothes, explosives Stickstoffselen⁶³⁾.

Bezüglich der dreiwertigen Metalloide mag hier zunächst einiger Notizen über den Phosphor gedacht werden. Braun gewordener Phosphor lässt sich ohne Schwierigkeit durch Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entfärben⁶⁴⁾; — bei längerer Berührung von Knochenpulver mit Wasser gehen die Phosphate des Calciums und Magnesiums in Lösung⁶⁵⁾.

Von grösserem Umfange sind die schönen Untersuchungen, welche er gemeinschaftlich mit Henri Sainte-Claire Deville, der zu diesem Zwecke nach Göttingen gekommen war, über das Bor⁶⁶⁾ ausgeführt hat. Beim Schmelzen von Aluminium mit Borsäure im Kohlentiegel werden diamantharte, kohlenstoff- (diamant-?) haltige Borkrystalle vom Volumgewicht 2.68 gebildet, zunächst in einem Regulus von Aluminium eingebettet, der sich aber durch geeignete Lösungsmittel entfernen lässt; ein graphitförmiges Bor⁶⁷⁾, welches durch Einwirkung von Aluminium auf Borfluorkalium entsteht, erwies sich später als eine Verbindung von 2 Aeq. Bor mit 1 Aeq. Aluminium; — hat man beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Borsäure letztere in grossem Ueberschusse angewendet, so entsteht das amorphe Bor. Beim Glühen in Stickoxydgas verwandelt sich dieses letztere in das von Balmain entdeckte Stickstoffbor⁶⁸⁾, welches sich jedoch weit bequemer durch Glühen eines Gemisches von Borax mit Salmiak⁶⁹⁾ gewinnen lässt. Mit Natriumcarbonat geschmolzen geht das Stickstoffbor glatt in Natriumcyanat und -borat über; mit Alkalien gekocht verwandelt es sich in Ammoniak und Borsäure. — An die Bildung des Stickstoffbors und seine Zersetzungen knüpft Wöhler höchst interessante Betrachtungen an. Unter dem 9. December 1857 schreibt er an Liebig:

Göttingen, 9. December 1857.

Das gleichzeitige Vorkommen von Bor und Ammoniak im Vulcan von Volcano und das der Borsäure und der Ammoniaksalze in Toscana könnte mit der Existenz von Stickstoffbor im Zusammenhange stehen. Bor verbindet sich direct mit dem Stickstoff der Atmosphäre. Stickstoffbor ist höchst indifferent und feuerbeständig, aber mit Wasserdampf bildet es Borsäure und Ammoniak, also mit Meerwasser Salmiak. Man hat daher in dem Bor ein Element, durch das der Stickstoff der Atmosphäre in Ammoniak verwandelt und in die lebende Natur übergeführt werden konnte.

Analoge Stickstoffverbindungen des Wolframs und Molybdäns⁷⁰⁾ lassen sich durch Wechselwirkung zwischen Salmiak und den glühenden Dämpfen der entsprechenden Chloride erhalten. — Die beiden letztgenannten Elemente haben Wöhler zu verschiedenen Malen beschäftigt, und die zerstreuten Beobachtungen, welche er über dieselben mitgetheilt hat, mögen hier anhangsweise aufgeführt werden: Metallisches Wolfram und Molybdän⁷¹⁾ werden durch Erhitzen der entsprechenden Chloride mit Wasserstoff erhalten, — krystallisirte Molybdänsäure⁷²⁾ lässt sich durch Rösten von Molybdänglanz im Glasrohr bereiten, — metallglänzende, krystallisirte Phosphorverbindungen des Molybdäns⁷³⁾ beziehungsweise Wolframs⁷⁴⁾ werden in den Drusen der Schmelzen von Molybdän- beziehungsweise Wolframsäure mit kalkhaltiger Phosphorsäure beobachtet. — Durch Einwirkung von Ammoniak auf Wolframchlorür beziehungsweise Wolframsäure entstehen eigenthümliche, schwarze Amidverbindungen des Wolframs⁷⁵⁾; — an anderer Stelle zeigt er, dass sich Wolframoxyd im Wolframmineral nachweisen lässt, wenn man letzteres im Chlorstrom⁷⁶⁾ erhitzt, wobei Wolframoxychlorür entsteht, während Eisen und Mangancarbonat in Chlor- und in Sauerstoffverbindungen übergehen. — Und da hier von säurebildenden Metallen die Rede ist, so sei noch der Angaben Wöhler's über die Eigenschaften der Tantsäure⁷⁷⁾ gedacht, welche für deren Abscheidung und Unterscheidung von der Titansäure von einiger Wichtigkeit sind.

Auch die vierwerthigen Metalloide sind vielfach Gegenstand von Wöhler's Untersuchungen gewesen.

Sehr eingehend hat er sich zumal mit dem Silicium beschäftigt. Wie die Isolirung des Bors wird auch die Darstellung krystallisirten Siliciums⁷⁸⁾ mit Hülfe des Aluminiums bewerkstelligt. Man lässt das Metall auf Fluorsiliciumkalium oder besser⁷⁹⁾ auf ein Gemisch von Wasserglas und Kryolith einwirken; aus dem umhüllenden Regulus befreit, stellt das Silicium undurchsichtige, metallglänzende Blättchen vom Volumgewicht 2.49 dar.

Unter den Verbindungen des Siliciums beansprucht das gemeinschaftlich mit H. Buff entdeckte, selbstentzündliche Siliciumwasserstoffgas⁸⁰⁾ unsere besondere Theilnahme. In dem Briefwechsel finden wir die näheren Umstände angegeben, unter denen diese merkwürdige Entdeckung gemacht worden ist. Am 5. Mai 1856 schreibt Wöhler an Liebig:

Göttingen, 5. Mai 1856.

Ich habe mehrere angenehme Tage in Giessen zugebracht, nur Du fehltest dort. Ich wohnte bei Buff und hatte mehrere Barren Aluminium, die ich von Deville hatte, mitgebracht, weil Buff mit Versuchen über seine elektrische Leitungsfähigkeit be-



schäftigt ist. Er zeigte mir die curiose Thatsache, dass es in verdünnter Schwefelsäure am + Pol Sauerstoffgas entwickelt. Ich schlug ihm vor, statt der Säure eine Kochsalzlösung zu nehmen, da entwickelte es am + Pol ebenfalls ein Gas, von dem sich grössere Bläschen von selbst entzündeten und sehr heftig explodirten. Wir guckten uns verwundert an und schritten zur Darstellung grösserer Mengen dieses Gases, das durch den elektrischen Funken nicht verändert wurde, aber bei Zulassung einer Luftblase mit rother Flamme heftig explodirte. Da ich wusste, dass das Aluminium Silicium enthält, so lag es nah zu vermuthen, dass das selbstentzündliche Gas Siliciumwasserstoffgas sein müsse. Dies wurde sogleich dadurch bestätigt, dass es, durch eine glühende Röhre geleitet, die Selbstentzündlichkeit verlor und einen braunen Spiegel von amorphem Silicium absetzte.

Aber erst zwei Jahre später⁸¹⁾ wird die Methode aufgefunden, nach welcher wir heute den Siliciumwasserstoff darstellen. Am 12. Juni 1858 schreibt Wöhler an Liebig:

Göttingen, 12. Juni 1858.

Das Siliciumwasserstoffgas habe ich nun in der Gewalt. Es ist leicht, es in beliebiger Menge darzustellen und in den Vorlesungen zu zeigen. Die Veranlassung dazu gab (Carl Alexander) Martius, den ich Magnesium reduciren liess, und der zufällig etwas von der Schlacke in Salzsäure warf und beobachtete, dass sich die Gasbläschen entzündeten. Es ist eine Verbindung von Magnesium mit Silicium, die in Salzsäure das Gas entwickelt. Obgleich es offenbar mit viel freiem Wasserstoffgas gemengt ist, so explodirt es doch mit grosser Gewalt und weissem Licht. Die Blasen bilden ganz dieselben Ringe wie das Phosphorwasserstoffgas.

Die in dem Briefe erwähnte, Silicium und Siliciummagnesium enthaltende Schlacke wird durch Schmelzen von Chlormagnesium, Fluorsiliciumnatrium und Kochsalz gewonnen. Das Siliciumwasserstoffgas giebt mit Palladiumsalzen eine Fällung von Palladium, während es in Silber- resp. Kupfersalzen eine Abscheidung der entsprechenden Siliciummetalle, d. h. Siliciumsilber (neben Silber) resp. Siliciumkupfer, hervorruft. — Dergleichen Siliciummetalle hat übrigens Wöhler auch noch auf anderem Wege, namentlich mit Hülfe von Alkalisilicat, hervorgebracht. So erhält er z. B. Siliciummangan⁸²⁾, einen schwarzen, spröden Körper, durch Einwirkung von Wasserglas und Natrium auf Fluormangan und Kryolith oder auf Natriummanganchlorür und Flusspath; — in ähnlicher Weise gewinnt er Siliciumcalcium, graphitartige, cylindrische Säulen, indem er Natrium und Chlorcalcium

mit Fluorsiliciumkalium⁸³⁾ oder auch mit krystallisirtem Silicium⁸⁴⁾ erhitzt; diese Calciumverbindung verwandelt sich mit concentrirter Salzsäure in gelbes Silicon, welches Metallsalze reducirt, mit Alkalien in Wasserstoff und Kieselsäure zerfällt und durch Licht und Luft in das farblose Leukon übergeht; durch Einwirkung von schwefliger Säure mit Salzsäure entsteht aus dem Siliciumcalcium eine explosive, schwefelhaltige Substanz. — Der vereinigten Thätigkeit von Wöhler und Buff verdanken wir ferner die Kenntniss mehrerer Halogenverbindungen⁸⁵⁾ des Siliciums, welche beim Glühen von Silicium in Halogenwasserstoff auftreten; so werden der Siliciumchlorürchlorwasserstoff vom Siedepunkt 42° und in analoger Weise die entsprechend zusammengesetzte Brom- resp. Jodverbindung bereitet, von denen erstere als eine farblose, rauchende Flüssigkeit, letztere als eine dunkelrothe, feste Substanz erhalten wird; alle drei geben, mit Wasser zersetzt, Siliciumoxydhydrat, welches wahrscheinlich mit dem vorher genannten Leukon identisch ist. Derselbe Körper scheint bei der Auflösung des Roh-eisens⁸⁶⁾ als Rückstand zu bleiben, er wurde bekanntlich früher⁸⁷⁾ für wasserstoffhaltige Kohle angesehen. — Man kann sich denken, in wie hohem Grade diese neuen Siliciumverbindungen das Interesse Wöhler's in Anspruch nehmen mussten. Unter dem 25. Juni 1863 schreibt er an Liebig:

Göttingen, 25. Juni 1863.

Ich lebe ganz im Laboratorium, beschäftigt mit dem neuen Siliciumkörper, der aus dem Silicium-Calcium entsteht, und der in reinem Zustande tief orangegelb ist. Ich werde immer mehr davon überzeugt, dass er nach Art der organischen Körper zusammengesetzt ist, worin der Kohlenstoff durch Silicium vertreten ist. Auch sein ganzes Verhalten ist analog. Im Dunkeln, auch im Wasser, bleibt er ganz unverändert, aber im Sonnenschein entwickelt er, wie bei einer Gährung, Wasserstoffgas und wird schneeweiss. Dieses weisse Zeug verhält sich dann vollkommen wie das früher beschriebene Siliciumoxydul, das aber gewiss kein Oxydulhydrat sein kann. Bei der trockenen Destillation verhält sich das gelbe Silicon, wie ich es nennen will, wie ein organischer Körper. Man erhält Wasserstoffgas, Siliciumwasserstoffgas, braunes amorphes Silicium (entsprechend der Kohle) und Kieselsäure (entsprechend der Kohlensäure).

Jedermann weiss, in welchem Umfange sich diese Speculationen durch die subsequenten Forschungen von Friedel und Ladenburg bestätigt haben, insofern sich die durch die Einwirkung von Salzsäure auf Silicium entstehende Verbindung als das Chloroform der Siliciumreihe, das aus der letzteren durch Alkali gebildete Product als das Anhydrid der Siliciumameisensäure erwiesen hat.

Noch müssen wir, ehe wir von den Arbeiten Wöhler's über das Silicium Abschied nehmen, des Stickstoffsiliciums⁸⁸⁾ gedenken, welches er gemeinsam mit Deville untersucht hat. Es lässt sich sowohl durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkiesel wie durch Glühen von krystallisirtem Kiesel bei Luftzutritt⁸⁹⁾ erhalten.

Dem Silicium stellt sich nach Untersuchungen von Wöhler und Deville, wie in vielen anderen Beziehungen so auch in der Fähigkeit Stickstoffverbindungen zu bilden, das Titan⁹⁰⁾ an die Seite, nur scheint das Bestreben, solche Verbindungen zu erzeugen, bei dem Titan noch viel stärker als bei den bisher betrachteten Elementen. Elementares Titan lässt sich beispielsweise stickstofffrei nur dann erhalten, wenn man glühendes Titanfluorkalium unter sorgfältigem Luftabschluss im Wasserstoffstrom mit Natriumdämpfen in Berührung bringt. — Der Titanstickstoffverbindungen⁹¹⁾ existiren mehrere: sie entstehen unter verschiedenen Bedingungen, zumal⁹²⁾ bei Einwirkung von Ammoniak oder Salmiak auf Titanchlorid, und besitzen eine dunkelviolette Farbe resp. Kupfer- oder Goldglanz; eine etwas complicirtere Verbindung, nämlich Cyantitanstickstofftitan, entsteht, wenn eine Mischung von Titansäure und Kohle im Stickstoffstrom⁹⁰⁾ erhitzt wird.

Und hier müssen wir einer köstlichen, schon einige Jahre früher gemachten Entdeckung Wöhler's gedenken; er mag sie uns selber erzählen. Am 9. October 1849 schreibt er an Liebig:

Ich bin in den letzten acht Tagen sehr fleissig im Laboratorium gewesen. Ich habe eine sehr curiose Entdeckung gemacht, worüber ich Dir hoffentlich in acht Tagen eine Abhandlung für die Annalen werde schicken können. Denke Dir, dass die schönen, kupferrothen Hohofen-Titanwürfel keineswegs reines Titan sind sondern eine Verbindung von Stickstofftitan mit Cyantitan, die fast 28 pCt. Stickstoff enthalten. Ist das nicht merkwürdig? Man braucht sie nur mit Kalihydrat zu schmelzen, so bildet sich eine solche Menge Ammoniak, dass Einem die Augen übergehn.

Werden die Würfel in Chlorgas erhitzt, so geben sie eine Menge Titanchlorid-Cyanid in schönen, gelben Krystallen sublimirt, eine Verbindung, die ich unmittelbar aus Titanchlorid und Cyanchlorid erhalten konnte.

Rose's metallisches Titan ist Stickstofftitan.

Wenn ich hiermit fertig bin, werde ich das Verhalten von Wolframsäure und Molybdänsäure untersuchen.

Schon wenige Tage später folgen weitere Mittheilungen:

Göttingen, 16. October 1849.

Da Dir die Entlarvung der Natur der Titanwürfel Spass gemacht hat, so lasse ich noch Einiges darüber folgen.

Wird das Pulver davon mit Kupferoxyd in einer Glasröhre erhitzt, so verbrennt es mit einer so starken Feuererscheinung, dass das reducirte Kupfer zu Kugeln schmilzt. Glüht man die Würfel in Wasserdampf, so bildet sich Ammoniak und eine Menge Blausäure, und die zurückbleibende Titansäure ist krystallisirt und zwar in der Form von Anatas. Die Krystalle sind nur mikroskopisch, haben aber alle Eigenthümlichkeiten dieses seltenen Minerals.

Die Analyse hat in der That gezeigt, dass die Hohofenwürfel eine Verbindung von Cyantitan und Stickstoffitan sind⁹¹⁾, welche sich nunmehr mit Leichtigkeit und in beliebiger Menge nach dem angegebenen Verfahren erhalten liess.

Die in den Briefen flüchtig angedeuteten Thatsachen, namentlich die Umwandlung der kupferrothen Würfel durch die Einwirkung des Chlors in Cyanchlorid und Titanchlorid⁹²⁾ und die directe Darstellung dieses Doppelchlorids aus den beiden Chloriden hat Wöhler später ausführlich mitgetheilt; dieses Doppelchlorid besitzt überdies in dem Cyanwasserstofftitanchlorid⁹⁴⁾ ein Analogon. — Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Titan beobachtete Wöhler auch noch das Phosphortitan⁹⁵⁾, eine graue, halbmetallische Substanz, welche sich aus dem glühenden Dampf von Titanchloridphosphorwasserstoff abscheidet; — ferner lehrte er eine vortheilhafte Methode zur Darstellung reiner Titansäure⁹⁶⁾ kennen, welche darin besteht, Fluortitankalium heiss mit Ammoniak zu fällen und den Niederschlag von Ammoniumtitanat zu glühen.

Wenden wir uns nach dieser flüchtigen Besprechung der Untersuchungen über die nichtmetallischen Elemente zu den Arbeiten Wöhler's über die Metalle, so haben wir, mit den Alkalimetallen beginnend, zunächst einiger der vortrefflichen Darstellungsmethoden zu gedenken, welche wir ihm in so grosser Anzahl verdanken.

Reines Kalihydrat⁹⁷⁾ lässt sich leicht durch Schmelzen von Salpeter mit Kupferblech gewinnen, — Kaliumbicarbonat⁹⁸⁾ durch Einleiten von Kohlensäure in verkohlten Weinstein, den man mit Wasser befeuchtet hat, wobei die Absorption des Gases durch die eingemengte Kohle ausserordentlich befördert wird. — Die unausgesetzte Beschäftigung im Laboratorium giebt ihm Gelegenheit, vielerlei Erfahrungen einzusammeln, welche von Zeit zu Zeit veröffentlicht werden. So warnt er vor den heftigen spontanen Explosionen, welche die bei der Darstellung des Kaliums⁹⁹⁾ auftretenden Nebenproducte veranlassen können, — und macht auf den gelegentlichen Gehalt des officinellen Kaliumjodids an Jodat sowie der Phosphorsäure an Arsenik¹⁰⁰⁾ aufmerksam.

Das Repertoire der Vorlesungsversuche wird durch die Beobachtung bereichert, dass Kohlenoxyd und schweflige Säure in Berührung mit erhitztem Bariumsuperoxyd¹⁰¹⁾ unter lebhafter Feuererscheinung verbrennen.

Unter den Erdmetallen ist es zumal das von ihm in einer früheren Periode zuerst dargestellte Aluminium [vgl. ¹¹⁾], welches sein Interesse mehrfach in Anspruch nimmt. Die Verbrennung des Aluminiums¹⁰²⁾, zumal der Aluminiumfolie¹⁰³⁾, wird durch einen prächtigen Versuch illustriert, der in keiner Vorlesung mehr fehlt; — auch werden nachträglich noch mancherlei Beobachtungen über Darstellung¹⁰⁴⁾ und Eigenschaften¹⁰⁵⁾ dieses Metalles mitgeteilt und namentlich eine Reihe von Verbindungen desselben mit anderen Metallen beschrieben. — Die Verbindungen mit Chrom¹⁰⁶⁾, Titan¹⁰⁷⁾, Wolfram und Molybdän¹⁰⁸⁾ entstehen, wenn das Metall beziehungsweise mit Kaliumchromchlorid, mit Titansäure oder Titanchlorid, mit Wolframsäure oder mit Molybdänsäure, unter Mitwirkung von Kryolith, geschmolzen wird. Zur Herstellung der Verbindungen mit Mangan, Eisen oder Nickel¹⁰⁸⁾ lässt man Aluminium auf die entsprechenden Chloride wirken, während Aluminiumcalcium¹⁰⁹⁾ einen Zusatz von Natrium zum Chlorcalcium erfordert und Aluminiummagnesium¹⁰⁹⁾ durch Zusammenschmelzen der Componenten erhalten wird.

Unter den Schwermetallen ist zunächst das Chrom von Wöhler mit Vorliebe untersucht worden. Die Isolirung des Elementes¹¹⁰⁾ bewerkstelligt er auf einem neuen Wege, nämlich durch Zusammenschmelzen des Oxyds mit Zink und einer Mischung von Chlorkalium und Chlornatrium; das elementare Chrom bleibt nach Auflösung des Zinkregulus in krystallinischer Form zurück. Bei dieser Gelegenheit lernen wir auch die Darstellung des prächtigen Chromchlorids durch Sublimation eines Gemenges von Chromoxyd und Kienruss im Chlorstrom und später¹¹¹⁾ das Chrombromid kennen. — Durch mässige Erwärmung des Chromacichloriddampfes entsteht ein magnetisches, schwarzes, nicht krystallinisches Chromoxyd¹¹²⁾, welches durch Glühen an der Luft seinen Magnetismus verliert, während bei höherer Temperatur ein schön krystallisirtes aber unmagnetisches Oxyd gebildet wird.

Metallisches Cerium¹¹³⁾ wird durch die Einwirkung von Natrium auf eine Mischung von Kochsalz und Salmiak mit dem Chloride des Cers erhalten. Auf diese Weise wird das Metall, welches Mosander nur in Pulverform kannte, in eisen- beziehungsweise bleiähnlichen Kugeln vom Volumgewicht 5.5 gewonnen; als Nebenproduct tritt dunkel purpurfarbenes Ceroxydulchlorür auf.

Zur Darstellung von *Ferrum pulveratum*¹¹⁴⁾ empfiehlt Wöhler trocknes Ferrooxalat oder das schwarzrothe, krystallinische Eisenoxyd, welches durch Glühen von entwässertem Eisenvitriol mit Kochsalz er-

halten wird, im Wasserstoffgas zu reduciren; — als neues Eisenpräparat¹¹⁵⁾ wird das braunschwarze Eisenoxyduloxydhydrat beschrieben, welches beim Vermischen von Ferrosulfat mit Ammoniak niederfällt; — das wasserfreie Eisenchlorür¹¹⁶⁾ endlich kann leicht durch Reduction von Eisenchlorid im Wasserstoffstrom erhalten werden.

Uranoxydul lässt sich bequem gewinnen, wenn die Lösung von Uranoxydammoniak in Salzsäure zur Trockne verdampft und, mit Kochsalz und Salmiak vermischt, geglüht wird; wenn Wöhler das auf diese Weise entstehende schwarze krystallinische Pulver für metallisches Uran¹¹⁷⁾ anspricht, so verdient bemerkt zu werden, dass Peligot's umfassende Untersuchungen über das Uran damals noch nicht zum Abschlusse gelangt waren.

Die Kenntniss der Manganverbindungen wird durch die Beobachtung vermehrt, dass Braunstein mit Natriumnitrit, bei Luftabschluss geschmolzen, keine Spur Natriummanganat liefert¹¹⁸⁾; — beim Zusammenschmelzen von Braunstein mit gebrannten Knochen, Quarzsand und Kienruss wird Phosphormangan⁵³⁾ gebildet. — Und wenn wir in unseren Vorlesungen beim Uebergiessen von Permanganatkrystallen mit concentrirter Schwefelsäure unter lebhafter Feuererscheinung eine braune Wolke in die Luft aufwirbeln sehen, so wollen wir uns daran erinnern, dass Wöhler diese Reaction, — Zerlegung der freien Uebermangansäure in Superoxyd und Sauerstoff⁵³⁾, — zuerst beobachtet hat.

Von ihm erfahren wir auch, dass das Blei am negativen Pol bei der Elektrolyse von Bleinitrat in Gestalt kupferrother Blättchen¹¹⁹⁾ ausgeschieden wird, — und dass sich beim Einleiten von Chlor in eine mit Soda versetzte Bleilösung Bleisuperoxyd¹²⁰⁾ bildet; — er lehrt ferner ein Bleiammoniumsulfat¹²¹⁾ und eine atomistische, gelbe Verbindung von Silberoxyd und Bleioxyd¹²²⁾ bereiten.

Metallisches Thallium wird nach Wöhler unmittelbar durch Schmelzen des Chlorürs¹²³⁾ mit Alkalicarbonat und Kohle oder durch Elektrolyse des Sulfates¹²⁴⁾ erhalten; — auch hat er uns die Darstellung und Zusammensetzung des zinnoberrothen Thalliumeisenchlorids¹²⁵⁾ kennen gelehrt.

Krystallisirtes, octaëdrisches Kupfer sieht er aus einer Kupfersulfatlösung durch Einwirkung sowohl von schwefliger Säure¹²⁶⁾ als auch von blankem Kupferdraht und Phosphor¹²⁷⁾ sich abscheiden; — er beobachtet ferner, dass Kupfer im Salzsäuregasstrom¹²⁸⁾ bei mässiger Gluth in Kupferchlorür, — und dass letzteres, in wässriger schwefliger Säure aufbewahrt, in einen kupferfarbenen Körper (Oxychlorür?) übergeht¹²⁹⁾.

Calomel¹³⁰⁾ für officinelle Zwecke wird durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Sublimatlösung, — krystallisirtes Zinnjodür⁵³⁾ durch Digestion von Stanniol mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen

Rohr erhalten. — Die bereits bekannte Erscheinung, dass sich Zinn-Krystalle abscheiden, wenn man einen Zinnstab in eine mit Wasser überschichtete Zinnchlorürlösung einstellt, wird genauer studirt und giebt ihm Gelegenheit, analoge Metallreductionen auf nassem Wege¹³¹⁾ am Kupfer, Zink, Cadmium, Blei, Wismuth und Silber zu beobachten.

Auch die Verbindungen des Silbers haben Wöhler des Oefteren beschäftigt. Der eigenthümlichen Verbindung von Silberoxyd mit Bleioxyd [vgl. ¹²²⁾] ist bereits gedacht worden; — ferner beobachtete er, dass bei der Elektrolyse der Schwefelsäure an der aus Silber bestehenden positiven Electrode Silbersuperoxyd¹³²⁾, wahrscheinlich durch Ozon, gebildet wird. In ganz ähnlicher Weise können auch die Platinmetalle Palladium, Osmium, Ruthenium am positiven Pol der Säule oxydirt werden¹³³⁾. — Durch Kochen von Silberarsenit mit Natronlauge fällt ein schwarzer Niederschlag, welcher gleiche Aequivalente Silber und Silberoxydul¹³⁴⁾ enthält. — Die Silberoxydulsalze der Wolfram-, Molybdän- und Chromsäure¹³⁵⁾ werden durch Einleiten von Wasserstoffgas in die 90° warme ammoniakalische Lösung der entsprechenden Oxydsalze bereitet.

Unsere Kenntniss der Edelmetalle hat er überdies durch die Beobachtung bereichert, dass Palladiumoxydul durch Wasserstoff ohne Hülfe von Wärme unter Feuererscheinung reducirt¹³⁶⁾ und dass durch Vermischen von Palladiumchlorür, Natron und schwefliger Säure ein krystallisirtes Palladiumnatriumsulfid¹³⁷⁾ erhalten wird. — Hier verdient auch die erneute Prüfung des Verhaltens des Palladiums in der Alkoholflamme¹³⁸⁾ [vgl. ¹⁷⁾] erwähnt zu werden. — Osmium liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat neben Osmiumsäure ein schwarzes Oxyd¹³⁹⁾; ganz ähnlich verhält sich auch das Ruthenium. — Schliesslich soll nicht unerwähnt bleiben, dass Wöhler das gelegentliche Vorkommen von Osmiumiridium in verarbeitetem Gold¹⁴⁰⁾ — und, gemeinsam mit A. Mucklé, von erheblichen Mengen Platins in dem aus Platinrückständen bereiteten, anscheinend reinen Iridiumsalmiak¹⁴¹⁾ nachgewiesen hat.

An die Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie reiht sich wiederum eine grosse Anzahl von chemisch-mineralogischen Untersuchungen. Bei einer Wiederholung der Analyse des Pyrochlors¹⁴²⁾ wird die vermeintliche Titansäure [vergl. ¹³⁾] als titanhaltige Tantalsäure erkannt; auf diese Analyse bezieht sich wohl der folgende charakteristische Brief von Berzelius:

Stockholm, den 18. Juni 1839.

— — Nun will ich Deinen Brief vom 18. beantworten. Ich schicke Dir Dein X zurück, das ich, so viel ich konnte, gefragt habe, aber welches ausweichend antwortete. Bist du Titan? fragte

ich. Von dem hat schon Wöhler gesagt, dass ich es nicht bin. Dasselbe fand ich. Bist du Zirkonerde? Nein, antwortete es, ich verhalte mich ja vor dem Löthrohr ganz anders. Bist du Zinn? Ich enthalte Zinn, aber nur eine Spur. Bist du Tantalum? Ich bin damit verwandt, antwortete es, bin es aber nicht. Nun was bist du denn für ein Satan? fragte ich. Da schien es mir zu antworten: Einen Namen hat man mir noch nicht gegeben. Indessen bin ich nicht recht sicher, ob ich recht gehört habe, denn es war an meinem rechten Ohr, auf dem ich schlecht höre. Nun magst Du ein neues Verhör anstellen.

In einer späteren Arbeit wird dann noch die Existenz von Thorerde im Pyrochlor von Mjask¹⁴³⁾ [vergl. ⁴⁰⁾], Hermann gegenüber, aufrecht erhalten. — Der Kryptolith¹⁴⁴⁾, im grünlichen oder röthlichen Apatit von Arendal in Norwegen aufgefunden und nach seinem versteckten Vorkommen benannt, erweist sich im Wesentlichen als Ceriumphosphat, — im Anthosiderit¹⁴⁵⁾ von Brasilien wird ein neues Mineral entdeckt, — kobalthaltiger Arsenikkies und Tesseralkies¹⁴⁶⁾ von Skutterud bei Modum in Norwegen werden genauer untersucht und im Wesentlichen Scheerer's Angaben entsprechend zusammengesetzt befunden, — eine Analyse des Euchroïts¹⁴⁷⁾ von Libethen in Ungarn liefert ähnliche Ergebnisse wie die von Turner und von Kühn erhaltenen und charakterisirt dieses Mineral als eine Verbindung von Kupferarseniat und Kupferhydroxyd. — Der bereits von A. Knop untersuchte Pachnolith¹⁴⁸⁾ von Grönland ist eine Doppelverbindung von Aluminiumfluorid mit Calcium- und Natriumfluorid, — der Pyrosomalith¹⁴⁹⁾ von Nordmarken bei Wermland in Schweden besteht aus den Silicaten des Mangans und Eisens mit Eisenoxyd und Eisenchlorid, — auch dunkles Rothgültigerz (Pyrargyrit)¹⁵⁰⁾ aus Mexico, — Lepidomelan¹⁵¹⁾ aus Persberg in Wermland, ein complexeres kaliumhaltiges Eisen-Aluminiumsilicat, — und Schilfgläserz (Freieslebenit)¹⁵²⁾ aus der Himmelsfürst-Grube bei Freiberg i./S. sind, letztere in Gemeinschaft mit Hausmann, von Wöhler analysirt worden.

Ein im Platinsande von Borneo¹⁵³⁾ aufgefundenenes glänzendes, eisen-schwarzes Mineral, wesentlich Rutheniums-esquisulfid, dem etwas Osmiumsulfid beigemengt ist, wird von Wöhler unter dem Namen Laurit beschrieben; dieses Mineral findet sich übrigens auch im gold-führenden Platinsande von Oregon¹⁵⁴⁾; — ausserdem wird das Vorkommen von gediegenem Blei und von Bleioxyd¹⁵⁵⁾ in der Grube San Guillermo zu Zomelahuacan bei Perote, Vera-Cruz, Mexico, nachgewiesen, — endlich werden die im Auflöserückstand von Thon-eisenstein aus Cleveland, England, aufgefundenen mikroskopischen schwarzen Krystalle als Anatas¹⁵⁶⁾ angesprochen.

Noch verdient erwähnt zu werden, dass Wöhler im Uranpfecherz¹⁵⁷⁾ und in einem bei Bleiberg in Kärnten vorkommenden Gelbbleierz (Wulfenit)¹⁵⁸⁾ Vanadin, — im Pyrolusit von Thüringen Thallium¹⁵⁹⁾ aufgefunden, — im Wiesbadener Mineralwasser¹⁶⁰⁾ und im Carlsbader Sprudelstein¹⁶¹⁾ Arsen nachgewiesen hat; — interessant ist ferner die im Anschluss an eine frühere Analyse der Soole Rodenberg¹⁶²⁾ in Hessen gemachte Beobachtung, dass das aus dem Schlamm der Soolkisten entwickelte Gas Sauerstoff ist, welcher durch Organismen in Freiheit gesetzt wird¹⁶³⁾. — Apophyllit¹⁶⁴⁾ ist unter Druck bei hoher Temperatur in Wasser löslich, — die Farbe des Smaragds von Muso in Neu-Granada rührt von einem Gehalte an Chromoxyd her¹⁶⁵⁾, — organische Einschlüsse in den Diamanten werden in Abrede gestellt¹⁶⁶⁾.

Künstlicher, mit dem natürlichen identischer Schwefelkies (Eisenkies) wird durch Erhitzen von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak gewonnen¹⁶⁷⁾, — endlich auf die Beziehungen hingewiesen, welche zwischen den verschiedenen Volumgewichten von Schwefelkies und Speerkies (Eisenkies und Markasit) und den verschiedenen Volumgewichten der beiden Schwefelmodifikationen zu bestehen scheinen¹⁶⁸⁾.

Ein ganz besonderes Interesse hat Wöhler von frühester Jugend an für die Meteorsteine gehabt. Wer ihm ein Stück Meteoreisen schenkte, hatte sein Herz gewonnen. So schreibt er am 12. November 1851 an Liebig:

Göttingen, 12. November 1851.

Du bist die Güte selbst, dass Du auf mein kindisches Gelüste nach Meteoreisen, das seit einiger Zeit zu einer kleinen Passion bei mir geworden ist, Rücksicht genommen und mir das Stückchen Tolucaeisen geschenkt hast. Es ist durch die scharf ausgeprägten Aetzfiguren sehr ausgezeichnet.

Diese Massen haben einen so grossen Reiz durch das geheimnissvolle Dunkel ihres Ursprungs, jedenfalls schon durch die Betrachtung, dass sie von jenseits unserer Atmosphäre kommen, und dass sie ursprünglich nicht zu unserm Planeten gehörten.

Wöhler hatte schliesslich eine bewundernswürdige Sammlung von Meteoriten zusammengebracht, von denen eine grosse Anzahl von ihm selber untersucht worden ist. Analysirt hat er, — neben einem Meteoreisen unbekannten Ursprungs¹⁶⁹⁾, — solches von Rasgata¹⁷⁰⁾, nördlich Bogota in Ecuador, — von Mezö-Madaras¹⁷¹⁾ in Siebenbürgen, — von Gnarrenburg¹⁷²⁾ bei Bremervörde, — von Hainholz¹⁷³⁾ bei Borgholz unfern Paderborn, — von Kaba¹⁷⁴⁾ bei Debresin, — von Kakova¹⁷⁵⁾ bei Temesvar, — von Bokkeveld¹⁷⁶⁾ auf Capland, — von Bahia¹⁷⁷⁾, — von Toluca¹⁷⁸⁾, — von Bachmut¹⁷⁹⁾ bei Jekaterinoslaw, — von

Obernkirchen¹⁸⁰) bei Lippe-Detmold (in Gemeinschaft mit Wicke), — von Ovifak¹⁸¹) in Grönland (welches man heute tellurischen Ursprungs hält), — endlich das angebliche Meteoreisen von Collina di Brianza¹⁸²) bei Mailand.

Im Laufe dieser Untersuchungen hat Wöhler auf die Passivität¹⁸³) der meisten Meteorite aufmerksam gemacht: das Eisen in denselben hat die Fähigkeit eingebüsst, Kupfer aus neutralen Lösungen des Sulfats zu fällen, eine Fähigkeit, welche jedoch durch äussere Einflüsse wieder gewonnen wird; — ebenso ist das von Bunsen spectroscopisch festgestellte Vorkommen von Lithium¹⁸⁴) in den Meteoriten Gegenstand einer Mittheilung. — Schliesslich möge noch vergleichender Betrachtungen über kohlenstoffhaltige Meteorite¹⁸⁵) gedacht werden, welche Wöhler, namentlich in Folge des Meteorfalles vom 14. Mai 1864 bei Orgueil in Frankreich¹⁸⁶), angestellt hat.

Es würde auffallend sein, wenn ein Forscher, dessen Studien sich über das Gesamtgebiet der unorganischen Verbindungen erstrecken, und dem wir so viele Mineralanalysen verdanken, nicht auch die analytische Chemie mit neuen Verfahrungsweisen bereichert hätte. In der That begegnen wir Wöhler'schen Methoden von alltäglicher Anwendung in der qualitativen wie quantitativen Analyse; auch um die Ausbildung der forensischen Analyse hat er sich vielfache Verdienste erworben.

Aus einer concentrirten Lösung der Doppelcyanüre von Zink und Nickel¹⁸⁷) wird durch Einfachschwefelkalium nur das Zink gefällt, während sich aus dem Filtrat nach dem Kochen mit rauchender Salzsäure unter Zusetzung von Salpetersäure oder Kaliumchlorat das Nickel als Oxydul durch Kalihydrat niederschlagen lässt. — Die Trennung des Nickels vom Kobalt¹⁸⁸) nach Liebig's Methode wird wesentlich vereinfacht, wenn man die Lösung des Kobaltidcyankaliums, nach der Abscheidung des Nickels durch Quecksilberoxyd, mit Quecksilberoxydulnitrat fällt. Der Niederschlag von Kobaltidcyanquecksilber liefert beim Glühen reines Kobaltoxyd.

Wöhler lehrt uns eine Methode der Trennung des Kupfers vom Palladium¹⁸⁹) durch Fällung des Kupfers als Rhodanür aus der mit schwefliger Säure gesättigten Lösung der beiden Metalle, — eine Scheidung des Urans vom Kobalt, Nickel und Zink¹⁹⁰) durch fractionirte Fällung mit Ammoniumsulfhydrat, welches die drei letztgenannten Metalle zuerst niederschlägt; — er zeigt ferner, dass Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak zu Manganoxydullösungen neben metallischem Silber den ganzen Mangangehalt als Superoxyd ausscheidet, während unter gleichen Bedingungen Kobaltlösungen nicht gefällt werden¹⁹¹), ein Verhalten, welches bei der Analyse dieser sonst schwer zu trennenden Metalle eine nützliche Anwendung findet.

Durch ihn erfahren wir, wie weit sich Rose's Beobachtung, dass Schwefelantimon und Schwefelsilber, in einem Wasserstoffstrom erhitzt, den ganzen Schwefelgehalt verlieren, zur Analyse der Rothgültigerze verwerthen lässt¹⁵⁰⁾, — welche Vortheile die Anwendung der schwefligen Säure als Reductionsmittel bei der Analyse von arsensauren Salzen bietet¹⁵²⁾, — dass sich zur Ermittlung eines Arsengehalts im Zinn die Marsh'sche Probe vortrefflich eignet¹⁵³⁾, — während andererseits das im Roheisen so häufig vorkommende Arsen bei der Auflösung des Metalls in Schwefelsäure weder als Wasserstoffverbindung entweicht noch auch in Lösung geht, sondern sich im schwarzen Rückstand ansammelt, aus welchem es mit Alkalien oder Schwefelalkalien ausgezogen werden kann¹⁵⁴⁾.

Zahlreich sind die Notizen, in denen uns Wöhler vereinzelte Beobachtungen mittheilt, in denen aber stets Werthvolles und Interessantes enthalten ist.

Dahin gehört der Nachweis der phosphorigen Säure¹⁵⁵⁾ mittelst einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure, welche unter starker Schwefelabscheidung reducirt wird, eine Reaction, die sich besonders zur Prüfung der officinellen Phosphorsäure auf einen Gehalt an phosphoriger Säure eignet, wobei sich die Gegenwart von Arsen gleichzeitig durch eine Gelbfärbung des Niederschlags verräth. Die Gegenwart von phosphoriger Säure lässt sich überdies sehr leicht ermitteln, wenn man die Probe in einen Wasserstoffentwickler bringt: der sich bildende Phosphorwasserstoff giebt sich durch den Geruch sowohl als durch die Färbung seiner Flamme unzweideutig zu erkennen.

Noch wollen wir der für den Analytiker nicht unwichtigen Beobachtungen gedenken, dass durch kohlensaures Ammoniak gefälltes Eisenoxyd in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist, — dass Bleisulfat leicht von neutralem Ammoniumtartrat, Schwefelkupfer von den Lösungen der Sulfarseniate und Sulfostannate in Alkalien aufgenommen wird, — dass sich Indiglösung auf Zusatz von Eisenoxysalzen entfärbt, — dass chromsaure Salze bei Gegenwart von salpetriger Säure zu Chromoxyd reducirt werden¹⁵⁶⁾.

Von der Sorgfalt und Umsicht, welche Wöhler's Arbeiten kennzeichnen, geben auch seine dem Gebiete der forensischen Chemie angehörigen Analysen ein beredtes Zeugniß. Wieder und immer wieder macht er darauf aufmerksam, wie bei derartigen Untersuchungen die Prüfung der in der Analyse zur Anwendung kommenden Materialien die grösste Vorsicht beansprucht, und wie ernste und gewissenhafte Erwägung des Experten die Frage erheischt, ob das bei dem Verdacht eines Giftmordes in einer Leiche aufgefundene Gift nicht in der von dem Arzte verwendeten Arznei dem Organismus zugeführt worden sein kann. Er schildert einen Fall¹⁵⁷⁾, in welchem die Untersuchung auf

die Vermuthung führte, dass das in der Leiche nachgewiesene Arsen aus einem arsenhaltigen *Oleum phosphoratum* stammte, welches der Kranke kurz vor seinem Tode eingenommen hatte, und weist bei dieser Gelegenheit auf die Nothwendigkeit hin, den zur Darstellung solcher Arzneimittel verwandten Phosphor auf einen Arsengehalt zu prüfen. Zur Entfernung desselben wird eventuell starkes Schütteln des geschmolzenen Phosphors mit einem Gemische von Kaliumchlorat und Schwefelsäure empfohlen. Statt die Leichentheile nach der sogenannten französischen Methode mittelst Schwefelsäure zu verkohlen, zieht er vor, dieselben mit Salpeter einzutrocknen und dann zu glühen, da bei dem erstgenannten Verfahren die Gegenwart von Chlorid (Salmiak, Kochsalz) in den Leichentheilen sehr leicht die Verflüchtigung einer kleinen Menge von Arsen veranlassen kann.

In einer 1849 veröffentlichten Untersuchung giebt Wöhler eine ausführliche Beschreibung des zweckmässigsten Verfahrens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen¹⁹⁸⁾ und betont besonders die Zerstörung der organischen Materie, über welche er schon früher eingehende Mittheilungen gemacht hat; auch die Unterscheidung des Arsen- und Antimonspiegels hat sein Interesse beansprucht. Er macht auf die Schmelzbarkeit und Schwerflüchtigkeit des Antimonspiegels aufmerksam.

Hier mag endlich noch einiger Analysen technisch und wissenschaftlich interessanter Substanzen kurz gedacht werden.

Dahin gehört die Untersuchung der Harzer Schwefelsäure auf ihren Arsengehalt¹⁹⁹⁾, — die Ermittlung der Zusammensetzung des Guanos²⁰⁰⁾, in welcher nach einer Einleitung über die Entstehung, Verarbeitung und Anwendung dieser Materie eine Analyse derselben (Gehalt an harnsaurem und oxalsaurem Ammoniak, phosphorsaurem Ammonmagnesia, schwefelsauren Alkalien, Salmiak und phosphorsaurem Kalk) mitgetheilt wird, — sodann die Analyse des Aventuringlases²⁰¹⁾, in der Absicht unternommen, die Natur der flimmernden Krystalle, welche in der Grundmasse dieses Glases eingebettet liegen, festzustellen. Wöhler's Analyse macht es wahrscheinlich, dass diese Krystalle aus metallischem Kupfer bestehen, eine Ansicht, die er dadurch zu stützen sucht, dass er durch Reduction eines Kupfersalzes mittelst phosphoriger Säure Krystalle erzeugt, die den im Aventuringlase eingebetteten durchaus ähnlich sind. Hiernach glaubt er, dass die Aventurinkrystalle aus einem kupferoxydhaltigen Glasflusse durch irgend ein Reductionsmittel gebildet würden. — Für diese Auffassung, welche mehrfach auf Widerspruch gestossen ist, sind neuerdings wieder gewichtige Stimmen laut geworden.

Schliesslich soll nicht unerwähnt bleiben, dass Wöhler in Göttingen noch einmal auf die Untersuchung der Nenndorfer Mineral-

quellen²⁰²⁾ zurückgekommen ist, welche er schon in Cassel [vgl. No. 46)] analysirt hatte. Diesmal sind es namentlich genauere Bestimmungen der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs mittelst inzwischen verbesserter Methoden, welche angestrebt werden.

Nicht minder zahlreich und wichtig als die unorganischen, analytischen und mineralogisch-chemischen Arbeiten sind Wöhler's der Göttinger Periode angehörige Forschungen auf dem Gebiete der organischen Chemie.

Hier verdient zunächst eine Reihe von Untersuchungen erwähnt zu werden, welche Wöhler wieder in Gemeinschaft mit Liebig ausgeführt hat. Vor Allem wird das Studium der Einwirkung der Cyansäure auf Alkohol²⁰³⁾ wieder aufgenommen, welches sie schon vor Jahren (vgl. S. 3162) beschäftigt hatte; sie stellen nunmehr die Natur der eigenthümlichen, damals mit X bezeichneten krystallisirten Verbindung fest, welche jetzt den Namen Allophansäureäther erhält. Im Anschlusse daran bereiten sie auch die entsprechende Methylverbindung. — Schon früher²⁰⁴⁾ haben sie darauf aufmerksam gemacht, dass sich neben der krystallinischen Verbindung eine flüssige bildet, welche die Elemente von 1 Mol. Alkohol und 1 Mol. Cyansäure enthält, aber erst, nachdem Wurtz die Einwirkung des Chlorcyans auf den Alkohol studirt hatte, als Urethan erkannt wurde. — Noch verdient endlich ein mellonartiges Product Erwähnung, welches sich durch Zersetzung des Harnstoffs²⁰⁵⁾ beim Erhitzen bildet.

Weitere sehr bemerkenswerthe Untersuchungen von Wöhler und Liebig betreffen den Aldehyd. Indem sie den Dampf der Cyansäure in denselben einleiten, gewinnen sie die Trigensäure²⁰⁶⁾. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff²⁰⁶⁾ in eine wässrige Lösung von Aldehyd-Ammoniak sehen sie das Thialdin entstehen, eine schwefelhaltige, prachtvoll krystallisirende Base von unerträglichem Geruch; während der Untersuchung wird sie in dem Briefwechsel nicht anders als der »Aldehydstinker« genannt. — Heute ist das Thialdin das Prototyp einer ganzen Reihe ähnlicher schwefelhaltiger Basen. Seine Entdecker haben übrigens auch ein Selenaldin dargestellt.

In einem an Liebig gerichteten Schreiben spricht Wöhler die Ansicht aus, dass die Cyanursäure nicht dreibasisch sei, wie Liebig annimmt, sondern zweibasisch, dass sie nur 2 Atome vertretbaren Wasserstoffs enthalte²⁰⁷⁾; er sucht diese Anschauung durch die Ergebnisse der Untersuchung einer Reihe cyanursaurer Salze zu begründen, — Liebig's Ansicht hat aber doch, wie bekannt, schliesslich den Sieg davongetragen.

Wenden wir uns nun zu den Arbeiten, die Wöhler für sich ausgeführt hat, so treten uns zunächst neue Untersuchungen über die Honigsteinsäure entgegen, welche er bereits früher sowohl allein

[vergl. ¹⁶⁾] als in Gemeinschaft mit Liebig [vergl. ²⁰⁾] studirt hatte; wir lernen eine zweckmässigere Methode der Darstellung der Honigsteinsäure kennen, für welche Wöhler nunmehr den besser klingenden Namen Mellithsäure vorschlägt. Zu dem Ende wird der Honigstein mit Ammoniumcarbonat ausgekocht, die Thonerde abfiltrirt, das krystallinische Ammoniaksalz der Säure in das Bleisalz oder Silbersalz übergeführt und aus diesen durch Schwefelwasserstoff die Säure abgeschieden. Die Eigenschaften der Säure werden beschrieben und die empirische Zusammensetzung derselben (entsprechend der heute adoptirten Formel) von Neuem festgestellt. Besonders bemerkenswerth sind die Erscheinungen, welche das mellithsaure Ammoniak bei höherer Temperatur ²⁰⁸⁾ darbietet. Erhitzt man dieses Salz auf 150°, bis kein Ammoniak mehr entweicht, so bleibt ein blassgelbes Pulver zurück; mit Wasser behandelt, liefert dasselbe eine weisse, unlösliche Substanz, das Paramid, welches beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wieder in saures mellithsaures Ammoniak übergeht. Neben Paramid entsteht beim Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks das in Wasser lösliche Ammoniaksalz einer stickstoffhaltigen Säure, der Euchronsäure, welche aus ihrem Ammoniaksalz durch Salzsäure als weisses, krystallinisches Pulver abgeschieden wird. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° geht sie in saures mellithsaures Ammoniak über. Charakteristisch für die Säure ist, dass Zink, in ihre Lösung getaucht, sich alsbald mit einem prächtig blauen Körper, dem Euchron, bedeckt. Die Zusammensetzung der Euchronsäure wird durch die Analyse des Blei- und Silbersalzes sowie der freien Säure festgestellt. — An die Wöhler'sche Untersuchung der Mellithsäure haben sich bekanntlich spätere eingehende Arbeiten, namentlich von Erdmann und Marchand sowie in neuerer Zeit von Baeyer, angelehnt, welche die Constitution dieser Hexacarbonsäure des Benzols endgültig erschlossen haben.

Mehrere Arbeiten Wöhler's, zum Theil gemeinschaftlich mit Dean ausgeführt, betreffen organische Tellur- und Selen-Verbindungen.

Durch Destillation einer wässerigen Lösung von äthylschwefelsaurem Barium mit Tellurnatrium wird das Telluräthyl ²⁰⁹⁾ dargestellt und hierdurch ein weiterer Beweis für die Analogie zwischen Schwefel und Tellur gegeben. — Die Untersuchung einer Anzahl von Salzen dieses Körpers ²¹⁰⁾ folgt eine geraume Zeit später. Mit Salzsäure bildet das Telluräthyl das Telluräthylchlorür, welches durch Ammoniak oder Kali in ein Oxychlorür verwandelt wird. Aus der Lösung des letzteren fällen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure das Chlorür, Bromür und Jodür, welche beide letztere durch Berührung mit Alkali in Oxybromüre und Oxyjodüre übergehen. Durch Umsetzung des Oxychlorürs mit Silbersulfat beziehungsweise Silberoxalat wird das schwefelsaure beziehungsweise oxalsaure Telluräthyloxyd erhalten. —

Wöhler und Dean studiren ferner das bei 82° siedende Tellur-methyl²¹¹⁾, welches, — »von wahrhaft infernalischem Geruch«, wie es in einem Briefe an Liebig heisst, — analog dem Telluräthyl aus Tellurkalium durch Destillation mit einer Lösung von methylschwefelsaurem Barium gewonnen wurde. — Auf gleichem Wege liess sich das Telluramyl²¹²⁾, obwohl nur in unreinem Zustande, erzeugen. Gegen Salpetersäure und Salzsäure zeigen Methyl- und Amylverbindung ein ganz analoges Verhalten wie das Telluräthyl.

Dieselben Forscher gewinnen endlich aus methylschwefelsaurem Barium durch Destillation mit einer wässerigen Lösung von Selenkalium das Selenmethyl²¹³⁾, welches ein leicht entzündliches Liquidum darstellt. Starke Salpetersäure oxydirt es zu einer krystallinischen Säure, welche sie für methylselenige Säure halten. Diese Versuche über Selenmethyl sind unvollendet geblieben und erst weit später (Ann. Chem. 179, 1) von Jackson wieder aufgenommen worden. — In Beziehung zu diesen Arbeiten steht eine Beobachtung über Selencyanallyl²¹³⁾, welches Wöhler, allerdings noch nicht rein, durch 12 stündiges Kochen von Selencyankalium in alkoholischer Lösung mit Jodpropylen als widerwärtig riechendes Oel erhält.

Von grundlegender Bedeutung, zumal auch für unsere heutige Auffassung der so interessant gewordenen Gruppe der Chinone, sind die Untersuchungen über die Destillationsproducte der Chinasäure²¹⁴⁾ geworden. Obwohl Niemand damals die Wichtigkeit ahnen konnte, welche diese Körperklasse wie für die Wissenschaft so für die Industrie gewonnen hat, so sind doch schon die von Wöhler ermittelten Thatsachen von berückender Eleganz und in hohem Grade geeignet, die Einbildungskraft zu beschäftigen. Auch begrüsst Liebig in dem Briefwechsel die Mittheilung als ein wahres Herzenslabial:

»Das sind ja wunderbare Dinge« schreibt er, »die Du da mit dem Chinoyl (Chinon) beobachtet hast. Das ist doch wieder einmal etwas, was das Herz erquickt und neue Bahnen bricht.«

Die Beobachtung, dass die in der Chinarinde enthaltene Chinasäure bei der Oxydation mit Kaliumbichromat oder Braunstein und Schwefelsäure einen schön krystallisirenden, flüchtigen Körper von eigenthümlichem Geruch liefert, war schon einige Jahre früher von Woskresensky gemacht worden, welcher denselben analysirt und mit dem Namen Chinoyl, der später in Chinon umgewandelt wurde, bezeichnet hatte. Wöhler wiederholt die Versuche des russischen Chemikers und findet zunächst, dass bei der trockenen Destillation der Chinasäure ein zum Theil erstarrendes Destillat gewonnen wird, aus welchem sich neben einer theerartigen Substanz Benzoësäure, Carbonsäure, salicylige Säure, Benzol und, als Hauptbestandtheil, ein neuer, krystallisirender Körper isoliren

lässt, welcher wegen seiner Beziehungen zu dem von Woskresensky entdeckten Chinon den Namen Hydrochinon erhält. Als die beste Methode zur Darstellung des Chinons aus Chinasäure wird die Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure erkannt. — Die Analysen des Chinons hatten Anfangs zu einer ziemlich complicirten Formel geführt, welche Wöhler zunächst auch der Formulirung der zahlreichen Umsetzungsproducte zu Grunde legt. Er erkennt aber schon bald²¹⁵⁾ die einfache Formel $C_6H_4O_2$, welcher Ausdruck durch subsequente Forschung in willkommener Weise bestätigt worden ist. Das Hydrochinon entsteht, ausser durch trockene Destillation der Chinasäure, durch Reduction des Chinons mittelst Jodwasserstoffsäure oder besser noch mittelst wässriger schwefliger Säure. Durch gemässigte Oxydation des farblosen Hydrochinons, am leichtesten mit Eisenchlorid, oder durch unvollkommene Reduction des Chinons wird ein prachtvoll metallglänzender Körper, das »grüne Hydrochinon«, das heutige Chinhydron, erhalten, welches sich auch beim Vermischen der Lösungen von Chinon und Hydrochinon bildet. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzt es sich in überdestillirendes Chinon und rückbleibendes Hydrochinon. Diese Beobachtungen enthalten im Wesentlichen alles Thatsächliche, was wir heute über die verwandtschaftlichen Beziehungen der drei Körper Chinon, Hydrochinon und Chinhydron wissen. — Die Einwirkung der Salzsäure auf Chinon führt zum Chlorhydrochinon. Durch Behandlung einer Chinonlösung mit Schwefelwasserstoff wird zunächst ein braunes Sulfohydrochinon erhalten, welches bei weiterer Einwirkung dieses Agens in ein gelbes Sulfohydrochinon übergeht; derselbe Körper entsteht auch aus grünem Hydrochinon mittelst Schwefelwasserstoff. Durch Behandlung mit Chlor liefert er ein Chlorderivat. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Hydrochinonlösung werden krystallisirende Sulfhydrate erhalten.

Wöhler's Erforschung des Chinons *par excellence* hat den zahlreichen späteren Arbeiten über chinonartige Körper, welche die moderne Entfaltung der Chemie gebracht hat, zum Muster gedient. Das Chinon mit seinen Begleitern ist längst ein typischer Körper geworden, dessen Homologen und Analogen wir in allen Reihen wieder begegnen. Der Name Chinon gehört nicht mehr einem Individuum an, sondern ist heute der Repräsentant einer Klasse.

Gelegentlich seiner Arbeit über das Chinon untersucht Wöhler eine vor Jahren von Berzelius im Tannensplint²¹⁶⁾ gefundene und für Chinasäure gehaltene Säure und constatirt, dass dieselbe nicht Chinasäure ist.

Fast in dieselbe Zeit mit seinen Forschungen über das Chinon fällt Wöhler's umfangreiche Arbeit über das Narcotin und seine

Zersetzungsproducte²¹⁷⁾. Es ist namentlich die Zerlegung dieses von Robiquet im Opium aufgefundenen Alkaloids durch Braunstein und Schwefelsäure, welche, im Anschluss an frühere gemeinschaftlich mit Liebig ausgeführte Versuche²¹⁸⁾, den Gegenstand dieser Studien bildet. Es gelingt ihm, die Opiumbase durch dieses Agens in zwei sehr genau charakterisirte Körper zu spalten, eine stickstofffreie Säure, die Opiansäure, und eine stickstoffhaltige Base, das Cotarnin, bei welcher Reaction Kohlensäure und Wasser als Nebenproducte auftreten. Die Opiansäure wird durch Kochen des Narcotins mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein erhalten; beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sie sich in leicht zu reinigenden Krystallen aus. Ihr Barium-, Blei- und Silbersalz und der in Prismen krystallisirende Aethyläther werden dargestellt und beschrieben. Durch Erhitzen des opiansauren Ammoniaks entsteht ein gelbes, unlösliches Pulver, das Opiammon, welches sich aus 2 Mol. des Salzes durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Ammoniak bildet und durch Erhitzen mit Wasser auf 150° in Ammoniak und Opiansäure zurückverwandelt wird. Beim Kochen des Opiammons mit Alkalien wird neben Ammoniak und Opiansäure eine stickstoffhaltige, gelbe Säure, die Xanthopensäure, gewonnen. Durch Einleiten von schwefliger Säure in eine heisse, wässrige Opiansäurelösung wird letztere in die krystallinische opianschweflige Säure verwandelt, durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in ein amorphes, gelbes Pulver, die Sulfopiansäure, welche aus Alkohol krystallisirt. Durch Kochen endlich der Opiansäure mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure wird die krystallisirende Hemipinsäure, welche durch Sauerstoffaufnahme entsteht, erhalten.

Die bei der Oxydation des Narcotins durch Braunstein und Schwefelsäure neben der Opiansäure gebildete krystallisirende Base, das Cotarnin, wird aus der Mutterlauge der Säure durch Alkali abgeschieden und als Quecksilberchlorid- oder Platinchlorid-Doppelsalz gereinigt. Die wahre Zusammensetzung des Cotarnins zu ermitteln gelingt Wöhler nicht alsbald, doch kommt die von ihm angenommene Formel der später endgültig festgestellten sehr nahe.

Unter dem Namen Humopiansäure wird noch ein beim Erhitzen des Narcotins auf 220° entstehendes Umwandlungsproduct beschrieben, welches stickstofffrei und in Alkalien löslich ist. — Zu den im Laufe der Untersuchung entdeckten Körpern gehört ferner eine als Nebenproduct bei der Darstellung des Cotarnins beobachtete, sehr charakteristische, stickstoffhaltige Säure, wegen der Aehnlichkeit in ihrer Krystallform und ihrem Habitus mit dem Apophyllit Apophyllensäure genannt, deren Zusammensetzung indess, weil sie nur in geringer Menge erhalten wurde, zunächst unbekannt geblieben ist. Endlich wird die unbeständige

Kaliverbindung beobachtet, welche sich beim Kochen des Narcotins mit concentrirter Kalilauge bildet.

Die Fülle der exacten, bei dieser Untersuchung des Narcotins gemachten Beobachtungen hat für die Erkenntniss der chemischen Natur dieser Pflanzenbase ein ungewöhnlich reichhaltiges Material geliefert. Wenn wir in die Natur des Narcotins einen besseren Einblick besitzen als in die der meisten anderen Alkaloide, so verdanken wir dies den Forschungen Wöhler's, welche auch als die Grundlage gelten müssen, auf welcher sich die neueren, schönen Untersuchungen von Matthiessen und Forster, von Beckett und Wright sowie neuerdings von v. Gerichten über die Spaltungsproducte des Narcotins aufgebaut haben.

Eine weit spätere Arbeit Wöhler's betrifft das in der Coca, den Blättern der in Südamerika heimischen Erythroxylon-Arten enthaltene Alkaloid, das Cocaïn²¹⁹), welches narcotische Wirkungen ausübt. Dasselbe wird aus den Cocablättern durch Digestion mit Wasser bei 60–80° gewonnen, indem man den wässerigen Auszug mit Bleiacetat fällt, das Filtrat durch Natriumsulfat entbleit und die mit Soda versetzte Lösung mit Aether ausschüttelt. Das in Prismen krystallisirende Cocaïn zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in Benzoëssäure und eine neue organische Base, das Ecgonin. — Die Untersuchung über das Cocaïn ist bekanntlich später von Lossen erfolgreich weitergeführt worden.

Versuche über die Wirkung der Salzsäure auf Amygdalin²²⁰), als deren Producte Mandelsäure, ein Huminkörper und Salmiak auftreten, führen Wöhler zu der Auffassung, dass im Amygdalin Bittermandelöl (1 Aeq.), Blausäure (1 Aeq.) und Zucker (2 Aeq.) als nähere Bestandtheile enthalten seien. — Die schon früher²²¹) ausgesprochene Vermuthung, dass der Geruch des Castoreum (von *Castoreum Canadense*) durch Phenol bedingt sei, wird durch den Versuch bestätigt²²²). In dem wässerigen Destillat des Castoreums lässt sich die Carbonsäure ohne Schwierigkeit nachweisen. In dem bei der Destillation der alkalischen Flüssigkeit bleibenden Rückstände werden Benzoëssäure und Salicin aufgefunden, welches letztere durch Ueberführung in salicylige Säure beim Erwärmen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure identificirt wird.

Einige kleinere Arbeiten, welche sich auf ätherische Oele beziehen, bedürfen nur einer flüchtigen Erwähnung. Die Analyse des Wurmeamenöls²²³) zeigt, dass dasselbe sauerstoffhaltig ist; — für das Apfelsinenöl²²⁴) wird dieselbe Zusammensetzung, welche das Citronenöl besitzt, ermittelt. — Eine Bemerkung über das Bergamottöl²²⁵) bestätigt die Angabe von Soubeiran und Capitaine, dass dasselbe ein Gemenge sei. — Versuche über das Quittenöl²²⁶) führen zu der Vermuthung, dass die

Quitten dem Oenanthylsäureäther ihren Geruch verdanken. — Die Untersuchung des durch Destillation junger Tannenzweige (*Pinus abies*) gewonnenen ätherischen Oels²²⁷), welches bei 169° siedet, ergibt, dass dasselbe ein Gemenge eines sauerstoffhaltigen und eines sauerstofffreien Körpers ist, welch' letzterer sich mit dem Terpentinöl identisch erweist. — Auf Sassafrasöl²²⁸) lässt Wöhler durch Faltin Chlor einwirken und beobachtet die Bildung einer kleinen Menge Campher. — Endlich wird ein einfaches Verfahren zur Darstellung der salicyligen Säure (des Spiräaöls)²²⁹) angegeben: Weidenrinde wird mit Wasser ausgekocht, der eingedampfte Extract mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure vermischt, die entstandene salicylige Säure destillirt und durch Ueberführung in ihr Alkalisalz gereinigt.

Die Zahl der vereinzeltten Beobachtungen in allen Theilen der organischen Chemie, welche Wöhler veröffentlicht hat, ist Legion. Wenn wir im Folgenden noch einer Reihe derselben kurz gedenken, so geschieht es nur, um seine unermüdliche Arbeitslust und seine vielgestaltete Thätigkeit in ihrem ganzen Umfange darzulegen.

Durch Vermischen einer Lösung von rothem Blutlaugensalz mit Eisenchlorür wird ein blauer Niederschlag erzeugt²³⁰), dessen Analyse ihn als eine Verbindung von Ferrieyankalium mit Turnbull's Blau charakterisirt. — Essigsaures Kupferoxyd mit 5 Mol. Krystallwasser²³¹) gewinnt man durch Kochen von Grünspan in verdünnter Essigsäure. — Gmelin hatte angegeben, dass sich Fibrin und coagulirtes Eiweiss unter Druck in Wasser von 200° vollständig auflösen; Wöhler findet, dass die Lösung schon bei viel niedrigerer Temperatur (150°) erfolgt²³²).

Ganz kurze Notizen betreffen krystallisirtes Kupfercyanür²³³), — die Zersetzung des essigsauren Bleies beim Erhitzen, wobei anderthalb basisch-essigsaures Blei²³⁴) gebildet wird, — das Verhalten einiger Silber-salze (der Citronensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure) beim Erwärmen in Wasserstoffgas²³⁵), — die Darstellung des Ameisensäureäthers²³⁶) durch Destillation eines Gemisches von Stärkemehl, Braunstein, Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, — die Bildung zweier Naphtalin-schwefelsäuren²³⁷) beim Auflösen von Naphtalin in warmer concentrirter Schwefelsäure, — eine Verbindung von wasserhaltiger Cyansäure mit Chlorwasserstoff²³⁸), — Bereitung milchsauren Eisenoxyduls²³⁹) durch Auflösen von Eisenfeile in saurer Milch, — die Darstellung der Benzoësäure²⁴⁰) aus Benzoëharz, — die Bereitung von Buttersäureäther²⁴¹) durch Verseifen der Butter und Behandlung der Seife mit Alkohol und Schwefelsäure, — ein Doppelsalz aus Quecksilberchlorid und essigsaurem Kupferoxyd²⁴²), — die Bildung einer kakodylähnlichen Verbindung bei der Destillation von buttersaurem Kalium mit arseniger Säure²⁴³), — die Bildung von Chloral

und Aldehyd²⁴⁴) bei der Einwirkung von Chlor auf Milchsäure, — die Bereitung wasserfreier Blausäure aus Blutlaugensalz²⁴⁵), — die Darstellung von reinem Methylalkohol²⁴⁶) durch Destillation von rohem Holzgeist mit primärem Kaliumoxalat und concentrirter Schwefelsäure und Verseifung des gebildeten Oxalsäureäthers, — die Darstellung von Aethylamin²⁴⁷) aus Jodäthyl und alkoholischem Ammoniak, — die Bildung von Ameisensaurem Barium neben einer flüchtigen Base (Collidin?) bei der Destillation von Aldehydammoniak²⁴⁸) mit Baryt, — die Gährung des Allantoins²⁴⁹) mit Hefe bei 30°, wobei sich Ammoniak, Harnstoff und die Ammoniaksalze der Oxalsäure, Kohlensäure und einer anderen syrupartigen Säure bilden, — die Gegenwart von Aethylenchlorid in käuflichem Chloroform²⁵⁰), — einen dem Schweinfurter Grün ähnlichen Körper, der durch Auflösen von Kupfercarbonat in Buttersäure und Vermischen der Lösung mit arseniger Säure gewonnen wird²⁵¹), — ein Doppelsalz des citronensauren Silbers mit Ammoniak²⁵²), — die Darstellung des Styracins²⁵³) aus Styrax, — die Blaufärbung, welche nach Beissenhirtz beim Vermischen von Anilin mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure vorübergehend auftritt²⁵⁴), — endlich die Bildung von Anilin durch Erhitzen von Nitrobenzol mit arseniger Säure²⁵⁵).

Von ganz besonderem Interesse ist noch die Beobachtung, dass sich bei der Zersetzung des Kohlenstoffcalciums mit Wasser Acetylen²⁵⁶) bildet.

Schliesslich wollen wir nicht vergessen, dass der jetzt allgemein beliebte Zusatz von Sand zu der Mischung von Alkohol und Schwefelsäure, welcher die Darstellung des ölbildenden Gases²⁵⁷) so sehr erleichtert, zuerst von Wöhler empfohlen worden ist.

Einige auf Veranlassung Wöhler's von seinen Schülern ausgeführte Arbeiten sind von ihm mitgetheilt oder mit Bemerkungen begleitet. So eine Untersuchung über die Chinovasäure²⁵⁸) von Schnedermann, — über das Athamantin²⁵⁹) von Schnedermann und Winckler, — über das Limon²⁶⁰) von Schmidt, — über die Rinde von *Canella alba*²⁶¹) von Meyer und v. Reiche, — über den Mannitgehalt des *Agaricus piperatus*²⁶²) von Knop und Schnedermann, — über die Rutinsäure²⁶³) und das Camillenöl²⁶⁴) von Bornträger, — über die Umwandlung des Cuminols durch Alkalien in Cuminsäure und Cuminalkohol²⁶⁵) von Kraut — und über das Aribin²⁶⁶) von Rieth.

Für die physiologische Chemie von grundlegender Bedeutung sind Wöhler's gemeinschaftlich mit Frerichs ausgeführte Untersuchungen über die Veränderungen, welche namentlich organische Stoffe bei ihrem Uebergang in den Harn²⁶⁷) erleiden. Das in neuerer Zeit von Hoppe-Seyler, Baumann und Anderen mit so grossem Erfolg erforschte Gebiet der Metamorphosen organischer Stoffe beim Durch-

gang durch den Organismus war in jener Zeit fast noch eine *terra incognita*; die Ergebnisse der Wöhler-Frerichs'schen Untersuchung haben erst die Grundlagen für die späteren auf diesem Gebiete ausgeführten Arbeiten geliefert. Eine Reihe der heterogensten Verbindungen wird bezüglich ihrer Veränderungen bei ihrem Durchgang von den Verdauungsorganen des Thiers durch den Körper in den Harn geprüft. Unverändert finden sich im Harn wieder salicylige Säure, Rhodankalium, Alloxantin, Harnstoff. Im Harn konnten nicht, weder als solche, noch in veränderter Form, wiedergefunden werden Amygdalin, Chinon, Anilin, Carbonsäure.

Schon früher hatte Ure und nach ihm Keller (vgl. S. 3168 Note) die Vermuthung Wöhler's bestätigt, dass Benzoësäure im Harn als Hippursäure²⁶⁶⁾ auftritt; Wöhler und Frerichs finden jetzt im Harn ebenfalls Hippursäure auf nach Eingabe von Bittermandelöl, Benzoësäureäther, peruvianischem Balsam; Gerbsäure wird in Gallussäure, Pyrogallussäure und huminartige Stoffe verwandelt, Harnsäure in Harnstoff und Oxalsäure; nach Einführung von Thiosinamin in den Magen wurde Rhodanammonium im Harn aufgefunden. Ferner wird die physiologische Wirkung der arsenigen und Arsensäure, der phosphorigen und Phosphorsäure geprüft. — Die Resultate dieser Arbeit sind durch die neueren Forschungen grossentheils bestätigt worden.

Einige weitere Arbeiten Wöhler's betreffen Producte des thierischen Organismus. Die Untersuchung einer thierischen Concretion unbekannten Ursprungs, wahrscheinlich eines Gallensteins, lehrt, dass derselbe die von Göbel in gewissen Bezoaren (Gallensteinen von Antilopen) gefundene Lithofellinsäure²⁶⁷⁾ enthält. Wöhler studirt die Eigenschaften dieser Säure und beobachtet, dass die an sich krystallinische Säure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in eine amorphe Modification übergeht; er ermittelt ferner deren noch heute angenommene Formel. — Spätere, gemeinsam mit Merklein ausgeführte Versuche über Bezoare andern Ursprungs stellen die Identität der in ihnen enthaltenen Bezoarsäure²⁶⁸⁾ mit der zuerst von Chevreul aus den Galläpfeln dargestellten Ellagsäure fest. Durch die Einwirkung der Luft auf die basischen bezoarsauren Alkalien entsteht die Glaukomelansäure. — Die Analyse des sogenannten »Belugensteins«²⁶⁹⁾, einer in den Harnwegen des Störs und des Hausens vorkommenden, früher schon von Klaproth untersuchten Concretion, zeigt, dass dieselbe aus tertiärem phosphorsauren Calcium besteht.

In einem menschlichen Fruchtwasser findet er Harnstoff²⁷⁰⁾; — er bestätigt²⁷¹⁾ ferner durch die Untersuchung der Flüssigkeit von fünfzig Kalbsaugen Millon's Entdeckung, dass der *Humor vitreus* des Auges Harnstoff enthält. — Das früher schon in der Allantoisflüssigkeit der Kuh aufgefundene Allantoïn weist Wöhler nun auch im Kälberharn²⁷²⁾ nach.

Kurz erwähnt seien vereinzelte Bemerkungen Wöhler's über physikalische Erscheinungen. Er constatirt, dass die krystallinische und die amorphe Modification gewisser Substanzen (Lithofellinsäure, Zucker, Amygdalin, Sylvinsäure, Schwefel) wie in ihrem sonstigen Verhalten auch im Schmelzpunkt sich unterscheiden²⁷³).

Die Elektrizitätslehre hat Wöhler durch die Construction neuer galvanischer Elemente bereichert. Wie Poggendorff in der Grove'schen Kette das theuere Platin mit Erfolg durch Eisen ersetzt hatte, gelang es Wöhler, auch dem Zink das Eisen zu substituiren und eine aus Eisen und verdünnter Schwefelsäure einerseits, Eisen und concentrirter Salpetersäure andererseits combinirte Kette zu construiren²⁷⁴), welche, nebenbei durch ihre Billigkeit ausgezeichnet, einen kräftigen Strom liefert.

Auf dasselbe Gebiet bezieht sich die letzte, kurz vor seinem Tode geschriebene Abhandlung Wöhler's über ein Volta'sches Element aus Aluminium²⁷⁵), bei welchem er concentrirte Salpetersäure als Contactflüssigkeit benutzt.

Die grossartigen Leistungen auf dem Gebiete der Forschung, welche dem Leser in dürftigsten Umrissen vorgeführt worden sind, haben Wöhler nicht gehindert, gleichzeitig eine umfassende literarische Thätigkeit zu entfalten. Schon früher wurde erwähnt, dass er während seines Aufenthaltes in Schweden Hisinger's Einleitung zur mineralogischen Geographie von Schweden²⁷⁶) in's Deutsche übersetzt und nach seiner Rückkehr die Herausgabe der Berzelius'schen Jahresberichte von 1825 an übernommen hatte. Vom 4. bis zum 20. Jahrgange finden wir Wöhler's Namen auf dem Titel dieser Zeitschrift. Aus Gründen, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden, verschwindet sein Name mit dem Jahre 1842, obwohl seine Mitwirkung bei der Herausgabe des Buches bis zum Tode Berzelius' fort dauert.

Fast gleichzeitig mit dem ersten von Wöhler besorgten Jahresberichte erscheint auch der erste Band des grossen Berzelius'schen »Lehrbuchs der Chemie«²⁷⁷), welches er gleichfalls übersetzt hat; der letzte Band ward im Jahre 1831 vollendet. Der ersten Auflage folgen rasch drei andere. Eine fünfte von Berzelius selbst deutsch geschriebene wird im Jahre 1843 begonnen, bleibt aber in Folge seines 1848 eingetretenen Todes unvollendet. Auch diese letzte Ausgabe ist wohl nicht ohne Wöhler's Mitwirkung erschienen.

Von durchschlagendem Erfolge sind Wöhler's »Grundrisse der unorganischen und der organischen Chemie« gewesen. Ueber die eigenthümlichen Umstände, unter denen der erste dieser Grundrisse zu Stande gekommen ist, hat uns Wöhler in einem Briefe an Liebig Auskunft

gegeben (vergl. S. 3170). Die erste Auflage dieses Büchleins²⁷⁸⁾ erschien 1831, die fünfzehnte unter Mitwirkung von Hermann Kopp im Jahre 1873. Es ist in viele andere Sprachen übersetzt worden; unter den Uebersetzungen sind zwei französische (von M. Mareska und H. Valerius und von L. Grandeau und F. Sacc), zwei holländische (die eine von N. W. de Voogt), zwei dänische (von E. A. Scharling und S. Groth) und zwei schwedische (die eine von C. Ullgren) besonders zu nennen.

Von dem Grundrisse der organischen Chemie²⁷⁹⁾ erschien die erste Auflage im Jahre 1840, die fünfte von Wöhler noch allein bearbeitete 1854; seitdem sind fünf weitere Auflagen, die letzte 1877, unter dem Titel: Wöhler's Grundriss der Chemie von Dr. R. Fittig, herausgegeben worden. — Auch dieses Buch ist vielfach übersetzt worden; in's Französische von M. Mareska und H. Valerius und von L. Grandeau und F. Sacc, in's Holländische von A. A. G. van Iterson und von P. I. Kipp, in's Dänische von E. A. Scharling und von S. Groth.

Ein Buch, aus welchem Generationen von Chemikern die Kunst des Analysirens gelernt haben, hat uns Wöhler in seinen »Beispielen zur Uebung in der analytischen Chemie«²⁸⁰⁾ gegeben. Sie erschienen zunächst ohne seinen Namen. Wie bescheiden er von diesem Büchlein denkt, erhellt aus seinem Briefe an Liebig. Am 26. April 1849 schreibt er:

... »Ich schicke Dir hierbei Selenschlamm und vanadinhaltiges Eisenerz. Die einfachste Art, diese Sachen zu verarbeiten, dazu findest Du das Recept in dem beiliegenden Kochbuch, das ich neulich zusammengeschmiert habe. Es ist für meine Praktikanten bestimmt und soll dazu dienen, mir die ungeheure Langeweile zu ersparen, eine und dieselbe Sache tausend Mal vorzupredigen.«

Und ebenso am 5. Mai 1853:

»Ich habe das kleine Buch ganz umgeschrieben. Es soll wieder ohne meinen Namen erscheinen, denn am Ende kann ein Jeder ein solches Buch zusammenschreiben.«

Der ausserordentliche Erfolg des Buches veranlasste ihn später sich zu nennen. Die letzte Auflage ist unter dem Titel: »Die Mineralanalyse in Beispielen« 1861 veröffentlicht. Uebersetzungen des Buches sind in dänischer, französischer und englischer Sprache erschienen. Die dänische Uebersetzung ist von S. Groth, die französische von L. Grandeau und L. Troost herausgegeben worden; in englischer Sprache existiren nicht weniger als drei verschiedene Bearbeitungen, von denen die erste von Oscar M. Lieber, die zweite von B. Nason, — beide in Amerika —, die dritte von dem Verfasser dieser Skizze in England veröffentlicht worden ist.

Wöhler hat ferner gemeinschaftlich mit Liebig und Poggen-dorff die ersten sechs Bände des grossen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie herausgegeben, dessen Erscheinen mit dem Jahre 1842 beginnt. Das Buch ist in nicht sehr regelmässig einander folgenden Lieferungen veröffentlicht worden. Von dem dritten Bande an hat H. Kolbe die Redaction des Buches übernommen; der achte Band ist von Kolbe und H. v. Fehling, die folgenden sind von dem Letzteren redigirt; der Schlussband datirt von 1864. Seit 1871 erscheint bekanntlich auf Grundlage dieses Werkes unter den Auspicien H. v. Fehling's ein neues Handwörterbuch der Chemie, gleich ausgezeichnet durch die Fülle und Gediegenheit seines Inhalts, welches bereits bis zum 4. Bande gediehen ist. Wöhler hat viele und grosse Artikel für das ursprüngliche Werk geschrieben, aber, wie aus dem Briefwechsel hervorgeht, mehr aus Freundschaft für Liebig als aus Interesse für das Buch, für welches er nur mühsam die nöthige Zeit erübrigen konnte. Es hat in der That Liebig's ganzer Beredsamkeit bedurft, um ihn zur Betheiligung an dem Handwörterbuch zu bewegen.

Noch verdient, — *last not least*, — der langjährigen Theilnahme Wöhler's an der Herausgabe der Liebig'schen Annalen gedacht zu werden. Seit Begründung derselben im Jahre 1832 hatte Wöhler die Mehrzahl seiner Arbeiten in Liebig's Zeitschrift, welche damals den Namen »Annalen der Pharmacie« führte, veröffentlicht. Im Jahre 1838 wurde er Mitherausgeber derselben; der 27. Band ist der erste, welcher seinen Namen trägt. Schon vor Schluss des Jahres machte Wöhler darauf aufmerksam, dass der Titel der Zeitschrift ihrem Inhalte nicht mehr entspreche. »Für die Annalen«, schreibt er unter dem 18. Oct. 1838 an Liebig, »musst Du künftig den Titel: »Annalen der Chemie und Pharmacie« einführen; der jetzige Titel geht doch z. B. durchaus nicht für unsere Harnsäure-Untersuchung. Der Verleger wird Nichts dagegen haben, und die Abnehmerzahl wird sich nur vermehren.« Aber erst von dem Jahre 1840 an, mit dem 33. Band, erscheint die Zeitschrift unter dem veränderten Titel, der mit dem Jahre 1874 seine heutige Gestalt: »Liebig's Annalen der Chemie« angenommen hat. Der Redaction hat Wöhler bis zu seinem Tode angehört. Sein Name schmückt nahezu 200 Bände der Annalen.

Neben seiner unablässigen Wirksamkeit auf dem Gebiete der Forschung, neben seinen umfassenden literarischen Arbeiten hat Wöhler eine bewunderungswürdige Lehrthätigkeit geübt. Während einer langen Reihe von Jahren war der Unterricht in der That seine Lieblingsbeschäftigung. Von den zahlreichen Vorlesungen, welche er nach Annahme der Göttinger Professur zu halten hatte, ist schon

oben die Rede gewesen. Die Zahl der Zuhörer in diesen Vorlesungen hatte sich im Laufe zweier Decennien mehr als verdoppelt, und es hatte während einer gewissen Periode das Studium der Chemie in Göttingen alle anderen Unterrichtszweige überflügelt^k). Aber mehr noch als durch Vorlesungen wurden seine Kräfte durch die Leitung des mit jedem Jahre sich mehr und mehr erweiternden Practicums in Anspruch genommen. Bei ihm gesellte sich zu der seltenen Gabe, den Studirenden geeignete Aufgaben für die Untersuchung zu wählen, die noch seltenere hinzu, den mit der Lösung derselben Betrauten die Wege zu ebnen und sie für die nöthige Kraftanstrengung zu begeistern, welche zur Ueberwindung der nicht ausbleibenden Schwierigkeiten erforderlich ist. Auch werden kaum irgendwo soviel chemische Arbeiten gemacht, namentlich chemische Dissertationen geschrieben als in Göttingen. Was Liebig von dieser hervorragenden didaktischen Befähigung hält, das hat er in einem Briefe an seinen Freund ausgesprochen. Wöhler hatte Liebig gebeten, einem Göttinger Studirenden einen Platz im Giessener Laboratorium zu geben. »Es sind recht dumme Kerls«, antwortet dieser, »die von Göttingen nach Giessen gehen, der Chemie wegen, vom Gaul auf den Esel.« Auch mehrt sich die Zahl der Schüler von Jahr zu Jahr, und es sind namentlich viele Ausländer und zumal Amerikaner, welche nach Göttingen kommen, um unter Wöhler's Aegide ihre Studien zu machen. Bald sind auch die Räume des alten Laboratoriums nicht mehr ausreichend, um all' die Lernbegierigen zu fassen; im Laufe der Zeit muss es mehrfach vergrößert werden, bis es durch einen Neubau im Jahre 1859 seine jetzige Gestalt angenommen hat. — Es dürften der Schulen nur wenige sein, welche sich einer ähnlichen Anzahl von Schülern rühmen könnten wie die von Göttingen, — keine, aus der eine so grosse Anzahl von Lehrern hervorgegangen wäre, welche an deutschen Universitäten mit Auszeichnung gewirkt haben und noch wirken.

In dieser umfassenden didaktischen Wirksamkeit, welcher sich gelegentlich die Bürde der verschiedenen Universitätsämter, des Decanats u. s. w., hinzugesellt, tritt im Jahre 1860, nach dem Tode Hausmann's, noch eine akademische Thätigkeit hinzu, indem Wöhler, sehr gegen seinen Wunsch, zum ständigen Secretär der Göttinger Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften erwählt wird, deren Geschäfte einen nicht unerheblichen Theil seiner Zeit in Anspruch nehmen.

Eine unausbleibliche Folge dieser Ueberbürdung ist eine Arbeitstheilung. Das chemische Institut zerfällt allmählich in mehrere Unterabtheilungen, die chemische, die physiologische, die landwirthschaftliche Abtheilung, letztere neben und unabhängig von der berühmten Versuchsanstalt in Weende unter Wilhelm Henneberg's Führung. Um den Meister schauert sich eine Anzahl reichbegabter

junger Docenten, welche als Vorstände der einzelnen Abtheilungen bald eine mehr oder weniger selbständige Stellung gewinnen. Es brauchen nur Forscher wie Georg Städel, Heinrich Limpricht, Anton Geuther, Rudolph Fittig, Friedrich Beilstein, Hans Hübner genannt zu werden, welche nach einander die eigentlichen chemischen Studien leiten, wie Karl Boedeker, welcher der physiologisch-chemischen Abtheilung vorsteht, wie Wilhelm Wicke, Philipp Zöller und Bernhard Tollens, welche die landwirthschaftliche Section überwachen. Viele dieser Männer, welche heute zu den hervorragenden Vertretern unserer Wissenschaft gehören, haben längst den Ruhm der Göttinger Schule weit über die Grenzen unseres Vaterlandes hinausgetragen.

Von solchen Kräften umgeben konnte Wöhler sich allmählich mehr und mehr von dem Unterrichte zurückziehen. Schon im Laufe der fünfziger Jahre hat er die Vorlesung über organische Chemie an jüngere Docenten abgetreten; 1873 hat er die anorganische Chemie zum letzten Mal gelesen. Auch an der Leitung der praktischen Arbeiten in den Laboratorien hat er sich während des letzten Jahrzehends nur ausnahmsweise und vorübergehend betheiligt. Er war gleichwohl an der Spitze des Instituts geblieben, und die Leiter der einzelnen Abtheilungen, obschon nachgerade völlig selbständig geworden, waren glücklich, unter den Auspicien des berühmten Meisters ihre eigenen Wege zu gehen.

Das Bild, welches wir von der grossartigen wissenschaftlichen Thätigkeit des Gelehrten zu zeichnen versucht haben, in wie knappen Umrissen wir es zu halten bemüht waren, lässt in dem uns gebotenen Rahmen nicht mehr viel Raum, wir müssen gleichwohl auch noch der äusseren Lebensbedingungen und des unvergleichlichen Charakters des Mannes gedenken.

Wenn wir Wöhler's ausserordentliche Wirksamkeit in ihren mannichfachen Verzweigungen in's Auge fassen, so drängt sich uns alsbald unabweislich die Ueberzeugung auf, dass auch nach anderen Richtungen hin sein Leben ein vom Schicksale reich begünstigtes gewesen sein, dass er sich zumal des Segens erfreut haben müsse, ohne welchen die Thätigkeit des Mannes nur selten zur höchsten Entfaltung gelangt, des Segens einer glücklichen Häuslichkeit. In einem früheren Abschnitte dieser Skizze wurde erwähnt, dass Wöhler schon bald nach Uebnahme der Casseler Stellung seine Frau verloren hatte. Aus dieser nur kurzen Ehe waren ihm ein Sohn, August, und eine Tochter, Sophie, geblieben. Im Jahre 1834 verheirathete er sich zum zweiten Male, und zwar mit Julie, der Tochter des Banquiers

Pfeiffer in Cassel, welche heute nach 48jähriger Ehe den heimgegangenen Gatten betrauert. Aus dieser Ehe sind vier Töchter, Fanny, Helene, Emilie und Pauline, entsprossen. Inmitten des so erblühenden herrlichen Familienkreises entfaltet sich nunmehr unserem Freunde ein Leben, wie es glücklicher nicht gedacht werden kann. Es war keine geräuschvolle Geselligkeit, welche in dem Wöhler'schen Hause gepflegt wurde. Zunächst vereinigten sich dort hervorragende Glieder der akademischen Genossenschaft mit ihren Familien, zwischen denen aber auch angesehene Elemente anderer Berufskreise nicht fehlten. Von den Amtsgenossen, mit denen Wöhler besonders viel verkehrte, müssen unter den früheren Conrad Fuchs, der Kliniker, Ludwig Hausmann, der Mineraloge, Heinrich Konradi, der Kliniker, Julius Ribbentrop, der Jurist, Eduard von Siebold, der Gynäkologe, Rudolf Wagner, der Physiologe, Wilhelm Weber, der Physiker, — unter den späteren Wilhelm Baum, der Chirurg, August Grisebach, der Botaniker, Ewald Hasse, der Kliniker, Jacob Henle, der Anatom, Benedict Listing, der Physiker, Wolfgang Sartorius von Waltershausen, der Geologe, namentlich bezeichnet werden.

Das erste Familienglied, welches die Verhältnisse der Heimath entrücken, ist der Sohn des Hauses, auf den sich die Vorliebe des Grossvaters für den Feldbau vererbt zu haben scheint. Er bildet sich zum Landwirthe aus und übernimmt das früher im Besitze der Familie gewesene Landgut in Rödelheim, welches schon die Grosseltern bewirthschaftet hatten. Die älteste Schwester Sophie dagegen ist dem elterlichen Hause stets nahe geblieben. Sie hatte sich frühzeitig mit Georg Merkel verheirathet, der damals Stadtsecretär in Hannover war, aber schon seit einer Reihe von Jahren Bürgermeister von Göttingen ist. Ihre Kinder und Kindeskinde haben nicht wenig dazu beigetragen, die späteren Lebensjahre des glücklichen Familienhauptes zu verschönern. Von den jüngeren Schwestern sind zwei in die Ferne gezogen, Fanny, mit dem Kapellmeister Carl Bargheer in Hamburg, und Pauline, mit dem Londoner Kaufherrn Otto Schmedes verheirathet. Zwei Schwestern, Helene und Emilie, sind im elterlichen Hause geblieben und haben sich mit der Mutter in die Pflege des theuren Vaters getheilt. Fräulein Emilie, welche demselben vielfach auch bei seinen literarischen Arbeiten zur Seite stand, ist die lebendige Tradition des Hauses. Wie oft im Laufe der letzten Wochen hat der Verfasser dieser Skizze, wenn sein Gedächtniss ihn im Stiche liess und anderweitige Quellen spärlich flossen, aus dem nie versiegenden Borne ihrer Erinnerungen geschöpft! Aber auch die Geschwister, welche in der Ferne den eigenen Herd gefunden hatten, sind deshalb dem elterlichen Hause nicht fremd geworden. Im Sommer jedweden Jahres pflegte sich eine Colonie fröh-

licher, glücklicher Menschen in Göttingen einzuflnden, die schliesslich, als die Zahl der Enkel sich mehrte, in dem Stammhause nicht mehr Platz fanden und in der Nachbarschaft untergebracht werden mussten. Nicht selten nahm alsdann die ganze Gesellschaft einen ländlichen Aufenthalt, und mehr als einmal war das reizend gelegene Wilhelmshöhe der Vereinigungspunkt der Wöhler'schen Familie, bei welcher Wahl denn wohl auch mannichfache verwandtschaftliche Beziehungen in dem nahe gelegenen Cassel mit den Ausschlag geben mochten.

In früheren Jahren allerdings, so lange die Familie noch minder zahlreich und daher leichter beweglich ist, begnügt man sich nicht mit so nahe gelegenen und daher leicht erreichbaren Sammelplätzen, sondern lässt die Blicke schon in die weite Ferne schweifen. Dann sind es entweder die Alpen der Schweiz oder Süddeutschlands, welche unseren Freund locken.

Als er die Nachricht erhält, dass Liebig von Giessen nach München übersiedelt ist, schreibt er:

»Für mich ist es sehr bedauerlich, dass wir eine so grosse Strecke auseinander kommen. Indessen habe ich nun für die Ferien künftig ein sicheres Reiseziel, und ich hoffe, dass wir noch manchmal zusammen die Ferien im bayerischen Gebirge zubringen werden.«

Als jüngerer Mann hat Wöhler zu verschiedenen Malen auch grössere Reisen unternommen, so nach Frankreich, England und Italien, von denen der Briefwechsel mit Liebig mehrfach, aber gewöhnlich nur fragmentarisch, Kunde giebt. So ist der in Gesellschaft von Gustav Magnus unternommenen Pariser Reise nur flüchtig gedacht. Gegen Ende des Jahres 1833 schreibt

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Cassel, 13. November 1833.

Habe Nachsicht mit mir, dass ich so unverzeihlich lange nichts von mir habe hören lassen. Der Grund war, dass ich fest darauf rechnete, Dich hier bei mir zu sehen, wo ich Dir auch von der Reise, die ich mit Magnus nach Paris gemacht habe, unserem fast vierwöchentlichen Aufenthalte dort und von den Leuten, deren Bekanntschaft wir gemacht haben, hätte erzählen können. Unterdessen schrieb ich darüber einen zehn Seiten langen Bericht an Berzelius, dem so etwas Spass macht, und dem ich ebenfalls seit langer Zeit nicht geschrieben hatte. Ich kann mich nun nicht überwinden, alles dies weitläufig Gesagte noch einmal wiederzuzukäuen, zumal sich der erste Enthusiasmus schon sehr ab-

gekühlt hat. Warum bist Du aber auch nicht gekommen? Suche es doch möglich zu machen, uns im December mit Deinem Besuch zu erfreuen.

Dumas, der sehr liebenswürdig war und in eigener Person uns eine Dampfdichte-Bestimmung nach seiner Methode machte, schenkte mir eine gute Portion Platinrückstand, der mich zur Auffindung eines sehr praktischen Aufschliessungs-Verfahrens veranlasst hat. Man mengt ihn mit Kochsalz und glüht das Gemenge in einem Strom von feuchtem Chlorgas. Ohne dass das viele Titaneisen angegriffen wird, bildet sich lösliches Natriumiridiumchlorid und Osmiumsäure, die sublimirt [vergl. ³⁵⁾].

Etwas eingehender verbreitet sich Wöhler in einem viele Jahre später geschriebenen Briefe an den Verfasser über diese gemeinschaftliche Reise:

„. Interessante Eindrücke sind mir von einer Reise, die ich mit Magnus durch Frankreich gemacht habe, und namentlich von einem mehrwöchentlichen Aufenthalt in Paris geblieben. Unser Hauptzweck war, Fabrikationen aller Art, besonders die chemischen, kennen zu lernen, wobei der unvergessliche Pelouze, damals noch Assistent von Gay-Lussac, unser treuer Führer war. Ausserdem machten wir die Bekanntschaft aller damaligen Notabilitäten der Wissenschaft, von denen wir junge Bursche mit vieler Artigkeit behandelt wurden, wozu freilich auch der Umstand beitragen mochte, dass ich mit den beiden Brongniart's sehr befreundet war, von der dreimonatlichen Reise her, die ich mit ihnen und Berzelius in Schweden und Norwegen gemacht hatte. Lebhaft erinnere ich mich der vielen Gesellschaften und Diners, zu denen wir geladen wurden, und die durch die berühmten Namen der Gäste und deren geistvolle Unterhaltung uns das grösste Interesse gewährten, so z. B. eines glänzenden Diners bei Thénard in Gesellschaft von Ampère, Arago, Chevreul, Dumas und Pelouze, eines anderen bei Dulong mit Lassaigne u. A., eines zu Chatillon bei Gay-Lussac mit Arago und Thénard, eines bei Alexander Brongniart zu Sèvres, ferner bei Brongniart, bei Dumas, der sehr freundlich war. Auch einer Instituts-Sitzung wohnten wir bei; wir befanden uns unter dem zuhörenden Publicum, da bemerkte uns Gay-Lussac und lud uns ein, bei den Mitgliedern Platz zu nehmen, — eine kleine Verlegenheit für uns, da wir auf zwei ziemlich isolirt stehenden Stühlen nun der Gegenstand der Aufmerksamkeit des Publicums wurden.“

Bei derselben Gelegenheit erfahren wir auch etwas über die gleichfalls mit Magnus ausgeführte Reise nach England:

»Mit Vergnügen,« sagt Wöhler, »werde ich mich stets der gemeinschaftlichen Reise erinnern, welche wir, Magnus, sein jüngerer Bruder, der Arzt, und ich, im Jahre 1835 durch England machten. Auch Heinrich Rose war damals drüben. Wir besuchten viele technische Etablissements in Worcester, Birmingham, Manchester; auch nach Liverpool fuhren wir, und zwar auf der Eisenbahn, der ersten, die unser Erstaunen erregte, und die noch die einzige in England war. Faraday, der uns auf das Liebenswertigste aufnahm und uns persönlich in mehrere Fabriken führte, hatte uns mit Empfehlungen versehen. Als wir ihn zum ersten Male in dem Laboratorium der Royal Institution besuchten, kam noch das Komische vor, dass er mich für den Sohn des ihm als Chemiker bekannten Wöhler hielt, weil ich wegen meiner Dünnhheit noch sehr jung aussah. In London besuchten wir auch den schwer hörenden Prout, in Manchester den alten Dalton. Magnus blieb damals länger in England, als es mir möglich war, ich machte daher auch die Rückreise allein.«

Der Brief, dem diese Jugenderinnerungen entlehnt sind, ist kurz nach dem Tode von Gustav Magnus geschrieben. Das Gedenkblatt, in welchem uns Wöhler den geschiedenen Freund in gemeinsamen Jugenderlebnissen vor Augen führte, flechten wir heute in den Kranz der Erinnerung, welchen wir demselben widmen.

Von einem schönen Herbstausszuge Wöhler's nach Wien und zumal nach Graz, wo im Jahre 1843 die deutsche Naturforscherversammlung tagte, finden sich, da Wöhler und Liebig in Oesterreich zusammentrafen, in dem Briefwechsel nur flüchtige Andeutungen, desto lebhafter hat sich diese Reise der beiden Freunde dem Gedächtnisse des Verfassers eingeprägt, der damals die Stellung eines Assistenten bei Liebig bekleidete. Wie gern hätte er die Reise mitgemacht, allein er hatte in Abwesenheit Liebig's das Haus zu hüten, d. h. die Redaction der Annalen zu besorgen, und musste sich daher mit den von Zeit zu Zeit einlaufenden Reiseberichten begnügen. Es müssen herrliche Tage gewesen sein, welche die beiden Freunde in Wien und zumal in dem reizenden Graz verlebten. Beide Männer standen damals auf der Höhe des Lebens und des Ruhmes, beide waren von ihren Frauen begleitet, und wohl durften sie sich der ihnen allseitig erwiesenen Ehrenbezeugungen erfreuen, wenn sie gewahrten, wie sehr sich ihre Gefährtinnen durch die den Gatten dargebrachten Huldigungen beglückt fühlten. Es wird dem Leser dieser Skizze vielleicht seltsam klingen, dass der Verfasser von den Herrlichkeiten einer

Reise, die er nicht mitgemacht hat, so viel zu erzählen weiss. Damit hat es allerdings eine eigene Bewandniss, der hier flüchtig gedacht werden darf, da sie gewissermaassen die Einleitung zu seinen späteren Beziehungen zu Wöhler bildet. Das Liebig'sche Ehepaar war auf dem Ausfluge nach Steiermark von einer jungen Anverwandten begleitet, deren Reiseerlebnisse den Verfasser selbst noch lebhafter interessirten als diejenigen seines Herrn Chefs, so hoch er ihn hielt, und so sehr er ihm zugethan war. Kein Wunder, dass ihm Alles, was diese Reise angeht, so frisch im Gedächtnisse geblieben ist. Bei der Erinnerung an jene Tage sind die vierzig Jahre, welche zwischen damals und heute liegen, wie durch einen Zauberschlag verschwunden, und der goldene Lenz des Lebens in vollem Sonnenglanze liegt wiederum vor seinen Augen. Der Tod hat das Band, welches sich bald nach der Rückkehr von dieser Reise schlang, schon nach wenigen Jahren gelöst. Aber in der kurzen gemeinsam durchlebten Spanne Zeit, wie oft ist nicht die Reise nach Steiermark Gegenstand des Gespräches gewesen! Wie oft ist von beredter Lippe das Lob der beiden Freunde geflossen! Wie lebhaft hatte sich diesem jugendlichen Gemüthe die Erinnerung an die mit ihnen durchstroiften Gegenden eingeprägt! Indess die Erinnerung an so viel Herrliches war in diesem dankbaren Herzen unzertrennlich mit den Namen Liebig und Wöhler verwoben!

Der Verfasser dieser Skizze war damals mit Wöhler persönlich noch nicht bekannt geworden, allein das Bild, welches ihm auf diese Weise ward, hatte dem Manne bereits seine volle Zuneigung und Verehrung erworben, und als er ihn später kennen lernte, konnte er sich kaum überreden, dass er nicht schon früher mit ihm zusammengetroffen wäre.

In Graz hatten sich Wöhler und Liebig von einander getrennt. Letzterer war direct nach Hause gereist, während ersterer, in Gesellschaft von Buff, seine Reise noch bis an das adriatische Meer ausdehnte. Das Entzücken, welches der erste Eintritt in den Süden bei ihm hervorrief, spiegelt sich in einem nach seiner Rückkehr geschriebenen Briefe:

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Göttingen, October 1843.

Wir sind glücklich wieder in unseren alten Räumen angelangt. Wir haben zweierlei zu bedauern: erstlich, dass es sich nicht gut machen liess, bei Euch uns aufzuhalten, und zweitens, dass nicht auch Ihr die Reise nach Italien mitgemacht habt. Das war denn doch etwas ganz Neues, für uns Ueberraschendes, eine andere Natur, ein ganz anderes Volk, lauter neue Eindrücke. Schon der Eintritt, wie überraschend. Der Anblick des blauen adriatischen Meeres mit Triest von der Höhe von Optschina, die Fahrt den

Berg hinunter zwischen Oliven, Feigen, Cypressen u. s. w. lohnte, sollte man denken, die Reise allein. Und dabei stets vom schönsten Wetter begünstigt. Erst auf der Rückreise trafen wir auf dem Splügen Schnee und in Chur schlechtes Wetter, wie Dir Buff erzählen wird.

Die früheren Reisen Wöhler's waren alle nordwärts gerichtet gewesen, der flüchtige Einblick in die italienische Natur konnte seine Wirkung auf Wöhler's empfängliches Gemüth nicht verfehlen. Sein Entschluss stand fest, das herrliche Land genau kennen zu lernen, sein Wunsch ist aber erst einige Jahre später, 1846 und 1847, in Erfüllung gegangen. In beiden Fällen wurde die Reise bis nach Neapel ausgedehnt. In dem Briefwechsel finden sich nur einige Notizen über diese Reisen. Aus einem Briefe vom 3. August erfahren wir etwas über den Plan zu der ersten Reise:

»Wir reisen Mittwoch, den zweiten, früh hier ab, und ohne Aufenthalt die Nacht durch bis vor Deine Thüre, wo wir also Donnerstag, den dritten, Morgens gegen 7 oder 8 Uhr einzutreffen und bei Frau Jettchen einen vortrefflichen Kaffee vorzufinden hoffen. Unter wir verstehe ich folgende unverschämte Personen: den Hofrath Fuchs, die Füchsin, meine Frau und mich; dann bedanken wir uns und fahren nach Frankfurt, um dort so früh einzutreffen, dass wir noch um 5 Uhr nach Heidelberg fahren können. Du musst bedenken, dass wir uns in Genf und im Chamounixthal aufhalten und am 14. in Genua sein wollen, um von da zur See nach Neapel zu fahren.«

Für die zweite Reise sucht Wöhler in seinem Giessener Freunde einen Reisegefährten zu gewinnen, Liebig aber will nichts davon hören:

»Dein Vorschlag nach Neapel zu gehen,« schreibt er am 13. Juni 1847, »ist sehr lockend, aber ich bin so unbegreiflich stumpf, dass ich mich nicht entschliessen kann. Ich bin die fremden Gesichter satt und habe nicht Lust, mich in Italien mit französisch zu plagen. Was hat man davon, in den Krater des Vesuvs geguckt zu haben? Ich gehe in den Odenwald und trinke Bergsträsser — — —«

Beim Nahen der Sommerferien wird noch ein Ueberredungsversuch gemacht:

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Göttingen, 22. Juli 1847.

Also auch Du bist so müde, so chemiemüde. Es ist mir dies ein ordentlicher Trost. Du glaubst nicht, wie müde ich bin,

wie satt ich die Chemie habe, wie namentlich gewisse Theile mich ordentlich anekeln, mir wenigstens so langweilig sind, dass ich gähnen muss, wenn ich daran denke. Sind wir denn schon so alt, oder was ist es? Diese nervenschwächende Wirkung muss wirklich der Chemie eigenthümlich sein. Ich glaube, die materiellen Influenzen, die Dämpfe, Gerüche und all' die Teufelstinkereien haben grossen Antheil daran. Besonders ist es das Practicum, was einen so herunterbringt. Jedenfalls ist es nun wieder hohe Zeit, sich gründlich durchzulüften, sich in freier Natur, in reiner Bergesluft zu baden und sich für eine Zeit lang die ganze Chemie sorgfältig vom Leibe zu halten. Deine Einladung in den Odenwald ist sehr verführerisch, aber diese kleine Natur genügt mir nicht. Ich muss Alpenzacken und Gletscher und Meer sehen, wenn ich mich erholen und Leib und Seele stärken soll. Geh' mit nach Neapel und Palermo. In einem Tage sind wir in Basel, von da über den Gotthard und Mailand nach Genua, dem prächtigen Genua, und von hier direct an Elba und Corsica vorbei nach Neapel. Lieber Freund, von der Pracht und Herrlichkeit dieser Natur hast Du keinen Begriff, und an dem Kraterrande eines activen Vulcans zu stehen, mit der prachtvollsten Aussicht, die es in der Welt giebt, ist doch im Leben etwas werth. In 24 Stunden fährt man von Neapel nach Palermo, von Genua nach Neapel in 2 Nächten und 1 Tag, wenn das Schiff nicht bei Livorno und Civitavecchia anhält. Auf dem Rückwege gehen wir über Rom, damit auch Du die ewige Stadt zu sehen bekommst, — ein altes Kloster gegen das reizende Neapel. Auch ich verstehe kein italienisch, man kommt ganz gut mit französisch zurecht. Allein mache ich die Reise nicht. Vielleicht gehe ich dann in das Tyroler Gebirge. Am 21. August schliesse ich.

Vergeblich! Liebig ist nicht zu erweichen. Die Reise kommt aber gleichwohl zur Ausführung, denn Wöhler findet in seinem Freunde Peter Riess einen trefflichen Reisegefährten.

Ueber den Erfolg der Reise schreibt er nach seiner Rückkehr am 19. October 1847:

»Ich habe eine neue Spazierfahrt nach Italien gemacht, mit der ich wieder so sehr zufrieden bin, dass ich sie im nächsten Jahre nochmals machen würde, wenn das Vergnügen nicht zu kostbar wäre. Ich war 14 Tage in Neapel und 14 in Rom. In Neapel traf ich Piria, der Dich grüssen lässt. Ich war mit ihm und Scacchi und meinem Reisegefährten Peter Riess auf dem Vesuv, wo wir Zeuge der prächtigsten Eruptionen und Lava-Ergüsse waren.«

Die Lust am Reisen ist Wöhler während seines ganzen Lebens treu geblieben. Wenn die grossen Sommerferien vor der Thüre sind und in späteren Jahren wohl auch am Schlusse des Wintersemesters wird brieflich berathschlagt, was zu beginnen sei, wo man sich treffen wolle, ob die Mädchen mitgenommen werden sollen, ob Buff, Kopp, Pfeufer und andere Freunde für den beabsichtigten Ausflug zu haben seien. »Auf der einen Seite Buff, der zieht«, schreibt Liebig an Wöhler, »auf der anderen Seite Du, der möglichst zurückhält; so ist's gerade recht.« Für die Villeggiatur im bayerischen Gebirge sind die Freunde ganz unentbehrlich. »Man muss mit Menschen zusammen kommen«, schreibt Liebig, »sonst hält man es im Gebirge beim Kalbfleisch nicht aus.« Aber auch die allabendlichen Whistparthien kommen ohne die Freunde nicht zu Stande. Die mannichfachen Reiseprojecte gelangen natürlich nicht alle zur Ausführung, dann hat man aber jedenfalls schon in der Reisehoffnung sein Vergnügen gefunden. Indessen gelingt es doch in der Regel, wenigstens einmal zusammenzutreffen, und in den meisten Fällen ist es, trotz des unvermeidlichen Kalbfleisches, das bayerische Gebirge, Tyrol oder das Salzkammergut, wo man sich am behaglichsten fühlt. Wohl trägt Wöhler gelegentlich Verlangen nach ferner Küste und nach dem Wogenschlage des Meeres. Aber gewöhnlich bequemt er sich schliesslich doch den Wünschen seines Freundes. »Du bist ein Verführer, dessen Anziehungskraft grösser ist als die des Meeres« schreibt er am 15. Juli 1856. Die Folge dieser Verführung ist, dass Wöhler und Buff mit Liebig in München zusammentreffen, von wo ein prachtvoller Ausflug nach Tyrol unternommen wird, der mit einem längeren, höchst genussreichen Aufenthalt in Gastein endigt, wo Freund Kopp bereits Quartier gemacht hat. Nicht so glücklich fällt eine drei Jahre später (1859) unternommene Reise nach dem bayerischen Walde aus. Der Plan, den Liebig mittheilt, ist anziehend genug. Er schreibt:

München, 20. August 1859.

Nach Knapp, der die Gegend kennt und rühmt, wäre der Plan zu unserer Reise nach dem bayerischen Wald folgender: von München nach Landshut, von da, freilich ohne Eisenbahn, nach Regensburg, von hier die Donau hinab nach Deggendorf, Zwiesel, den Glashütten, Bodenmais, wo Du Triphyllin sammeln kannst, dann zurück nach Passau und von da in das bayerische Gebirge. Dass Kopp und Pfeufer mitgehen, ist nun ausgemacht.

Liebig.

Dem Appell an Wöhler's mineralogisches Herz ist nicht zu widerstehen. Die Reise wird leider durch einen traurigen Zwischenfall gestört. Liebig hatte in Passau das Unglück, auf dem glatten Eisengitter eines Hotelflurs auszugleiten und die Kniescheibe zu

brechen. Wohl ist dieser Bruch im Laufe der Zeit wieder geheilt, er hat aber doch eine gewisse Unsicherheit im Gange des in seiner Jugend so beweglichen Gelehrten zurückgelassen. Die Reise hatte natürlich mit dem Unfälle ihr Ende erreicht. Die Freunde blieben bei dem Kranken, bis sie ihn nach München geleiten konnten. Liebig's Missgeschick musste begreiflich überall, zumal aber in der Stadt Passau, die lebhafteste Theilnahme hervorrufen. Von allen Seiten wurden ihm und den ihn begleitenden Freunden Beweise des Wohlwollens und der Verehrung entgegengebracht. Der damals in Passau angeknüpften Beziehungen gedenkt Wöhler in einem späteren Briefe an Liebig:

»Morgen schicke ich an unseren Freund, den Forstmeister Hilber in Passau, ein Kistchen mit Mineralien für den dortigen naturhistorischen Verein. Es ist mir ein wahres Anliegen, den guten Leuten dort in ihren löblichen Bestrebungen bei ihren so geringen Mitteln etwas behülflich zu sein. Du würdest noch ungleich mehr im Stande sein, in dieser Hinsicht ein gutes Werk zu stiften, und hättest dabei die Befriedigung, im Zusammenhange mit Deinem Unfall und Deinem unfreiwilligen, längeren Aufenthalt in Passau, Deinen Namen dort zu verewigen.«

Der Unfall von Passau, wie schwer auch Liebig, zumal in späteren Jahren, oft unter den Folgen desselben leiden musste, hat indessen die Reiselust der Freunde und namentlich ihre Vorliebe für gemeinschaftliche Ausflüge nicht verringert. Kaum vergeht ein Jahr, ohne dass sie zu diesem Zwecke mit einander zusammengetroffen wären. Bald finden wir sie im bayerischen Gebirge umherstreifend, oder sie erfreuen sich, von ihren Familien begleitet, während längeren Aufenthaltes der lieblichen Umgebungen von Tegernsee oder von Tutzing am Starnberger See. Dann und wann lassen sie sich auch in etwas weitere Ferne verlocken, und wir begegnen ihnen dann in dem reizend gelegenen Cannstadt oder in den nordischen Hainen von Düsternbrook. Oder aber man findet sich in weiterem Freundeskreise zusammen, so (1862) in Combe-Varin bei Desor mit Schönbein und Peter Merian, oder (1863) in Lugano mit Magnus, Poggendorff, v. Siebold und Vieweg, oder (1869) in Nervi bei Genua mit Buff und Pfeufer, oder endlich (1871) mit v. Siebold im Pustertale, wo sie in dem wundervoll liegenden Brunek heitere Tage verleben. Wenn Liebig durch Unwohlsein oder unter dem Drucke der Arbeit verhindert ist, mitzugehen, entschliesst sich Wöhler auch wohl ohne ihn zu reisen, dann ist er aber stets von einer seiner Töchter begleitet. So finden wir ihn bei den Naturforscherversammlungen in Giessen (1864), wo er unter dem gastlichen Dache seines Freundes Buff mit Kopp und Reusch zusammenwohnt, und in Genf (1865), wo er, zusammen mit Dumas, Deville, Schönbein und Peter Merian, August de la

Rive's Gast ist. Im Jahre 1867 hatte er gehofft, mit Liebig in Paris zusammenzutreffen, aber Liebig, von den Anstrengungen des Ausstellungslebens erschöpft, war bei seiner Ankunft bereits nach München zurückgekehrt. Mit ganz besonderem Interesse gedankt Wöhler in den Briefen an Liebig eines (1868) in Gesellschaft von Buff, Kopp und Bunsen unternommenen Frühlingsausflugs durch das Lahn- und Nahethal. Der Zielpunkt der Reise war Oberstein, wo die berühmten Steinschleifereien in Augenschein genommen wurden. Die Osterferien 1870 verlebte Wöhler in Mentone und Nizza; er bedauert lebhaft, dass ihn Liebig, dessen Gesundheitszustand wenig befriedigend ist, nicht begleiten kann. Aber er versucht es, dem Daheimgebliebenen wenigstens den Zauber zu schildern, welchen der erwachende Frühling über die Riviera ausgiesst:

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Mentone, 30. März 1870.

Der Himmel ist heute grau, es weht ein garstiger Nord-Ost, die Meeresbrandung unter unsern Fenstern hört nicht auf zu brausen und zu donnern, Schwärme von grossen und kleinen Möven suchen in den zierlichsten Flugbewegungen auf den Wellen ihren Raub zu erhaschen; das Alles wird man zuletzt müde zu betrachten, man nimmt wieder ein Buch in die Hand oder setzt sich hin zum Briefeschreiben. Hinaus darf ich heute nicht, denn ich bin unwohl in Folge einer Erkältung und Uebermüdung, die ich mir bei der starken Hitze auf einer Fahrt nach Nizza, um Kopp aufzusuchen, zugezogen habe. Ich will Dich nicht ermüden mit der Beschreibung unserer Reise, die bis Marseille nicht besonders warm war. Erst an der See, von Toulon an, kamen wir in Frühlingswärme und fuhren in einer Fülle von jungem Grün durch die Orangen- und Citronen-Pflanzungen. Kein schönerer Weg als diese Eisenbahnfahrt am blauen Meere mit seinen malerischen Buchten und Vorgebirgen. Es ist ganz so wie die Fahrt, die wir vor einem Jahr von Nervi aus machten. Bei Toulon sieht man die ersten schlanken Dattelpalmen, die sich so malerisch gegen den blauen Himmel oder das Meer abheben. In Nizza stehen sie in Menge auf allen Promenaden, so auch hier in Mentone, wo sie nur in wenigen Gärten fehlen. Erhöht wird noch das Fremdartige der Vegetation durch die colossalen Cactus und Agaven. Mentone ist nur ein kleiner Ort, an der steilen Küste zum Theil hinauf gebaut, zwischen Olivenwäldern mit einer Reihe guter Hotels mit schönen Gärten dicht am Meere. Von unserer Wohnung aus kann man sehr früh Morgens, wenn die Luft klar und die Sonne noch nicht ganz aufgegangen ist, sehr deutlich die bergige Westküste von

Corsica sehen. Alle Pensionen und Hotels sind noch mit Wintergästen überfüllt. Vor einigen Tagen hat uns Kopp besucht. Auch Merck mit Familie von Darmstadt ist hier. Das Leben in der Pension ist sehr angenehm, die Kellner sind alle Deutsche.

Derselbe an Denselben:

Mentone, 5. April 1870.

Wir sind nun schon 14 Tage hier, und es muss an die Abreise gedacht werden, da ich am 20. zu Hause sein muss. Die Trennung von hier wird uns schwer werden, da das Wetter fortwährend prächtig und es schon ganz Sommer hier ist. In dieser letzten Woche war es fast unerträglich heiss, und man war froh Schatten zu finden. Gestern machten wir mit Merck's eine Fahrt nach Bordighera, berühmt durch seinen kleinen Wald von Dattelpalmen, der jährlich für den Palmsonntag die Palmenwedel nach Rom liefert. Die Fahrt dauerte bis hin gegen 3 Stunden. Der Weg entfernt sich selten vom Meere, das man oft in schwindelnder Höhe unter sich hat, und geht meist durch Citronen- und Olivenpflanzungen mit den prächtigsten Aussichten auf die Buchten, Landzungen und malerisch gelegenen Ortschaften.

Mittlerweile hat sich der Zustand Liebig's verschlimmert, und Wöhler eilt noch, ehe er nach Göttingen zurückkehrt, an das Schmerzenslager des schwer erkrankten Freundes. Er ist beglückt, ihn auf dem Wege der Besserung zu finden.

Die grösste Anziehung jedoch für Wöhler, wenn er nicht in Gesellschaft von Liebig reisen kann, hat stets der Genfer See und zumal die Umgebung des am nordöstlichen Ufer desselben lieblich gelegenen Montreux, wo er in der trefflichen Pension der Madame Vautier fast als Stammgast betrachtet wird. In den Briefen an Liebig spricht er oft und stets mit Entzücken von diesem herrlichen Fleckchen Erde »mit dem Blick über den wundervollen See nach den Savoyer Bergen«. Wie oft sucht er den Freund zu bereden, ihn nach diesem Lieblingsaufenthalte zu begleiten. Am ersten Januar 1872, nachdem er eine Zeit lang aus den Fenstern seines Arbeitszimmers über den in Schnee gehüllten Garten hinaus auf den verödeten Wall geschaut hat, dessen entlaubte Linden »wie grosse Besenreiser« erscheinen, schreibt er an Liebig:

»Es ist so wundervoll dort und um diese Zeit schon warmer Frühling, und man ist dort auch leiblich so gut aufgehoben. Ich möchte gar zu gern noch einmal den blauen See, die prächtigen Berge und die altmodische Haube der würdigen Madame Vautier sehen und all' die lieben Erinnerungen, die sich daran knüpfen,

noch einmal auffrischen. Ich begreife sehr wohl die Anziehungskraft, die dieser Aufenthalt auch auf H. Davy und Faraday ausübte.«

Unwohlsein hindert ihn, im Frühling die Schweizer Reise auszuführen, allein er findet reichliche Entschädigung in der herrlichen Alpennatur von Reichenhall, deren Reize er während eines kurzen Aufenthaltes in vollen Zügen mit Liebig genießt. Auf den langen Spaziergängen, zu denen er von Liebig *»par douce violence«* genöthigt wird, erholt er sich aber bald und kann erfrischt die Heimreise antreten. Als die Freunde auf dem Bahnhofe in München Abschied von einander nehmen, ahnen sie nicht, dass sie sich zum letzten Male die Hände reichen.

Der Herbst desselben Jahres endlich lässt die lang ersehnte Reise in's Waadtland zur Ausführung gelangen. Liebig, mit den Vorarbeiten zu einer akademischen Rede beschäftigt, kann nicht mitreisen. Aber Wöhler trifft unverhofft mit anderen Freunden zusammen, allerdings nicht bei Madame Vautier, deren Haus überfüllt ist.

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Vernex, 18. September 1872.

Wir sind seit vier Tagen hier herunter gezogen und wohnen *parterre* in einer der schönsten Pensionen, Lorius, mit einem prächtigen, grossen Garten dicht am See. Von der Morgensonne wundervoll beleuchtet liegen die Savoyer Berge wieder in vollem Glanz vor uns, der blaue See ist spiegelglatt, und wir freuen uns dieses Stücks glücklichen Daseins ungetrübt, so lange es noch währen kann. Fanny ist schon mit dem Dampfer nach Vevey gefahren, um die Schwester meines Schwiegersohns zu besuchen, die mit ihrem Mann von London dahin gezogen ist. Wir hatten zufällig die Entdeckung gemacht, dass in dieser Pension schon seit acht Tagen Ehrenberg mit Frau und Tochter wohnt. Unterdessen war auch Poggendorff mit seiner Nichte angekommen und hatte in unserer Pension in Montreux Wohnung gefunden. Um nun nicht in der argen Hitze den bergigen Weg von Montreux aus machen zu müssen, entschlossen wir uns Alle, nach Vernex überzusiedeln, wo zufällig 4 Zimmer frei geworden waren, und wohnen mit Allen zusammen. Ehrenberg, obgleich in Folge seines Schenkelbruchs ganz gekrümmt und unbehülflich und, trotz der Staaroperation, kaum noch sehend, ist geistig noch ganz rüstig, und man unterhält sich mit ihm angenehm und gern von seinen Reisen, von Humboldt, von den Berliner Verhältnissen. Auch Poggendorff ist in Folge seiner schweren Krankheit noch sehr unsicher auf den Beinen und dabei so taub, dass man sich nur

schreiend mit ihm unterhalten kann. Mit dem Dampfer haben wir zusammen schon mehrere hübsche Fahrten auf dem See gemacht, einmal bis Ouchy bei Lausanne. Essen und Trinken sind in der Pension vortrefflich. Am Mittag ist die Hitze recht arg, aber dann sitzen wir im Garten unter den schattigen Platanen am See. Diese Existenz wäre ganz für Dich gemacht.

Schon ein paar Tage später erwidert ihm Liebig:

München, 22. September 1872.

Dein Brief hat mich sehr erfreut, indem er mir die lebendigste Schilderung Deines Aufenthaltes in Montreux und Vernex giebt und mir klar macht, dass Dich die Gegend, die Luft, der See und die angenehme Wohnung erquickt und Deine Gesundheit befestigt haben. Dass Du dort Ehrenberg und Poggendorff fandest, war ein merkwürdiges Zusammentreffen von alten Häusern, unter denen Du, der 72jährige, noch der Jüngste warst. Die Gebrechlichkeit Beider ist sehr bedauerlich. Wir müssen dem Geschehe danken, dass wir so sind, wie wir sind. Es ist mir sehr leid gewesen, dass wir in diesem Herbst nicht zusammen gekommen sind. Ich hatte so sehr darauf gerechnet, dass Du auf dem Rückweg zu uns kommen würdest. Du musst uns im nächsten Frühjahr dafür entschädigen.

In den Briefen während des Winters 1872 — 73 schwelgen die Freunde im Vorgefühl des Wiedersehens im Frühlinge. Da soll Alles nachgeholt werden, was im verflossenen Herbst versäumt wurde. Kein Brief, in dem nicht die herzlichste Freundschaft, die innigste Zuneigung zum Ausdruck käme. Es ist, als ob die Freunde ahnten, eine wie kurze Spanne Zeit ihnen noch gemeinsam gewährt sei. Schon sind die Osterferien in naher Aussicht.

Am 4. März 1873 schreibt Liebig:

Die Vorlesungen nahen sich ihrem Schlusse, ich habe noch sechs Stunden zu halten und komme morgen erst an das Calcium; das ganze Heer der schweren Metalle fällt demnach aus, und ich weiss wirklich nicht, wie ich dies hätte anders machen können. Die Metalloide sind doch vor Allem wichtig, und ich möchte kein Wort von dem, was ich darüber sagte, ungesagt lassen.

Der Brief schliesst mit den Worten: »Ich erwarte Dich also, sobald die Ferien beginnen.«

Wöhler rüstet bereits für München. Aber ernstliches Unwohlsein nöthigt ihn, vorher noch auf kurze Zeit nach Wiesbaden zu gehen. Noch von Wiesbaden aus sucht er den Freund zu bestimmen, mit ihm

in dem schönen Taunusbade zusammenzutreffen. Aber Liebig, der schon früher Wiesbaden ohne besonderen Erfolg besucht hat, kann sich nicht entschliessen, der Aufforderung Folge zu leisten. Am 3. April 1873 schreibt er an Wöhler, vielleicht in Todesahnung schon befangen; es ist der letzte Brief an seinen Freund:

München, 3. April 1873.

Ich habe Dir gestern schon schreiben wollen, aber ich hatte eine schlechte Nacht, ohne allen Schlaf, und lag müde und abgespannt den ganzen Tag auf dem Sofa; ich dachte an Dich, Deinen guten Schlaf, Deinen guten Appetit, die normale Beschaffenheit aller Functionen bei Dir. Ob man wohl im Alter an Schlaflosigkeit ohne eigentliche Krankheit zu Grunde geht? Es ist das vegetative Leben, der Ersatz in der Nacht, der, wenn er fehlt, die Lampe allmählich zum Verlöschen bringt.

Ich war in Wiesbaden keinen Tag recht wohl und fürchte mich vor dem Aufenthalt in der Niederung, auch sagt mir sonst Manches dort nicht zu. Nach Hanau zu Deinem Schwager, dazu hätte ich nicht übel Lust. Wir könnten nachher noch einige Tage in den bayerischen Bergen zubringen.

Am 18. April erhielt Wöhler in Hanau die Kunde von Liebig's Tod.

Derjenige, welcher es versucht, das Lebensbild eines hervorragenden Mannes zu zeichnen, hat sich eine keineswegs leichte Aufgabe gestellt. Nicht allzuschwer wird es ihm gelingen, hinreichendes Material zu sammeln, um die Erziehung, Entwicklung, die Erlebnisse desselben zur Anschauung zu bringen; auch die Leistungen, zumal wenn sie auf dem Gebiete der Wissenschaft liegen, lassen sich im Einzelnen sowohl wie in ihrer Gesamtheit mit hinreichender Sicherheit verfolgen und beurtheilen, um sie weiteren Kreisen verständlich zu machen. Ungleich grösser sind die Hindernisse, welche sich einer getreuen Schilderung des Charakters entgegenstellen. Wie schwer ist es, in die verborgensten Falten des Menschenherzens hineinzuschauen! Indess wie oft wird auch die Auffassung eines Charakters durch mannichfache Einflüsse getrübt, deren sich der Beurtheilende, wie sehr er dagegen ankämpfte, nicht immer zu erwehren vermag!

Inmitten solcher Unsicherheit wird dem nach Wahrheit Suchenden ein reicher Briefwechsel mit intimen Freunden, zumal wenn er sich über eine geraume Zeit erstreckt, stets ein willkommener Führer sein, dem er sich mit Zuversicht anvertrauen darf.

Ein solcher Führer ist dem Verfasser dieser Skizze der langjährige briefliche Verkehr zwischen Wöhler und Liebig gewesen;

auch hat er kein Bedenken getragen, reichlich Bruchstücke der zwischen den Freunden gepflogenen Correspondenz diesen Gedächtnissblättern einzu-
fügen. Die bisher mitgetheilten Briefe betreffen indessen, mit wenigen
Ausnahmen, kaum mehr als die gemeinsamen wissenschaftlichen Ar-
beiten der beiden Gelehrten oder geben wohl auch von einzelnen Er-
lebnissen derselben nähere Kunde. Allein dieser Briefwechsel ist weit
davon entfernt, ausschliesslich wissenschaftlichem Meinungs-
austausche zu dienen oder an Thatsächliches anzuknüpfen, er enthüllt uns gleich-
zeitig den hochherzigen Sinn dieser Männer, die uneigennützig Freundschaft,
die opferwillige Menschenliebe, welche sie beseelte. Niemand
wird diese vergilbten Blätter aus der Hand legen, ohne von aufrichtiger
Bewunderung für die Freunde erfüllt zu sein. Ihre Correspondenz umfasst
einen Zeitraum von mehr als fünfzig Jahren, die zwischen ihnen gewech-
selten Briefe zählen nach vielen Hunderten, aber in diesen Hunderten von
Briefen findet sich kaum ein Wort, das sie wünschen könnten, nicht
geschrieben zu haben. Und wie eigenartig tritt uns das Wesen dieser
beiden Männer, die in Naturanlage, Bildungsgang, Auffassungs- und Aus-
drucksweise nicht verschiedener gedacht werden können, aus diesem
Briefwechsel entgegen!

Liebig, feurig und ungestüm, einen neuen Gedanken mit En-
thusiasmus ergreifend, daher aber auch wohl der Phantasie mehr als
erwünscht die Zügel schiessen lassend, die gewonnene Ueberzeugung
hartnäckig vertheidigend, aber der Erkenntniss des Irrthums keines-
wegs verschlossen, ja für den Nachweis desselben aufrichtig dankbar,
— Wöhler kühl und bedachtsam, an eine neue Aufgabe mit nüchterner
Ueberlegung herantretend und daher gegen jede übereilte Schluss-
folgerung fast sichergestellt und erst nach sorgfältigster Prüfung,
welche Irrthümer geradezu auszuschliessen scheint, eine Ansicht zum
Ausdrucke bringend, — aber beide so eigenartig den Weg der
Forschung wandelnde Männer von derselben unentwegten Wahrheits-
liebe beseelt! Liebig reizbar und leichtverletzt, alsdann aufbrausend,
seiner Bewegung kaum Herr und derselben nicht selten in herben
Worten Luft machend, daher auch oft in lange und heftige Fehde
verwickelt, — Wöhler leidenschaftslos, selbst übelwollender Heraus-
forderung gegenüber unerschütterlichen Gleichmuth bewahrend, den
bittersten Gegner durch die Gemessenheit seiner Sprache entwaffnend,
ein abgesagter Feind von Zank und Hader und daher auch eines Frie-
densschlusses kaum bedürftig, — aber beide Männer von demselben un-
beirrten Gerechtigkeitssinne durchdrungen! Kann es uns wundern, dass
zwischen zwei so verschieden gearteten, aber so wunderbar sich er-
gänzenden Naturen eine Freundschaft reifen musste, welche beide zu
den besten Gewinnsten ihres Lebens zählen durften?

Welchen Schatz Liebig in der Freundschaft seines Arbeitsgenossen besitzt, erhellt am besten aus den Vorstellungen, welche Wöhler nicht müde wird, dem ungestümen Freunde zu machen. Welcher gerade Sinn und welche gesunde Philosophie spricht sich z. B. in dem Briefe aus, den er im Anfange des unliebsamen Streites zwischen Mitscherlich und Liebig an letzteren richtet:

Cassel, 3. März 1834.

Ich erhalte soeben einen Brief von Poggendorff, worin er mich auf das dringendste ersucht, ihn in seiner Bitte an Dich, Deine fulminante Note gegen Mitscherlich ungedruckt zu lassen, zu unterstützen. Er hat mir nur im Allgemeinen den Inhalt davon angegeben; aber ich habe mich bekreuzigt vor diesem Scandal, den Du da angefangen hast oder anfangen willst. Du magst vollkommen Recht, magst in persönlicher Hinsicht Ursache haben, magst dadurch der Wissenschaft einigen Dienst leisten, aber dennoch, lieber Freund, handelst Du nicht Deiner würdig, ziehst Dich von Deinem hohen wissenschaftlichen Standpunkt, auf dem Dich die Nachwelt erblicken wird, in eine gemeine Sphäre herab, worin Du Dir den Glanz Deiner Verdienste beschmutzest. Ich hoffe, Du wirst nicht denken, dass ich Dir Complimente machen wolle. Und sei überzeugt, Mitscherlich wirst Du durch Deine Angriffe in den Augen der Welt wenig oder gar nicht schaden. Er hat einen zu grossen Vorsprung, ein zu grosses Talent, um Alles das, wenn es ihn auch wirklich getroffen hat, wieder ganz sauber wegzukehren. Du stehst ohnedies in Deutschland wie in Frankreich im Rufe eines Streitliebenden. Die ungünstige Meinung wird also auf Dich zurückfallen. Die wirklichen Verdienste, die Du Mitscherlich zugestehen musst, bleiben ihm, sie werden ihn immer in der allgemeinen wissenschaftlichen Welt oben schwimmend erhalten. Versetze Dich doch als unparteiischer Beurtheiler in das Jahr 1890 und denke Dir, dass Mitscherlich zu all' den Angriffen stillgeschwiegen und durch glückliche Entdeckungen seinen Namen noch mehr befestigt habe: Was würdest Du von Mitscherlich, was von Dir sagen, wenn Du, also 1890, die Journale von 1834 und diese Streitigkeiten lesen würdest? — Was kommt dabei heraus! Nichts, — gar Nichts, als dass Du Mitscherlich etwas ärgerst, dass Du das Publicum amüsirst, und dass Du selbst Dir das Leben vergällst und Deine Gesundheit ruinirst. Also, lieber Freund, ich bitte Dich, höre auf meinen Rath, lass ab von diesem unheilbringenden Beginnen. Glaube mir, Deine Angriffe und Streitigkeiten werden Dir nur als die Ausbrüche eines kleinlichen Sinnes ausgelegt.

Lebe wohl und sei mir nicht böse über meine Aufrichtigkeit.

Wir sind noch nicht bei dem Jahre 1890 angelangt, aber schon heute wird sich kaum Einer finden, der nicht Wöhler in jeder Beziehung Recht geben müsste. Rathschläge, wie die im vorstehenden Briefe enthaltenen, ertheilt Wöhler seinem Freunde jedesmal, wenn sich dieser in einen neuen Streit einlassen will. Liebig hat sie keineswegs immer befolgt, oft aber haben sie doch gute Früchte getragen. Hören wir noch, was er ihm schreibt, als ein *casus belli* mit Marchand droht:

Göttingen, 9. März 1843.

Mit Marchand oder sonst Jemand wieder Krieg zu führen, es bringt keinen Segen, der Wissenschaft nur wenig Nutzen. Du consumirst Dich dabei, ärgerst Dich, ruinirst Deine Leber und Deine Nerven zuletzt durch Morrison'sche Pillen. Versetze Dich in das Jahr 1900, wo wir wieder zu Kohlensäure, Ammoniak und Wasser aufgelöst sind und unsere Knochenerde vielleicht wieder Bestandtheil der Knochen von einem Hund, der unser Grab verunreinigt, — wen kümmert es dann, ob wir in Frieden oder in Aerger gelebt haben, wer weiss dann von Deinen wissenschaftlichen Streitigkeiten, von der Aufopferung Deiner Gesundheit und Ruhe für die Wissenschaft? — Niemand, — aber Deine guten Ideen, die neuen Thatsachen, die Du entdeckt hast, sie werden, gesäubert von all' dem, was nicht zur Sache gehört, noch in den spätesten Zeiten bekannt und anerkannt sein. Doch wie komme ich dazu, dem Löwen zu rathen, Zucker zu fressen!

Eine Quelle fortwährender Sorge, man könnte sagen, wahren Herzenskummers, ist für Wöhler die zunehmende Entfremdung zwischen Liebig und Berzelius, welche nachgerade in einem förmlichen Bruche gipfelt. Vergeblich bietet er seine ganze Beredtsamkeit auf, diese Gegensätze auszugleichen. Jede Zeile, welche er in dieser leidigen Angelegenheit schreibt, bekundet den klar denkenden Kopf, das warmfühlende Herz des Mannes.

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Göttingen, 30. Mai 1837.

Ich habe bis jetzt vergeblich auf den Schluss unserer Abhandlung gewartet; denn ich wollte sehen, was Du in der Abhandlung über Katalyse gesagt hast, und mich gegen derartige Aeusserungen wie die in Deinem Geiger S. 84 durchaus verwahren, für den Fall sie in unserer Abhandlung wiederholt wären. Ich meine, dass diese Art, wie Du hier Deine Meinungsverschiedenheit zu erkennen giebst, einem Mann gegenüber wie Berzelius, der zudem Dein persönlicher Freund ist, durchaus unangemessen ist. Nimm

es mir nicht übel, dass ich es Dir geradeheraus sage und dadurch fast in denselben Fehler ver falle, den ich Dir vorwerfe. Niemand wird verlangen, dass man in Allem der Meinung eines Anderen sei, wenn er auch sonst die grösste Autorität wäre, das versteht sich. Aber so schroff sollte man doch, denke ich, seinen Widerspruch nicht äussern, am allerwenigsten gegen einen Mann, der so viel zur Entwicklung der Wissenschaft beigetragen hat, und dessen Arbeiten das Fundament gelegt haben zu dem Weiterbau, mit dem die jetzige jüngere Generation beschäftigt ist. — einem solchen Mann geradezu sagen, dass er jetzt für die Entwicklung der Wissenschaft nachtheilig wirke, wird demjenigen, der es sagt, weder als Höflichkeit noch als eine Art, die Wissenschaft zu fördern, ausgelegt. Zudem bin ich überzeugt, dass, wenn Du noch einmal im Jahresbericht Berzelius' Aufsatz über Katalyse aufmerksam durchliesest, Du finden wirst, dass er damit nicht mehr meint und will als wir auch, dass er nur eine Bezeichnung für eine Gruppe von Erscheinungen geben wollte, die uns bis jetzt unerklärlich sind, und dass er so wenig wie wir an eine neue besondere Kraft glaubt. Ich halte es gerade wieder für ein Verdienst von ihm, dass er diese ganzen Geschichten unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu bringen und dadurch um so mehr die Aufmerksamkeit, die Begierde ihre wahre Natur zu erforschen, zu erregen gesucht hat. Nach meiner Ansicht hat er dadurch also keineswegs »den weiteren Forschungen eine Grenze gesetzt«, wie Du ihm vorwirfst.

Das, was er mit Katalyse bezeichnet, jetzt in hypothetischer Voraussetzung wie die gewöhnlichen Zersetzungserscheinungen durch wechselweise Zersetzungen erklären zu wollen, wäre meines Erachtens vollkommen so voreilig als wie die Annahme einer neuen Kraft. Ich will damit sagen, dass ich für meine Person an keines von beiden glaube, sondern der Meinung bin, dass man, ehe man sich positiv für das Eine oder das Andere aussprechen kann, vor Allem mit Thatsachen, mit den Resultaten genauer Untersuchungen auftreten muss. In allen Fällen kann dies ja ganz in Frieden und in einer solchen Weise geschehen, die angewendet zu werden pflegt, wenn zwei gute Freunde mit einander reden und einander berichtigen wollen.

Bei der gereizten Stimmung, in welcher sich Liebig befindet, giebt zumal Berzelius' Jahresbericht, welcher noch immer von Wöhler veröffentlicht wird, Veranlassung zu unerfreulichen Erörterungen, indem Letzterer mit Mässigung aber männlicher Entschiedenheit an seiner Ansicht festhält.

So schreibt

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Göttingen, den 31. Juli 1842.

Worüber ich nun eigentlich heute zu schreiben hätte ist etwas Unangenehmes, es betrifft die in den Jahresberichten vorkommenden Urtheile und Bemerkungen von Berzelius über Dich, Deine Arbeiten, Deine Ideen. Ich muss voraussetzen, dass die Jahresberichte schon längst nicht mehr von mir sondern von Wiggers übersetzt werden; dass ich nur, weil letzterer noch nicht sicher das Schwedische versteht, die Correctur derselben besorge, und dass ich den ganzen Jahresbericht schon längst zu allen Teufeln hätte fahren lassen, behielt ich ihn nicht aus Rücksicht für Berzelius in der Hand, der einen Werth darauf legt, dass die Herausgabe im Deutschen von mir besorgt werde. In Deinem zur bösen Stunde geschriebenen Brief von neulich machst Du mir auch den Vorwurf, dass ich von Berzelius gegen Dich ausgesprochene ungünstige Aeusserungen in dem Jahresbericht stehen gelassen habe. Ich hätte nie gedacht, dass Du mir darum einen Vorwurf machen würdest, Du könntest ja ebenso gut dem Setzer, dem Drucker deshalb einen Vorwurf machen. Auch glaubte ich, dass Du ein solches Verfahren von mir, zu Deinen Gunsten ausgeübt, durchaus verschmähen, dass Du es, wüsstest Du es im Voraus, dass ich es thun wollte, durchaus nicht zugeben würdest. Ausserdem muss ich Dir sagen, dass ich mehr als einmal solche Stellen durch wesentliche Aenderungen des Ausdrucks bedeutend gemildert habe, nicht allein bei Dir, sondern auch bei Andern, in allen Fällen, wo es mir schien, dass Berzelius ohne Grund seinen Tadel in eine zu verletzende Form eingekleidet habe. Alles dies ist mir höchst fatal, und ich fühle es, dass ich bei dem Verhältniss, in dem ich einerseits zu Dir, andererseits zu Berzelius stehe, in eine *fausse position* gerathe. Wäre etwas damit geändert und wüsste man nicht, dass Wiggers mein Assistent ist, so würde ich schon längst seinen Namen als Uebersetzer auf den Titel gesetzt haben. Jedenfalls werde ich von nun an meinen Namen auf dem Titel ganz weglassen.

Einige Jahre später kommt er noch einmal auf das Verhältniss zwischen Liebig und Berzelius, welches ihm eine brennende Wunde ist, zurück.

Das Datum des Briefes ist

Göttingen, 8. Mai 1844.

Es ist mir höchst schmerzlich zu sehen, dass zwischen Dir und Berzelius das alte, freundschaftliche Verhältniss, dass jede Annäherung zwischen Euch, jede Versöhnung unmöglich geworden

ist. Ich habe das Meinige gethan, dass es nicht so weit kommen möge, ich weiss nun Nichts weiter zu thun. Ich verdenke es Dir nicht, wenn Du Dich vertheidigst, wo Dir Unrecht geschieht, ich finde es natürlich, und Berzelius selbst kann es nicht anders finden. Aber es ist sehr betrübt, dass es so weit kommen musste, dass dies Alles vor das Publicum kommt. Ich könnte genau den Entwicklungsgang dieses ganzen fatalen Verhältnisses angeben, er ist leicht zu verfolgen. Jeder von Euch hat seinen Antheil Schuld, doch ich will in keine Einzelheiten gehen. Ich bitte Dich nur, meine Stellung zwischen Euch nicht zu verkennen, nicht zu verlangen, dass ich Partei gegen nehmen soll. Wenn Ihr Euch wie Todfeinde hasst und bekämpft, so werde ich doch Jeden von Euch nach wie vor achten und lieben, es wird Euer Zwiespalt meine Anhänglichkeit an Euch um Nichts vermindern, er ist für mich von nun an nicht da.

Man liest indessen zwischen den Zeilen durch, dass auch Wöhler nicht mehr unverrückt auf dem alten Berzelius'schen Standpunkt steht. Neue Auffassungen, aus neuen Untersuchungen entsprossen, sind inzwischen aufgetaucht, und der im Sinne dieser Auffassungen Arbeitende kommt nicht selten mit den Dogmen des schwedischen Forschers in arge Conflict. Um aber den beiden Freunden gegenüber seine Unbefangenheit, um zu Jedem die alten Beziehungen zu wahren, musste Wöhler geflissentlich davon Abstand nehmen, in die zwischen Liebig und Berzelius schwebenden Differenzen persönlich einzutreten. Und wenn wir ihn unter den gegebenen Verhältnissen bei der Herausgabe des Jahresberichtes und des Lehrbuchs von Berzelius bis zu dessen Tode, wenn auch in letzter Zeit nicht mehr unter Nennung seines Namens, mitwirken sehen, so müssen wir in der mit jedem Jahre drückender werdenden Erfüllung eines einmal gegebenen Versprechens einen schönen Beweis von Wöhler's pietätvollen Gesinnungen erblicken. Berzelius hat nie geahnt, wie schwer Wöhler diese Erfüllung geworden ist, so dass er ihm in der That noch kurz vor seinem am 7. August 1848 erfolgten Tode die Fortsetzung des Lehrbuchs dringend empfohlen hat. Er schreibt ihm unter dem 16. Mai 1847:

»Im Falle ich die begonnene Ausgabe des Lehrbuchs nicht mehr beenden könnte, empfehle ich Dir die Fortsetzung, so dringend wie nur ein Vater sein Kind empfehlen kann.«

Diesem Wunsche des väterlichen Freundes hat Wöhler allerdings nicht zu entsprechen vermocht. So lange Berzelius lebte, konnte er, was immer seine eigenen Auffassungen waren, die Ansichten des berühmten schwedischen Forschers einem deutschen Leserkreise zugänglich machen. Bei der selbständigen Fortsetzung des Lehrbuches nach dem Tode

des Verfassers würde er entweder mit dem Geiste des Werkes oder mit sich selber in Widerspruch gerathen sein. So ist denn, wie schwer es für Wöhler war, die fünfte Auflage des Berzelius'schen Lehrbuches unvollendet geblieben.

Aber es sind keineswegs ausschliesslich wissenschaftliche Angelegenheiten, welche Gegenstand von Wöhler's Rathschlägen sind. Häufig genug greifen sie mitten in's Leben hinein und bekunden dann gewiss jedesmal die gesunde Lebensphilosophie unseres Freundes. Der Rath, den er Liebig am Schlusse des Semesters giebt, ist hoffentlich auf einen guten Boden gefallen:

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Cassel, 23. Juni 1833.

Dein Unwohlsein und Dein grauer Humor gehen uns, Buff und mir, sehr zu Herzen. Wir freuen uns aber über Deinen guten Entschluss, in's Bad zu gehen. Ich erwarte davon eine gute Wirkung, vorausgesetzt, dass Du einigermaassen das Talent hast, während dieser Zeit den Professor der Chemie und die ganze Chemie sammt der ganzen philosophischen Facultät in Giessen zu vergessen, den ganzen Tag mit Nichtigkeiten hinzubringen, amüsante Romane zu lesen, für hübsche Gesichter und Gestalten Sinn zu haben und nur auf Pflege Deines Körpers zu denken.

schliesslich bekommt Liebig auch eine Strafpredigt zu hören:

Die hypochondrischen Stimmungen entspringen nur aus krankhaften körperlichen Vorgängen. Zu den ersteren gehört auch Dein Misstrauen gegen Magnus, der aus den Wolken gefallen sein wird, wenn er hört, wie Du seine Schreibnachlässigkeit so übel auslegst. Glaube mir auf mein Wort, Magnus ist der vorzüglichste Charakter, das beste Herz, der unveränderlichste Freund, den es geben kann — — —.

Wie froh bin ich, Buff hier zu haben, und wie freut es mich, dass er mit seiner Stellung zufrieden ist; auch ist er mit Leib und Seele seinen Obliegenheiten ergeben. Er sitzt auf meinem Sopha, studirt Krystallographie und lässt grüssen.

Das behagliche Bild, welches Wöhler am Schlusse des Briefes von seinem Zusammenleben mit dem erst vor kurzer Zeit nach Cassel versetzten Freunde giebt, ist nicht geeignet, den Vorwurf, den er Liebig ob seines Misstrauens gegen Magnus macht, abzuschwächen.

Die mitgetheilten Briefe zeigen uns Wöhler, wie er aus eigener Initiative dem Freunde als treuer Berather zur Seite tritt, weit

öfter noch aber finden wir Liebig des Rathes bedürftig und alsdann in allen zweifelhaften Fällen die gediegene Ansicht des bewährten Freundes erbittend. Wie oft, wenn er in einer Experimental-Arbeit auf Schwierigkeiten stösst, schreibt er ihm: »Stecke doch einmal Deine Spürnase da hinein.« Er unternimmt, er veröffentlicht kaum etwas, ohne Wöhler's Rath vorher eingeholt zu haben. Mit Interesse lesen wir einige Briefe aus den vierziger Jahren:

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 1. Juni 1840.

Ich erhalte soeben Deinen Brief vom 19. Mai und darin ein Stück von Deiner Meinung über den Aufsatz *). Es ist mir von grosser Wichtigkeit sie ganz zu wissen, da mich eine Menge Gründe veranlassen, einige Tausend Exemplare davon als besondere Broschüre in die Welt zu schicken; viele Personen wünschen es, ich bitte Dich also dringend, Dich im ersten freien Augenblick hinzusetzen und mir eine vollständige Kritik zu senden; erwäge aber, dass ich als Autor Parthei bin, nämlich für die Chemie, und dass mir deshalb Manches zu gut gehalten werden muss, was ich Anderen gegenüber zu sagen mich veranlasst sah. Hätte ich es mit Dir und zwei oder drei Anderen zu thun gehabt, so wäre Vieles überflüssig gewesen; allein mein Zweck ist, auf das grosse Publicum und auf die Regierungen zu wirken. Der Himmel gebe seinen Segen dazu und emancipire uns. Die Chemie stand bisher den anderen Fächern gegenüber in einer sonderbaren Lage, wir werden gewissermaassen als Eindringlinge betrachtet; allein dies soll sich ändern, sie soll neben oder über den anderen stehen.

L.

Derselbe an Denselben:

Giessen, 20. März 1841.

Dein Brief war eine grosse Erquickung für mich. Wenn Du erwägst, welchen grossen Einfluss Du auf alle meine Arbeiten und auf meinen Ideengang hast, einen Einfluss, dessen Du Dir freilich nicht bewusst werden kannst, dass ein blosses Fragezeichen von Dir für mich ein Gegenstand des Nachdenkens wird und Du am Ende der Einzige bist, den ich um Rath frage, so kannst Du Dir denken, wie angenehm es mir war, dass Du nach Deinen Erfahrungen aus früheren Studien nichts gefunden hast, was man den Schlüssen, zu denen ich gekommen bin, direct entgegensetzen könnte. Wenn Dein Verstand mir nicht sagt, ich sei

*) Der Zustand der Chemie in Preussen.

auf unrichtigem Wege, — und darüber wollte ich eigentlich Deine Meinung hören, — so muss mich dies zum Fortfahren er-muthigen. Ich habe einen ganzen Tag damit zugebracht, Dir meine Ansichten über Ernährung und Respiration zu entwickeln und werde sie Dir bald schicken. Du wirst bemerken, dass sie Allem entgegen sind, was man bis jetzt annimmt, und was ich früher angenommen habe; aber ich bin von ihrer Wahrheit durchdrungen und glaube, dass in ihnen die Grundlage der Physiologie und Pathologie liegt. Ich bin aber, aufrichtig gestanden, so furchtsam, damit hervorzutreten, dass ich die Idee, sie in einem kleinen Buche herauszugeben, von Deiner und Wagner's Ansicht abhängig machen will. Was spricht dagegen? Das möchte ich wissen; was dafür, brauche ich nicht zu erfahren. — Ich arbeite eben den Artikel Blut (für das Wörterbuch) und kann die Qual und den Ekel nicht beschreiben, den mir all' das Gematsch, das man damit gemacht hat, einflösst. L.

Und wie sich die aufrichtige Freundschaft der beiden Forscher in der Bereitwilligkeit des Rathetheilens und des Rathannehmens aus dem Briefwechsel erkennen lässt, so zeigt uns derselbe auch die Uneigennützigkeit dieser Freundschaft, insofern Jeder die höchste Befriedigung empfindet, wenn sich Gelegenheit bietet, den Ruhm des Anderen zu erhöhen. Wenn der Eine eine schöne Beobachtung gemacht hat, so ergeht, — wie wir bereits mehrfach gesehen haben, — alsbald die Anfrage an den Anderen, ob nicht die beobachteten Erscheinungen Gegenstand einer gemeinsamen Arbeit werden sollen. Oft genug auch trifft es sich, dass der Eine eine Arbeit fertig macht, und dass der Andere, der nichts davon weiss, nun zu seinem Staunen vernimmt, dass ihm die Hälfte der Ehre von dem Freunde octroyirt worden ist. Am 15. Juli 1843 schreibt

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

Giessen, 15. Juli 1843.

Du hast mich in der Zwischenzeit wieder einige neue Entdeckungen mit der Opiansäure machen lassen und mich damit sehr beschämt. Erst seit acht Tagen ist Geiger und meine Agriculturchemie fertig, und ich kann wieder an eigne Arbeit denken. Einige Versuche über Harnsäure sind vielleicht nicht unwürdig Deinen Namen zu tragen. Das Räthsel erscheint mir durch das Verhalten der Harnsäure zum alkalisch reagirenden phosphorsauren Natron gelöst zu sein. Dieses Salz löst mit merkwürdiger Leichtigkeit in der Wärme Harnsäure auf, nimmt sogleich eine saure Reaction an und lässt beim Ueberschuss harnsaures Natron beim Erkalten fallen.

Wöhler kann nicht alsbald zu einem Entschlusse kommen. Seine Antwort erfolgt erst vierzehn Tage später:

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Göttingen, 4. August 1843.

Deine Entdeckung ist sehr merkwürdig, und noch merkwürdiger werden die Folgerungen sein, die Du daraus ziehen wirst. Du bist sehr grossmüthig, mich an all' dem theilnehmen zu lassen, aber ich bin so undankbar, noch etwas zweifelhaft zu sein, ob ich die Ehre, die Du mir anbietest, annehmen soll. Handelte es sich um eine Arbeit, die hauptsächlich sich auf That-sachen gründet, so wäre ich keinen Augenblick im Zweifel. Aber eine Arbeit, deren Hauptinhalt und Werth auf Raisonement beruht, wozu am Ende doch nur Einer die Ideen geben kann, scheint sich nicht recht zu einer gemeinschaftlichen Publication zu eignen. Jedermann wird wissen, dass die Thatsache, von der das Ganze ausgeht, von Dir aufgefunden worden ist, noch mehr wird Jedermann überzeugt sein, dass die Ideen und physiologischen Folgerungen, die sich daran knüpfen, Dir angehören. Man wird also fragen, wozu die Compagnie? Jedenfalls gieb mir eine Richtung an, in der ich von meiner Seite die Sache verfolgen kann.

In ähnlicher Weise hat Wöhler gegen die Mitvaterschaft des Carbothialdins zu protestiren:

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Göttingen, 9. Januar 1847.

Ich kann unmöglich darin einwilligen, dass Deine Untersuchung über die Schwefelkohlenstoff-Base unter unserm gemeinschaftlichen Namen publicirt werde, dass ich durch blosse Hinzufügung meines Namens zu dem Deinigen an einer Ehre theilnehme, die ich durchaus nicht verdient habe. Was sollten auch die Leute, die bei mir arbeiten, und meine Assistenten davon denken, wenn sie eine solche Arbeit gedruckt sähen, von der sie wissen, dass ich so absolut unbetheiligt dabei war, dass ich den Körper, von dem die Rede ist, nicht einmal gesehen habe. Mit dem Thialdin habe ich mir die unverdiente Ehre gefallen lassen. Es war einerseits eine Art Compensation für die Allophansäure und die Trigen-säure; die Gemeinschaftlichkeit war hier ganz natürlich, weil der Gegenstand als eine Fortsetzung unserer früheren Arbeiten über die Cyansäure zu betrachten war. Andererseits habe ich das Thialdin doch wenigstens selbst dargestellt und analysirt, auch das Selenaldin hinzugefügt. Aber von dieser Schwefelkohlenstoff-

base weiss ich ja gar Nichts, und die Entdeckung gebührt Dir um so mehr ganz allein, als Du ganz unabhängig von meinen Versuchen auf diese Idee gekommen bist. Ich werde Dir dafür nächstens, sobald ich um einige Schritte weiter gekommen bin, eine neue gemeinschaftliche Arbeit vorschlagen, und hoffe, dass Du dann nicht unedle Rache nehmen wirst.

Dass die Freunde, welche einander mit den schönsten Entdeckungen beschenken, sich gelegentlich auch des leiblichen Menschen erinnern, braucht kaum besonders erwähnt zu werden. Die Erörterung wissenschaftlicher Aufgaben, die Mittheilung chemischer Entdeckungen schliesst nicht aus, dass auch praktische Fragen der Verpflegung mit in den Kreis der Betrachtung gezogen werden. Gewöhnlich finden wir diese häuslichen Angelegenheiten in einer Nachschrift behandelt; oft genug aber drängen sie sich ohne irgend welche Vermittelung in die wissenschaftliche Correspondenz hinein, und muss dann zufällig gerade auch noch eine interessante Tagesneuigkeit mitgetheilt werden, so entsteht mitunter eine *olla potrida*, die nicht mannichfaltiger gedacht werden kann.

So schreibt Wöhler im Mai 1851:

»Magnus ist Familienvater geworden; Plantamour hat ein Stickstoffquecksilber dargestellt, das wie Jodstickstoff explodirt; die Würste bekommst Du direct von der Postmeisterin in Elze. Ich schicke Dir übermorgen eine kleine Abhandlung von Völkel über das rothe krystallisirte Schwefelwasserstoffcyan, es ist das geschwefelte Oxamid; das Apfelsinenöl enthält keinen Sauerstoff. — —«

Wir wissen nicht, ob die Würste der Frau Postmeisterin richtig angelangt sind; aber so viel steht fest, zwischen Göttingen und Giessen, und später zwischen Göttingen und München ist fast immer etwas unterwegs, was nicht mit der Briefpost geschickt werden kann. Im October 1847 schreibt Liebig von Giessen aus an Wöhler:

»Als Curiosität geht diese Woche eine Kiste mit Wein an Dich ab; es ist 1811er aus der Verlassenschaft von Balser, der ihn selbst kaufte. Ich wünsche, dass diese Seltenheit Dir schmecken möge.

Setze doch auf jede Bouteille $3\frac{1}{2}$ g. neutrales, weinsaures Kali zu, lasse die Flaschen etwa vier Tage liegen und fülle dann den Wein vom Weinstein ab.«

Man sieht, der edle Rebensaft aus dem berühmten Weinjahre 1811, den Liebig aus dem Balser'schen Keller erworben hat, ist etwas sauer geworden, und dieser Umstand hat ihm Veranlassung gegeben, die

vortreffliche Weinentsäuerungsmethode vorzuschlagen, welche eine so weite Verbreitung gefunden hat.

Von München schickt Liebig allerdings keinen Wein mehr; desto öfter aber findet ein Fass Bockbier seinen Weg nach Göttingen, wo es von Wöhler und zumal auch von dessen älteren und jüngeren Amtsgenossen stets mit unzweifelhafter Genugthuung entgegengenommen wird. Der Bock geht in dem Wöhler'schen Keller nicht mehr aus.

»Tausend Dank für den Bock«, schreibt Wöhler bei Gelegenheit einer solchen Sendung, »das ist ja ein wahrer Nectar, und selbst meine Frauensleute sind ganz versessen darauf.«

Beide Freunde sind leidenschaftliche Raucher, zumal Wöhler, der einmal einem nichtrauchenden Collegen die tröstliche Bemerkung machte: »Man habe Beispiele, dass auch Nichtraucher erträgliche Chemiker geworden seien; der Fall komme aber doch selten vor«. Dass ein Rauchliebhaber wie unser Freund stets mit den besten Cigarren versehen war, versteht sich von selbst. Er unterhält directe Beziehungen mit den ersten Häusern in der Havanna. Aber wenn eine solche Kiste mit dem edelsten Gewächs in Göttingen angelangt ist, so wandert gewiss alsbald die Hälfte des Inhalts nach Giessen oder München. Im Liebig'schen Hause sind solche Sendungen stets willkommen, denn die Whistabende consumiren eine unglaubliche Anzahl von Cigarren. Dank der Fürsorge Wöhler's und anderer Freunde ist aber stets ein ausreichender Vorrath vorhanden. Nach Liebig's schwerer Krankheit im Sommer 1870 schreibt der Genesende an Wöhler:

»Ich hatte Dir testamentarisch alle meine guten Cigarren vermacht, und ich hoffe, dass Du nicht verdriesslich sein wirst zu hören, dass ich nun die Dir bestimmten beinah' gänzlich verbraucht habe.«

Aber diese zarten Aufmerksamkeiten, diese reizenden Liebesdienste, welche sich wie ein rother Faden durch den Briefwechsel hindurchziehen, sind doch, wie sehr sie das Leben schmücken, immer nur äussere Kundgebungen der innigen Freundschaft der beiden Männer, welche in der vollendeten persönlichen Hochachtung ihre Grundlage, welche in der Gemeinsamkeit der den höchsten Aufgaben der Erforschung der Natur zugewendeten Bestrebungen ihren Schwerpunkt findet.

Die Freundschaft Wöhler's und Liebig's ist für Alle, denen es vergönnt war, ihnen näher zu treten, ein Gegenstand der Bewunderung, ein Vorbild zur Nacheiferung gewesen. Wer in die freudestrahlenden Augen der beiden Forscher blickte, wenn sie vereint waren, wer hätte nicht die Sehnsucht nach einem ähnlichen Freundschaftsbunde empfunden?

Von dem Glücke, welches die Beiden aus ihrer Freundschaft schöpften, giebt der Briefwechsel zahlreiche, oft rührende Beweise.

»Das Vergnügen«, schreibt Liebig, »welches ich habe, wenn ich auf der Adresse eines Briefes an mich Deine Hand erkenne, ist immer neu für mich, denn keiner Deiner Briefe, wie viele ich auch schon empfangen habe, hat mir jemals etwas Anderes als Angenehmes gebracht.«

Noch wollen wir hier der Worte gedenken, in denen Liebig, als sich schon die Schatten des Lebensabends senken, auf der Schwelle des neuen Jahres den Freund begrüsst:

München, 31. December 1871.

Ich kann das Jahr nicht ablaufen lassen, ohne Dir noch ein Zeichen meiner Fortexistenz zu geben und die herzlichsten Wünsche für Dein und der Deinigen Wohl im neuen auszusprechen. Lange werden wir uns Glückwünsche zu neuen Jahren nicht mehr senden können, aber auch wenn wir todt und längst verwest sind, werden die Bande, die uns im Leben vereinigten, uns Beide in der Erinnerung der Menschen stets zusammenhalten als ein nicht häufiges Beispiel von zwei Männern, die treu, ohne Neid und Missgunst in demselben Gebiete rangen und stritten und stets in Freundschaft eng verbunden blieben.

Wenn Einer nach dem vorwaltenden Zuge in Wöhler's Charakter früge, man würde unzweifelhaft antworten müssen: die Freude an der Natur. Sie giebt sich unzweideutig in seiner umfassenden, ihrer Erforschung gewidmeten Lebensarbeit zu erkennen, und wohl durften wir daher diesem Erinnerungsblatt die Worte voranstellen, welche Shakespeare dem Edmund im *King Lear* in den Mund legt, obwohl dieser sie in anderem als dem hier gemeinten Sinne ausspricht.

Die Lust an der Forschung hat sich Wöhler bis in's hohe Alter bewahrt. Bezeichnend sind einige Worte, die er in den sechziger Jahren an Liebig richtet:

»Indem Du Dich nun auf solch' einem philosophisch-speculativen Gebiete bewegst, werden Dir chemische Mittheilungen kleinlich und langweilig vorkommen, wie schon aus Deiner früheren Aeusserung hervorgeht, dass es Dir sehr gleichgültig sei, ob es noch ein Oxyd vom Silicium gäbe oder nicht, ob das Atomgewicht des letzteren 21 oder 14 sei; ich kann aber doch nicht umhin, mich noch kindisch an dergleichen freuend, zu berichten, dass ich nun die Darstellung des Silicium-Calciums, aus dem mit Säuren das schwefelgelbe Oxyd entsteht, in der Gewalt habe; freilich ist dazu krystallisirtes Silicium erforderlich.«

Allein man kann sich, auch ohne den Hintergedanken an die Forschung, der Natur erfreuen. So wird diese Freude denn bei Wöhler auch schon durch ihre einfache Betrachtung wachgerufen. Der Anblick eines schönen Minerals, einer anmuthigen Pflanze, eines blühenden Gartens, einer reizenden Gegend vermag sein bewegliches Herz in lebhafteste Schwingungen zu versetzen. Wöhler's Mineraliensammlung enthält die glänzendsten Erzstufen, die prachtvollsten Krystalldrusen, in seinem Garten wachsen die schönsten Sträucher, blühen die duftigsten Blumen. Wie oft, wenn er an Liebig schreibt, wird er von der grossen Musa »mit den neun riesigen Blättern«, welche neben seinem Schreibtisch steht, gegen die eindringenden Sonnenstrahlen geschützt! Oder es ist die nahe Akazie, welche diesen Dienst verrichtet. Wie wonnig muthet uns der Frühling aus den Worten an, welche Wöhler der Beilegung eines kleinen Disputs innerhalb der Redaction des Handwörterbuchs vorausschickt:

Göttingen, 7. Mai 1841.

Die Akazie vor meinem Fenster ist wieder mit jungem Grün bedeckt und reicht mit ihren Zweigen in meine Stube hinein. Alle Bäume in meinem Garten, in den ich von meinem Schreibtisch aus sehen kann, blühen und duften; auf der Linde sitzt schon seit drei Tagen eine Nachtigall und ist unermüdlich in ihren Liebesliedern. Meine Vorlesungen sind angefangen, und die erste, die unleidliche Einleitungsstunde, ist glücklich vorüber, — was will man mehr? Ich habe gestern von Poggendorff einen Brief erhalten als Antwort auf meinen Versöhnungsversuch. Er will nachgeben und den Artikel Elektrizität Buff überlassen. Es ist nun an Dir, ebenfalls einen Schritt entgegenzukommen.

Wieder und immer wieder in dem Briefwechsel mit Liebig spiegelt sich diese aus der Anschauung der Natur geschöpfte Freude. Am lautesten aber wird sie beim Anblick des Meeres und der Alpen. So schreibt er im Sommer 1854 an Liebig:

»Nach Hause zurückgekehrt spürte ich meine Reiselust noch nicht gestillt; ich fühlte eine besondere Sehnsucht nach dem Meer, packte also von Neuem auf und fuhr nach Bremen, und von da nach der Nordseeinsel Wangerooge, einem Seebad, wo ich, in einer Fischerhütte dicht am Meer wohnend, mich eine Woche lang vom lauen Seewind durchwehen liess und mich an dem grossartigen Anblick des stürmischen Meeres erfreute. Am Strande fand ich den beikommenden Feuerstein mit der darauf gewachsenen sogenannten Seefeder, den das Meer offenbar für Dich ausgeworfen hatte. Die Wurzeln sitzen in der zu weisser Kieselensäure veränderten Feuersteinmasse.

Ich habe eine grössere Menge von dieser Seefeder mitgebracht, um die Aschenbestandtheile zu untersuchen. Beim Trocknen fängt das Zeug an, sehr stark heringsartig zu stinken. Es ist ganz der Geruch des Trimethylamins, was wahrscheinlich von der Fäulniss mikroskopischer Polypen herrührt, die in zahlloser Menge darauf sitzen.«

Wie Jubel aber erklingen seine Worte, wenn in den Briefen die Erinnerung an die hesperischen Gefilde, an Capri auftaucht:

»Auf dem höchsten Gipfel des hintersten blauen Berges stand des Tiberius Palast, in dessen Ruinen ich die prachtvollsten Trauben und Feigen ass, während zwei braune Mädchen, unsere Pferdeführerinnen, nach einem Tambourin die Tarantella tanzten. Die Aussicht von da auf das blaue Meer, auf die Golfe von Neapel und Salerno, auf das Cap Campanella, auf die Inseln Ischia und Procida bis Gaëta und das Vorgebirge, auf dem die Circe sass und durch ihren Gesang den Ulysses verführen wollte, — diese Pracht ist nicht zu beschreiben.«

Und noch im höchsten Alter beschleicht ihn oft die Sehnsucht nach der frohen, freien Natur. »Mir geht es genau wie Dir«, schreibt er an Liebig, »auch ich will nichts mehr sehen, als Berge, Wald und See, keine Städte, keine Collegen, keine Laboratorien.«

Es wäre seltsam, wenn Wöhler's dem Schönen in der Natur mit solcher Vorliebe zugewendeter Sinn nicht auch dem Preise der Schöpfung gehuldigt hätte. Bis in sein höchstes Alter hat unser Freund zu den schwärmerischen Bewunderern von Frauenschönheit gehört, während seines ganzen Lebens ist er sich des veredlenden Einflusses bewusst gewesen, welchen der Verkehr mit holden Frauen auf das harte Gemüth des Mannes ausübt. Indessen war es die Schönheit nicht allein, welche sein Herz gefangen nahm; wenn sich jedoch der Schönheit Anmuth und Liebenswürdigkeit, zumal aber Verständniss für höhere Aufgaben hinzugesellten, so entfaltete sich bei Wöhler leicht aus der flüchtigen Bewunderung ein Verhältniss dauernder Freundschaft, und wohl hat alsdann ein solches Freundschaftsverhältniss in jahrelangem Briefwechsel beglückenden Ausdruck gefunden. Solchen Briefwechsel pflog er mit Frau Laura, der Gattin des ihm nahe befreundeten Professors Joy in New-York. Dem auf Borneo als Mineral vorkommenden Rutheniumsulfid [vgl. ¹⁵³)] hat Wöhler bekanntlich den Namen Laurit gegeben. In einem Briefe an Liebig behauptet er zwar, das Mineral sei nach einer berühmten malayischen Prinzessin so benannt worden; wir glauben uns aber nicht zu täuschen, wenn wir annehmen, dass Frau Laura Joy das neue Mineral aus der Taufe gehoben hat.

Ein herrlicher Zug in dem Charakter des Mannes, welcher ihn Allen, die sich des persönlichen Umgangs oder des schriftlichen Verkehrs mit ihm erfreuten, so werth machte, war seine ungeschminkte Bescheidenheit. Wie lebenswürdig kommt sie in den Briefen an Liebig zum Ausdruck!

Mit welcher Entschiedenheit er sich gegen, seiner Meinung nach, unverdiente Ehre auflehnte, haben wir bereits gesehen. Aber auch seine äussere Stellung will er nur dem eigenen Verdienste danken. Im Jahre 1840 hat Liebig unter ganz ausnahmlichen Bedingungen einen Ruf nach Wien erhalten. Zu dem Entschlusse gelangt, ihn abzulehnen, wünscht er den Freund in dieser mit grossartigen Mitteln ausgestatteten Stellung zu sehen und dringt in ihn, dass er ihm gestatten möge, ihn vorzuschlagen.

Hören wir, was Wöhler auf sein Drängen antwortet:

»Ich danke Dir für Dein Anerbieten, statt Deiner mich für Wien vorzuschlagen. Bist Du wirklich entschieden, für Deine Person abzulehnen, so lasse mich aus dem Spiel. Ich bin in Wien gewesen, die Leute haben mich beguckt, sie wissen ungefähr, was ich geleistet habe, — wenn sie also im Mindesten mich für werth halten, Dich zu ersetzen, so mögen sie auch selbst auf die Idee kommen.«

Wie ganz und gar diese *anima candidissima* auch selbst dem Scheine einer Selbstverherrlichung abhold ist, zeigt eine eigenthümliche Reclamation, die er zu Anfang 1850 an Liebig richtet:

»Wiederholt habe ich mich darüber beklagt, dass Strecker*) unter meine unbedeutenden Notizen meinen ganzen Namen ausgedruckt setzen lässt, statt wie im Manuscript nur mit einem W. darunter, ganz so, wie wenn es Absicht wäre, den Leuten recht augenfällig zu zeigen, welche erbärmlichen Sachen ich für der Mühe werth halte, drucken zu lassen. Dieser Fall ist nun von Neuem wiederholt vorgekommen. Dies ist eine sehr kleine Sache, aber die kleinen incommodiren ebenso sehr wie die grossen.«

Und wie gering schlägt er sein eignes Verdienst an, wenn er in demselben Briefe an eine kleine Abhandlung erinnert, welche wahrscheinlich in dem »Abgrund von Liebig's Papierkorb« verloren gegangen ist:

»Lasse doch die »Darstellung der reinen Titansäure durch Flusssäure« endlich drucken, zumal sie zu den anderen Titansachen gehört. Ich habe sie Dir schon im December geschickt. Kommt nun nach so langer Zeit wieder so ein Titanbrocken, so denken

*) Damals Subeditor der Annalen.

die Leute, das Huhn hört nicht auf, in dem alten Mist zu scharren, weil es einmal ein gutes Korn darin gefunden hat. Ich aber habe das Titan bis an den Hals satt, und es ist mir ganz zuwider, immer wieder von Neuem auf dem alten Gaul zu reiten.«

Gelegentlich fällt es Liebig einmal ein, dem Freund für die zahlreichen und werthvollen Beiträge zu den Annalen ein substantiales Aequivalent zu bieten. Davon will aber Wöhler nichts wissen; es ist ihm schon genug, wenn er ein Bischen gelobt wird:

»Auch sollst Du nicht glauben, dass ich für die Beiträge, die ich für die Annalen schicke, irgend ein Honorar erwarte. Ich verlange nichts weiter, als dass Du Dich von Zeit zu Zeit bedankst und mich lobst, was ich sehr gern habe, auch wenn es Schmeichelei, also unwahres Lob wäre, wie z. B. das, was Du vor einiger Zeit über die Casteoreum-Untersuchung gesagt hast, und was eigentlich nur purer Spott ist.«

Aber selbst in der naiven Bitte um Anerkennung liest man die Anspruchslosigkeit des Mannes zwischen den Zeilen durch.

Und in dem Maasse, als sein Ich in dem Briefwechsel zurücktritt, werden die Verdienste Anderer emporgehoben. Jede wissenschaftliche Mittheilung, die er von Liebig erhält, ist ihm Veranlassung, dem Freunde seinen aufrichtigen Glückwunsch darzubringen. Mit welcher Bewunderung erfüllen ihn die kühnen Speculationen, welche Liebig in das Gebiet der physiologischen Chemie hineinträgt:

»Ich danke Dir für Deine organische Chemie. Ich las sie mit grosser Andacht und freue mich über die geistreichen Ideen, die jede Seite enthält. Du hast einer Menge von Dingen Worte geliehen, die auch mir schon vorgeschwebt hatten, ohne dass ich sie aus ihrer Nebelhaftigkeit in's Klare bringen konnte, wie z. B. das, was Du über die Art, wie die Physiologie betrieben wird, äusserst. Deine Theorie der Pflanzenentwicklung und Ernährung ist so plausibel und verführerisch, dass ich von ihrer Wahrheit überzeugt bin. Wenn Du nur von den Physiologen der jetzigen Generation verstanden wirst!«

Oder er spricht sich über die Aufsätze aus, welche Liebig zur Vertheidigung seiner Ansichten über Bacon veröffentlicht hat:

»Ich habe sie mit dem grössten Vergnügen gelesen und wieder mit wahrer Bewunderung des Talentes, das Du auch nach dieser Richtung an den Tag legst. Wenn ich mich schwerer auf so etwas einlasse, so ist es nicht der Mangel an Interesse sondern

Ungeübtheit, in solchen Gebieten zu denken. Dazu kommt mein sehr schlechtes Gedächtniss; ich behalte nur den Eindruck vom Ganzen, womit dem fragenden Autor, der ein Eingehen in das Einzelne erwartet, nicht gedient ist. Meine Phantasie ist ziemlich beweglich, aber im Denken bin ich peinlich schwerfällig. Niemand ist weniger zum Kritiker gemacht als ich. Das Organ für philosophisches Denken fehlt mir gänzlich, wie Du längst weisst, ebenso wie das für Mathematik. Nur zum Beobachten habe ich, wie ich mir einbilde, eine passable Einrichtung in meinem Gehirn, womit auch eine Art Instinct, thatsächliche Verhältnisse voranzunehmen, verbunden sein mag.«

Dass der Forscher, welchem wir das geflügelte Wort:

»Probiren geht über Studiren«

verdanken, sich auf dem sicheren Boden der Beobachtung heimischer fühlt als im luftigen Reiche der speculativen Abstraction, ist uns nicht befremdlich, wohl aber will es uns bedünken, dass es auch für die Bescheidenheit, selbst wenn es sich um die Schätzung des eigenen Werthes handelt, eine Grenze giebt.

Indessen sind es nicht nur Liebig's Speculationen, welche Wöhler zur Bewunderung hinreissen. Mehr noch vielleicht nehmen ihn die Ergebnisse seiner grossen experimentalen Forschungen und die ausserordentlichen Mittel gefangen, welche zu ihrer Erlangung in Bewegung gesetzt werden. Mit Entzücken begrüsst er die Nachrichten, welche ihm Liebig über die berühmte Fleischuntersuchung zugehen lässt:

»Ich sehe im Geist die übelriechenden Operationen, die Du jetzt in Deinem Laboratorium vornehmen, und rieche die Pferdefleischsuppen, die Du kochen lässt. Eine kolossale Idee, einen ganzen Gaul auf Kreatin zu verarbeiten. Ich gratulire zu der neuen Frau Base.«

Er hat aber zugleich auch ein Wort der Anerkennung für den berühmten französischen Chemiker, welcher das Kreatin zuerst beobachtet hat:

»Man sieht, dass in diesem Bereiche der anscheinend geringfügigste Körper Beachtung verdient. Man erkennt aber auch, was diese Alten, wie Chevreul, für gute Seher waren. Er wird sich gewiss darüber freuen.«

Und die unbestechliche Gerechtigkeitsliebe, von welcher wir Wöhler in wissenschaftlichen Fragen beseelt, die rücksichtsvolle Anerkennung, welche wir ihn den gleichen Ziele Verfolgenden zollen sehen,

regelt auch seine Handlungsweise in den Geschäften des gewöhnlichen Lebens, giebt sich auch im Alltagsverkehr mit der Welt zu erkennen. Dess sind Alle Zeugen, die, unter welchen Bedingungen immer, mit ihm in Berührung gekommen sind. Alle zumal, welche in einem Abhängigkeitsverhältniss zu ihm standen, erinnern sich dankbar des sich stets gleich bleibenden Wohlwollens, welches, zur anderen Natur bei ihm geworden, unverkennbar in seinen freundlich-theilnehmenden Zügen zu lesen war. Der Armuth stunden sein Herz und seine Börse immer offen, und kaum hat er wohl einen Bittenden entlassen, ohne dass er dessen Gesuch, soweit es in seinen Kräften stand, gewährt hätte. Im Winter namentlich liess er seinen Wohlthätigkeitssinn frei walten. Seiner eigenen Natur nach, zumal in späteren Jahren, der Wärme und des Lichtes bedürftig, hatte er eine besondere Theilnahme für den Nothstand, welcher der Unbill der Jahreszeit entspringt. Und diese Theilnahme erstreckte sich selbst bis auf die Thierwelt. Die Vögel in der Nachbarschaft wussten es wohl; in dichten Schwärmen erschienen sie im Winter vor seinem Fenster, welches seine mildthätige Hand auch alsbald öffnete, um ihnen den Frühstückstisch zu decken.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass eine so wohlwollend geartete Natur bei Jung und Alt beliebt war, dass sie den Mittelpunkt eines grossen Kreises bildete, in dem ein Jeder um seine Freundschaft sich bewarb. Aber Wöhler war mit diesem köstlichen Gute nicht eben freigebig. Es waren zuletzt doch nur Wenige, welche sich des Freundstitels rühmen durften. Diesen aber gehörte er auch ganz und gar. Was jedoch diese Glücklichen ganz besonders an dem Manne schätzten, war die unverbrüchliche Treue, welche er den einmal in sein Herz Eingeschlossenen bewahrte. Das Verhältniss mit Liebig zeigt uns, wie Wöhler von der Freundschaft dachte. Indess auch in dem lebenslangen Verkehr mit Berzelius spiegelt sich dieser schöne Charakterzug. Das Gefühl der ehrerbietigen Bewunderung für den schwedischen Meister, welches dem Jüngling eingab, auf seiner Wanderung durch Ostgothland Röklösa, das Geburtsdorf seines Lehrers, aufzusuchen, um sich das Kirchenbuch zeigen zu lassen, in welchem die Geburt desselben eingetragen ist, dieses Gefühl ist bei dem Manne zur Freundschaft geworden, welche dem Lehrer die Vollkraft der Jahre widmet, dieses Gefühl hat sich im Alter zu einem Cultus gestaltet, in dessen Uebung das Auge des Greises erglänzt, wenn der Name Berzelius über seine Lippe kommt.

Das Schicksal hatte es so gewollt, dass Einige derjenigen, denen er in wärmster Freundschaft zugethan war, in weiter Ferne von ihm lebten, dass er also nur im brieflichen Verkehre des Gedankenaustausches mit ihnen pflegen konnte. Daher denn der umfassende Briefwechsel, wie ihn in ähnlicher Ausdehnung nur wenige Gelehrte geführt haben mögen. In diesen Briefen gelangt die ganze lebenswürdige

Persönlichkeit des Mannes zum Ausdruck, seine edle, hochherzige Gesinnung, sein unbegrenztes Wohlwollen für die Menschheit, daneben aber auch sein sprudelnder Witz, sein köstlicher Humor.

Als die Substitutionstheorie anfängt sich etwas allzubreit zu machen, schreibt er in Briefform jene köstliche Humoreske, welche von S. C. H. Windler gezeichnet ist. Liebig veröffentlicht sie, ohne dass Wöhler etwas davon weiss, in den Annalen (XXXIII, 308). Sie klingt so ganz plausibel, dass Viele den Spott gar nicht alsbald errathen, dass einige Zeitschriften sie für baare Münze nehmen und einfach zum Wiederabdruck bringen. Liebig selbst ist in nächster Zeit nicht ganz sicher, ob Entdeckungen, welche der Freund ihm mittheilt, nicht ebenfalls Geistesproducte jenes S. C. H. Windler sind. Aber Wöhler beruhigt ihn:

»Ich habe nicht entfernt daran gedacht, dass der Spass über die Substitutionstheorie gedruckt werden sollte, er war eigentlich nur für Berzelius bestimmt, dem solche Allotria in Briefen Vergnügen machen. Aber mit dem Telluräthyl ist es kein Spass, es ist Wahrheit.«

Aehnliche Ausflüsse sprudelnden Humors drängen sich in die Mittheilungen ernstesten Inhalts. Und wenn es nicht eigene Einfälle sind, welche seine Briefe würzen, so ist schnell ein glückliches Citat zur Hand. *Nil novi sub sole* pflegte er zu sagen. Keine Unbill, über die sich nicht auch ein Anderer schon geärgert hätte.

Wenn Liebig zu kühnem Fluge seine Schwingen entfaltet und die kleinen Vögel schießen hinter ihm her, um ihn zu besüßeln, gleich kommt ihm eine drastische Stelle aus Voltaire's *Ingénu* in den Sinn:

Je les compare à certains mouchérons, qui vont déposer leurs oeufs dans le des plus beaux chevaux; cela ne les empêche pas de courir.

Und wenn einem Anderen die Meute Kläffer an der Ferse hängt, so wird ihm Goethe's köstlicher Vers citirt:

Wir reiten in die Krenz' und Quer'
Nach Freuden und Geschäften;
Doch immer kläfft es hinterher
Und bellt aus allen Kräften.
So will der Spitz aus unser'm Stall
Uns immerfort begleiten,
Und seines Bellens lauter Schall
Beweist nur, dass wir reiten.

Oder aber im Laboratorium, nachdem die Schlacht des Semesters geschlagen ist, sieht es gar wüst und rauchig aus; dann tröstet er mit der berühmten Definition, welche Freund Peter Riess von unserer

Wissenschaft gegeben hat: »die Chemie ist der unreinliche Theil der Physik.«

Bei solchen Citaten kommen ihm sein seltenes Gedächtniss und seine bewundernswerthe Belesenheit zu Statten. Es ist zumal Goethe, dessen Weltweisheit ihn nie im Stiche lässt. Auf den Umschlag, welcher Liebig's Briefe umhüllt, hat der bescheidene Mann Goethe's hübsches Epigramm geschrieben:

Seh' ich die Werke der Meister an,
So seh' ich das, was sie gethan;
Betracht' ich meine Siobensachen,
Seh' ich, was ich hätt' sollen machen.

Kann es uns Wunder nehmen, wenn den Freunden Wöhler's der Empfang eines Briefes von ihm ein Festtag war? Solcher Festtage hat nächst Liebig und Berzelius wohl Keiner mehr gefeiert als Wöhler's langjähriger Freund Hermann Kopp, an den auch der letzte Brief von seiner Hand gerichtet war. Es sei dem Verfasser gestattet, dieser Skizze ein schönes Wort einzufügen, in welchem sich der berühmte Geschichtschreiber der Chemie über Wöhler's Briefe ausspricht:

»Wöhler legte Werth darauf, mit Freunden in stetem brieflichen Verkehr zu bleiben. Seine Briefe erfreuten bis zuletzt dadurch, wie sie sich nicht auf gerade zu machende Mittheilungen, Antworten und Anfragen beschränkten, sondern in ausführlicherem Eingehen auf einen oder einen anderen Gegenstand Das wiederfinden liessen, was dem mündlichen Verkehr mit ihm so viel Reiz gab: die warme Theilnahme, welche er für alle ihm Befreundete empfand, das vielseitige Interesse, welches ihm für wissenschaftliche Gegenstände, für Literatur- und Kunstgegenstände, für Naturschönheiten blieb, die treuen Erinnerungen an früher Erlebtes und Gesehenes, bei welchen er gern verweilte.«

Es wäre seltsam gewesen, wenn in einem Herzen, welches so warm für die Freundschaft schlug, nicht auch die Flamme der Vaterlandsliebe gelodert hätte. In dem Briefwechsel mit Liebig klingt der Schmerz wieder, mit welchem ihn der deutsche Bürgerkrieg erfüllte, — aber auch die Freude über die Einigung des Vaterlandes, der Jubel über die Grossthaten des geeinigten deutschen Volkes, über die Wiedererweckung des deutschen Reiches unter dem Horte der Hohenzollern. Allerdings war Wöhler kein eigentlicher Politiker. Dieser klare Verstand kannte genau die Sphäre, auf welche er durch seine natürliche Begabung angewiesen war. Was er in dieser Beziehung an Liebig schreibt, zeigt die zweifellose Selbsterkenntniss des Mannes:

»Niemand kann mit grösserer Begierde und mehr Interesse die Ereignisse der Zeit verfolgen als ich, aber es ist mir nicht

gegeben, mich activ dabei zu verhalten. Es wäre besser in der Welt bestellt, wenn Tausende von Anderen, die ebenso wenig dazu berufen sind wie ich, es ebenso machten. Es ist der Fluch der Zeit, dass Jeder jetzt glaubt, in diesen Dingen mitsprechen und miturtheilen und mitregieren zu müssen.«

Allein obwohl er keine Lust zum Mitsprechen und Mitregieren spürte, hielt er es doch für Bürgerpflicht, bei jeder Wahlversammlung zu erscheinen, einerseits um das Gewicht seiner Stimme mit in die Wagschale fallen zu lassen, andererseits um der Bürgerschaft ein gutes Beispiel zu geben.

Noch müssen wir, ehe wir von unserem Freunde Abschied nehmen, einen Augenblick bei seinen Lebensgewohnheiten verweilen; sie waren, wie sich nicht anders erwarten lässt, einfachster Art.

Wer so viel arbeiten wollte, wie Wöhler dies gethan, der musste es verstehen mit dem Goldstaube der Zeit hauszuhalten. Er hatte sich von Jugend auf daran gewöhnt früh aufzustehen und diese Gewohnheit bis in das späteste Alter beibehalten. Selbst im Winter pflegte er einige Morgenstunden beim Lampenschein zu arbeiten. Dann, nach einem frugalen Frühstück, kam die Zeit für die Vorlesung und für den peripatetischen Unterricht im Laboratorium, welcher gegen 1 Uhr durch das heitere Mittagmahl im Kreise der Seinigen unterbrochen wurde, um in den Nachmittagsstunden wieder aufgenommen zu werden. In der freien Zeit, welche dazwischen übrig blieb, wurde experimentirt. Nach dem Schlusse des Laboratoriums fand Wöhler auf einem Spaziergange unter den Lindenalleen des Walls oder auch, in früherer Zeit wenigstens, durch einen Spazierritt in's freie Feld die nöthige Erholung. Für die edle Reitkunst hatte er, den Traditionen der Familie und der eigenen Jugend getreu, eine grosse Vorliebe, obwohl er sie in späterer Zeit, ausser auf seinen Ausflügen in der Schweiz, kaum mehr geübt hat. In jüngeren Jahren aber war er ein froher, kecker Reitersmann, wie wir, wenn es uns nicht auch aus anderer Quelle bekannt wäre, aus dem Briefwechsel mit Liebig erschen. Er schreibt dem Freunde:

» — — Die einzige Stunde, die mir täglich übrig bleibt, verwende ich jetzt Abends zum Spazierenreiten. Seit etwa sechs Wochen mache ich mir täglich dieses prächtige, Leib und Seele stärkende Vergnügen. Man geniesst die Luft doppelt; von so hoch herab sieht die Landschaft viel malerischer aus, und Nichts ist angenehmer als eine rasche Fortbewegung, ohne dabei seine eigenen Beine anstrengen zu müssen.«

Fast kleinlaut antwortet Liebig:

»Ich beneide Dich Deiner Reitgeschicklichkeit wegen, mich werfen die verdammten Gäule immer herunter, sonst wäre ich ganz Deiner Ansicht.«

Von dem Ausfluge in's Freie zurückgekehrt, spielte Wöhler gewöhnlich eine Parthie Whist, für welches Spiel er, wie Liebig, passionirt war. Für die Whistparthie waren stets die Glieder der Familie oder einige Freunde des Hauses bereit. Nach dem »Spielchen« folgte das einfache Abendbrot, dann blieb er im Kreise der Seinigen, wenn er sich nicht auf seine Stube oder, wie er es nannte, in seine »Höhle« zurückzog, wo noch einige Zeit der Lecture gewidmet wurde.

In diese »Höhle« müssen wir noch einen Blick werfen. Sie ist ohne Luxus, aber höchst comfortabel ausgestattet. Die beiden Fenster, nach Süden gelegen, haben über den Garten des Hauses hinweg den Ausblick auf die hohen Linden des Walls. Zwischen dem einen Fenster und dem Arbeitstische steht die grosse »neunblättrige« Musa, vor dem andern eine Jardinière mit üppigen Blattpflanzen, welche an Glanz und Frische mit den im nahen Garten wachsenden wetteifern. Die Wand schmückt eine grosse Anzahl von Bildern, einige Landschaften in Oel von der Hand Frau Sophiens gemalt, zumal aber Portraits berühmter Naturforscher oder besonders hochgehaltener Freunde, unter ihnen Berzelius und Liebig in allen Lebensaltern, in jedem Format, in jedem Material. Noch fällt uns ein wundervoller Frauenkopf auf. Es ist das Portrait der schönen Lady Blantyre, welches Liebig dem Freunde einst von England mitgebracht hatte. Aber auch an plastischem Schmuck fehlt es nicht. Auf der hohen Etagère neben der Musa steht eine schöne Broncestatue der Aphrodite, der kallipygischen, die er in dem Museum zu Neapel bewundert hatte.

Noch haftet der Blick mit lebhafter Theilnahme an dem Schreibtisch, auf dem er seine vielen Abhandlungen, seine unzähligen Briefe geschrieben hat. Der Federhalter von Holz, in Silber gefasst, der ihm ein halbes Jahrhundert gedient hat, liegt auf dem Tintenfass. Di-
Laden dieses Schreibtisches, welcher aus dem Honorar der ersten Vorlesung in Berlin angeschafft worden war, sie bargen gewiss der Kleinodien und werthvollen Andenken viele, welche sich auf Wöhler's Lebenspfade angesammelt hatten.

Ein Freund, der Wöhler nicht lange vor seinem Tode besuchte, sah ihn eine dieser Laden öffnen. Seine Hand holte ein kleines, in Papier gehülltes Etui hervor. Fast zögernd, als ob es ihm schwer werde, sich von einem köstlichen Gute zu trennen, reichte er es dem Abschied Nehmenden. »Behalten Sie es zum Andenken an mich«,

sagte er. »Sehen Sie aber erst, wenn Sie im Coupé sitzen, was es ist. Und nun machen Sie, dass Sie fortkommen, sonst könnte es mir am Ende doch wieder leid werden.«

Als der Beschenkte das Kästchen öffnete, fand er einen starken, unten löffelförmig ausgebildeten Platinstab, der offenbar bereits lange Zeit im Dienste gestanden hatte. Auf einem dabeiliegenden Zettel stand geschrieben:

»Geschenk von Berzelius; er hat diesen Platinlöffel viele Jahre lang bei seinen Arbeiten benutzt.«

Dass dem Eroberer auf dem Gebiete der Forschung auch die äussere Anerkennung der Zeitgenossen nicht gefehlt habe, wird wohl Niemand bezweifeln. Kaum eine Akademie der Wissenschaft, kaum eine gelehrte Gesellschaft, welche nicht eine Ehre darin erblickt hätte, den Namen Wöhler in ihre Listen einzutragen. Er war *Foreign Associate of the Royal Society* seit 1854, auswärtiges Mitglied der Berliner Akademie der Wissenschaften seit 1855, *Associé étranger de l'Institut de France* seit 1864. Schon im Jahre 1848 hatte ihm die philosophische Facultät in Göttingen den philosophischen Doctorgrad verliehen, 1873 wurde er, gelegentlich seines medicinischen Doctorjubiläums, von Dorpat zum Doctor der Chemie, 1875, bei der Feier seines Amtsjubiläums, von Tübingen zum Doctor der Naturwissenschaften ernannt. Bei dieser Gelegenheit wurden auch seine Verdienste um die Stadt Göttingen durch eine herzliche Zuschrift des Magistrats anerkannt, welcher dem »besten Bürger Göttingens«, der seit Jahren das Ehrenbürgerrecht der Stadt besass, die freudige Theilnahme seiner Mitbürger ausdrückt.

Im Jahre 1872 empfing er von der *Royal Society* die Copley-Medaille, die höchste wissenschaftliche Auszeichnung, welche sie zu vergeben hat.

Schon früher hatte Wöhler eine interessante Medaille aus Aluminium erhalten, auf welche er mit vollem Rechte grossen Werth legte. Es ist bekannt, dass Deville bei seinen 1845 begonnenen Versuchen, das Aluminium im Grossen zu gewinnen, schliesslich dieselbe Methode in Anwendung brachte, mittelst deren Wöhler im Jahre 1827 das Metall zuerst dargestellt hatte. Gleichwohl mussten zur fabrikmässigen Erzeugung ausserordentliche Hindernisse überwunden und namentlich zunächst eine Natriumindustrie geschaffen werden. Niemand hat die Verdienste, welche sich Deville um die Fabrikation des Aluminiums erworben hat, freimüthiger anerkannt als Wöhler, aber gerade deshalb musste es ihn auch umsomehr freuen, dass Deville keine Gelegenheit vorbeigehen liess, ihn als den Entdecker des Aluminiums zu

feiern. Wir erinnern uns zumal mit Vergnügen, dass der hochherzige französische Forscher von dem ersten Barren Aluminium, den er gewonnen hatte, eine Medaille prägen liess, welche auf der einen Seite das Bild des Kaisers Napoleon III., auf der anderen den Namen Wöhler mit der Jahreszahl 1827 führte. Als Liebig von der Medaille hörte, liess er sie sich alsbald nach München senden, um sie bei dem Vortrage über das Aluminium seinen Zuhörern zu zeigen. Es soll auch nicht unerwähnt bleiben, dass im März 1855 Napoleon III., der bekanntlich an der Aluminiumfabrikation ein lebhaftes Interesse nahm, auf einen Bericht von Dumas hin an demselben Tage Wöhler und Deville zu Offizieren der Ehrenlegion ernannte.

Unter den vielen anderen Orden, welche seine Brust schmückten, verdienen der Maximilians-Orden für Wissenschaft und Kunst, sowie der Orden *pour le mérite* besonders erwähnt zu werden. —

Zahllos sind die Beweise der Liebe und Verehrung, welche ihm von seinen Schülern und Fachgenossen bei den verschiedensten Gelegenheiten zu Theil geworden sind. An seinem 60. Geburtstage überreichten ihm seine Schüler eine goldene Gedächtnissmedaille mit seinem Portrait, welches zu dem Ende von dem Göttinger Bildhauer Küsthardt besonders modellirt worden war. Nicht minder festlich ist sein 70. Geburtstag begangen worden, auch das fünfzigjährige Jubiläum seiner bahnbrechenden Entdeckung der Synthese des Harnstoffs ist nicht ungefeiert geblieben. Professoren und Studenten haben es sich nicht nehmen lassen, ihn an dem Gedenktage dieser Entdeckung zu beglückwünschen. Ebenso ist der 80. Geburtstag Wöhler's nicht ohne festliche Kundgebung vorüber gegangen. Die Feier sollte Anfangs auf Wöhler's engsten Familienkreis beschränkt bleiben; allein obwohl zunächst keinerlei Aufruf erlassen und nur von Mund zu Ohr und in einigen Fällen brieflich Kunde von dem Plane gegeben worden war, so hatte doch bereits in kürzester Frist eine grosse Anzahl auch ferner Stehender, von denen Viele nur aus zweiter und dritter Hand von der beabsichtigten Feier Kenntniss erhalten hatten, den Wunsch ausgesprochen, sich der Bewegung anzuschliessen. Zumal auch im Auslande hatte die dem grossen chemischen Forscher zugedachte Ehrenbezeugung lebhaften Anklang gefunden. So war die Kunde davon kaum nach Amerika gedrungen, als auch schon die umfassendste Theilnahme für den Plan bei den transatlantischen Schülern und Fachgenossen zum Ausdruck kam. Man hatte zunächst die Ueberreichung einer Gedächtnissmedaille in Aussicht genommen, allein die Betheiligung war eine so allgemeine, dass man alsbald noch an ein anderes Angebinde denken musste. Eine naturgemässe Erweiterung des ursprünglichen Planes schien die Ausführung von Wöhler's lebensgrossem Reliefportrait in Marmor, welches alsdann nur geeignet verkleinert zu

werden brauchte, um für die Gedächtnissmedaille verwerthbar zu sein. Der Bildhauer Prof. E. Lürssen in Berlin hat diese Doppelaufgabe mit grossem Erfolg gelöst. Das flachgehaltene Medaillon, in carrarischem Marmor, ist in einen reichgegliederten Rahmen von Bronze gefasst. Unter dem wohlgetroffenen Brustbilde Wöhler's ist folgende Inschrift in silbernen Lettern in die Bronzetafel eingelassen:

FRIDERICO WOEHLER
NATVRAE INDAGATORI SAGACISSIMO
IN MEMORIAM NATALICIORVM OCTOGESIMORVM
XXXI IVLII A MDCCCLXXX FAVSTE PERACTORVM
DISCIPVLJ AMICI COLLEGAE

Am 31. Juli 1880 wurde die Ehrengabe von Wöhler im besten Wohlsein entgegengenommen. Noch möchten wir aus dem Glückwunschschreiben, welches die Gabe begleitete, einige Worte hervorheben, welche das Verhältniss Wöhler's zu den Freunden, Schülern und Fachgenossen in erwünschter Weise zum Ausdrucke bringen:

»Aber wenn wir Alle, welche die heutige Feier im Geiste um Sie versammelt hat, uns dessen, was Sie im Dienste der Wissenschaft herrlich vollbracht, in freudigem Stolze bewusst sind, so wird doch Vielen, die sich zur festlichen Begehung des heutigen Tages vereint haben, auch noch von anderen Gefühlen das Herz bewegt. Viele unter uns verehren in Ihnen den theuren Lehrer, welchem sie den ersten Einblick in das geheimnissvolle Reich der Naturerscheinungen verdanken. Uns Glücklichen, denen es vergönnt war, Ihrer Lehre zu lauschen, denen Ihre selbstlose Hingebung an die Wissenschaft, die vor keiner Schwierigkeit zurückschreckte, Ihre nie müde werdende Sorgfalt und strenge Gewissenhaftigkeit in der Beobachtung, Ihre unbeirrbarere Wahrheitsliebe in der Deutung des Beobachteten ein Vorbild für's Leben geworden ist, dem wir, — wenn auch aus bescheidener Ferne, — zu folgen bestrebt sind, uns, die wir stolz sind, Ihre Schüler zu heissen, uns gesellt sich zu der Bewunderung Ihrer Schöpfungen auch noch das Gefühl der aufrichtigen Dankbarkeit für die Wohlthaten, die wir, ein Jeder von uns, aus Ihren Händen empfangen haben. Und wie Viele sind es gewesen, die im Laufe der langen Jahre aus allen Gauen unseres Vaterlandes, aus allen Staaten Europa's, aus den Ländern des fernen Westens, welche die atlantische Woge von uns trennt, — wie Viele sind es gewesen, die nach Göttingen gepilgert sind, um an der Hand des unvergleichlichen Meisters in das Gebiet der Wissenschaft einzudringen! Aber gross wie die Zahl derer ist, welche das Glück hatten, das gesprochene Wort aus Ihrem Munde zu hören, wie viel zahlreicher noch sind diejenigen, welche sich mit dem geschriebenen Worte begnügen mussten! Ihre Lehrbücher, in

»glücklichster Auswahl aus der fast beängstigenden Summe des Er-
 »kannten das Wichtigere ausscheidend und den gewählten Stoff mit
 »feinstem didaktischen Gefühle, knapp und bündig, in willkommener
 »Durchsichtigkeit ordnend, sind in alle Sprachen übersetzt worden; sie
 »sind über die ganze Erde verbreitet.«

»Nur ein Gedanke noch soll hier Ausdruck finden. Wir bewundern
 »in Ihnen den Forscher, wir verehren in Ihnen den Lehrer, aber es
 »giebt noch einen Ruhm, der selbst über den Ruhm der wissenschaft-
 »lichen That und der segensreichen Lehrthätigkeit hinaus reicht: es ist
 »dies der Ruhm des hochherzigen Mannes. Auch mit diesem Ruhmes-
 »kranze ist Ihre Schläfe umwunden. Die gewonnene Ansicht ohne
 »Rückhalt und ohne Scheu vertretend, aber gleichwohl lieber selber
 »Unbill erdulnd als Anderen Wunden schlagend, fremdes Verdienst
 »stets über das eigene stellend und fremden Erfolges wie des eigenen
 »sich freuend, Schülern und Freunden mit offener Hand aus dem reichen
 »Schatze der Erfahrung austheilend, haben Sie durch Ihr Leben das
 »Ideal des erobernden Forschers, des weithin wirkenden Lehrers und
 »des edelsinnigen Mannes verkörpert.«

»Die Freunde, die Schüler, die Fachgenossen, welche zur achtzigsten
 »Feier Ihres Geburtstages um Sie versammelt sind, haben es sich nicht
 »versagen wollen, den Gefühlen der Verehrung, der Liebe und Dank-
 »barkeit, der Bewunderung, welche sie für Sie hegen, einen sichtbaren
 »Ausdruck zu leihen. Wie aber hätten sie für diese Gefühle einen
 »schöneren Ausdruck finden können, als indem sie es versuchten, die
 »theuren Züge, aus denen ihnen so oft das uneigennützigste Wohlwollen,
 »die liebevollste Theilnahme entgegenstrahlten, durch Künstlerhand in
 »Erz und Marmor festzuhalten? Und wir freuen uns unserer Wahl, und
 »wir danken dem edlen Künstler für die Hingebung, mit der er an seine
 »Aufgabe herangetreten ist und für die Ausdauer, mit der er in kür-
 »zester Frist sein Werk vollendet hat!«

»Sie aber, der Gefeierte dieses Tages, wollen die Ehrengabe, welche
 »wir Ihnen darbringen, freundlichen Sinnes entgegennehmen! In Ihren
 »Augen ist es nicht der Marmor und das Erz, welche unserer Gabe
 »Werth verleihen, sondern die Liebe, welche sie Ihnen widmet. Und
 »freuen wird es Sie, wenn Ihr Blick auf den Tafeln ruht, auf welchen
 »die Theilnehmer an dem heutigen Feste verzeichnet sind. Da fehlt
 »kaum eine Nation, kaum ein Stand, kaum ein Alter! Neben so vielen
 »Namen, die längst *household words* in dem Munde der Chemiker ge-
 »worden sind, neben denen Ihrer alten Freunde, freuen Sie sich zumal
 »auch den Namen so vieler Ihrer Schüler wieder zu begegnen. Aus allen
 »Theilen unseres Vaterlandes und weithin über dessen Marken hinaus,
 »selbst von jenseits des Oceans haben sie ihren Festgruss gesendet!
 »Welch' ein beredtes Zeugniß Ihrer weithin reichenden Wirksamkeit!
 »Und Einige dieser Schüler stehen auch schon wieder an der Spitze

»von Schulen, emsig bemüht, die von Ihnen empfangenen Traditionen
 »fortzupflanzen, Andere, Ihrem hohen Beispiele folgend, sind eifrig be-
 »strebt, den Kreis der Naturerkenntnis zu erweitern, wieder Andere,
 »von Ihnen für diese Aufgabe ausgerüstet, betheiligen sich an der
 »grossen industriellen Bewegung unserer Zeit, welche sich die Ver-
 »werthung der Umwandlungen der Materie für die Wohlfahrt der
 »Menschen als Ziel setzt, — aber Alle, wie verschieden sich auch ihr
 »Lebensberuf gestaltet hat, Alle blicken mit Stolz und Freude auf die
 »Jahre zurück, welche sie in Ihrer Nähe verleben durften, sie Alle
 »werden nicht müde, des vorschauenden Lehrers, als des Begründers
 »ihrer eigenen Erfolge, in Liebe und Dankbarkeit zu gedenken!«

Wöhler's Antwort lautete:

An meine lieben Schüler,
 meine verehrten Freunde und Fachgenossen.

»Die herrlichen Gaben, die Sie mir am Tage der Vollendung
 »meines achtzigsten Lebensjahres gewidmet haben: das Reliefbild in
 »Marmor, — dieses so glücklich gelungene Kunstwerk — in pracht-
 »vollster Umrahmung, — die kostbare Gedächtniss-Medaille mit der
 »sinnigen Inschrift, — die diese Schätze begleitende, in so liebevollen
 »Worten gefasste Zueignung, — sie haben mein Herz hoch erfreut und
 »mit der innigsten Dankbarkeit erfüllt. Sie sind mir wie ein glänzender
 »Lichtstrahl, der den Abend meines Lebens hell erleuchtet und neu
 »belebt. Es wäre vergebliches Beginnen, den edlen Gebern die Ge-
 »fühle meines Dankes mit der Wärme, mit der sie mich beseelen,
 »ausdrücken zu wollen.«

Göttingen, den 1. August 1880.

Wöhler.

Allgemach ist der Tag zur Rüste gegangen, — die Abendschatten
 werden länger und länger. Die Zukunft liegt nicht mehr wie eine
 unbegrenzte Ebene vor den Augen der Freunde. In ihrem Brief-
 wechsel kommt mehr und mehr der Gedanke an die hereinbrechende
 Nacht zum Ausdruck:

»Wir sind die alten Hessen nicht mehr« ruft Wöhler dem
 Freunde zu. Oder aber er schreibt: »Am 31. Juli bin ich ein
 65jähriger Greis, freilich noch ganz lebenslustig mit noch ziem-
 lich kindischem Sinn und noch sehr empfänglichem Herzen, kann
 aber kaum mehr über einen Graben, geschweige über ein galoppi-
 rendes Pferd springen, was mir sonst ein Leichtes war.«

Auch aus dem Neujahrsgrusse, den Liebig an der Pforte von 1868 nach Göttingen sendet, klingt das Vorgefühl der nahen Trennung wieder:

Justus Liebig an Friedrich Wöhler:

München, 2. Januar 1868.

Ich kann das neue Jahr nicht beginnen, ohne Dir den Wunsch auszudrücken, dass uns der Himmel vergönnen möge, die Spanne Zeit, die wir noch vor uns haben, in ungetrübter Freundschaft verbunden zu leben. Die Zeichen mehren sich, die uns daran erinnern, dass wir unser Haus bestellen müssen. Auch Pelouze ist vorangegangen, und heute empfangen wir die Nachricht von dem Tode meines alten Freundes Daubeny. Wir sind auf der schiefen Ebene, und da dauert es nicht mehr lange; aber in uns soll sich nichts ändern.

Ich befinde mich, Gott sei Dank, wohl und so Alle im Haus. Mit meiner Arbeit über Ernährung geht es langsam vorwärts, und ich hoffe, etwas Gutes zu Stande zu bringen. Grüsse Deine Frau und meine gute treue Fanny auf's Herzlichste.

L.

Ein Jahr später schreibt

Friedrich Wöhler an Justus Liebig:

Göttingen, 2. Mai 1869.

Ich bewege mich wieder in dem alten Kreise, betheilige mich selbst an dem Practicum mehr wie sonst, weil mich diese und jene Arbeit interessirt. Auch arbeite ich für mich oft in meinem kleinen Laboratorium, es sind aber nur Spielereien, keine ernstlichen Aufgaben, wozu die Ideen ausgegangen sind wie so vieles andere, was zum Teufel ist; es geschieht nur aus Lust am Experimentiren, aus Lust, Erscheinungen vor sich gehen und schöne Dinge sich bilden zu sehen.

und am Schlusse desselben Briefes:

Kommt Dir nicht jetzt das Leben wie eine schlechte Comödie vor, in der man sich langweilt, ohne dass man aber fortgehen mag, weil man immer noch hofft, es werde etwas Besseres kommen? »Gieb meine Jugend mir zurück!« sagt der Dichter zum Schauspieldirector im Vorspiel zum Faust.

und wieder drei Jahre später:

Göttingen, 30. October 1872.

Besten Dank für Deinen Brief, aus dem ich mit Vergnügen ersehen habe, dass Du mit Deinem Befinden zufrieden bist, ja,

dass Du Deine Vorlesungen wieder halten kannst. Auch mir geht es gut, obgleich ich Vielerlei zu thun habe.

Es ist eine unerfreuliche Betrachtung, dass man sich jetzt so viel um sein Befinden bekümmert. Vor 30—40 Jahren fiel es Einem nicht ein davon zu reden, Keiner fragte den Andern, wie befindest Du Dich. Aber in der Jugend denkt man nicht daran, dass das Leben ein Ende haben kann. So müsste man auch im Alter denken, wenn nicht die eintretenden Gebrechlichkeiten und Störungen in der Maschine an das Ende erinnerten.

Wöhler hat seinen Freund um nahezu ein Jahrzehend überlebt; im Laufe dieses Zeitraumes hat er Göttingen kaum mehr verlassen. Nur einmal noch, — im Jahre 1875, — hat er mit seiner Tochter Fanny einen Ausflug nach dem Bodensee gemacht. Es war ein ruhiges, beschauliches Leben, das er nunmehr führte, nur dann und wann von dem Jubel der Schüler und Freunde unterbrochen, welche huldigend und Glückwünsche darbringend dem Altmeister nahten.

Auch aus dieser Periode sei es dem Verfasser dieser Skizze gestattet einige Briefe einzuschalten, welche, weit besser als es seine Feder vermöchte, das Leben des hochbetagten Göttinger Philosophen schildern.

»Während Sie«, schreibt er an einen Freund, »frei wie ein Vogel, sich in anderen, in classischen schönen Regionen bewegten, neue Eindrücke auf sich wirken liessen, sass ich, festgebannt wie eine Auster an der alten Stelle, gelangweilt und voll Sehnsucht nach dem Süden, aber ohne Muth und Kraft mich in Bewegung zu setzen. Doch habe ich die Befriedigung, sagen zu können, dass ich mich unterdessen, trotz des langen traurigen Winters, vollkommen wohl befunden habe. Aber eine langweilige Zeit war es, bis das Auge sich an jungem Grün und an Blüthen erfreuen konnte und die Bäume auf dem Wall nicht mehr als grosse Besenreiser erschienen. Meine Hauptbeschäftigung war Lesen: Wissenschaftliches, Reisebeschreibungen, Literarisches, Romane. In solchem Alter ist es ein niederschlagendes Gefühl, zu erkennen, dass die Tage da sind, wo man nichts mehr leisten kann, wo der Trieb, sich zu beschäftigen, noch da ist, aber keine Kraft mehr, kein Gedächtniss, keine Ideen mehr, wo man nur vegetirt und ein nutzloses Dasein führt. *Que voulez-vous*, was kann man machen, pflegte Liebig zu sagen, man muss sich fügen. Auch sind mir gewisse Theile der Chemie jetzt ordentlich zuwider, die organischen Abhandlungen lese ich nur selten noch. Doch bewundere ich die Höhe, auf welche die organische Chemie gelangt ist; aber manchmal kommt sie mir wie ein Stickmuster vor, in dem nach gewissen Zeichnungen durch

geschickte Escamoteure die Maschen ausgefüllt werden. Und dabei die geschmacklosen barbarischen Namen, mit denen die Dinge benannt werden! Diese Nomenclatur wird noch lange ein Stein des Anstosses bleiben, und es ist nicht abzusehen, welches neue Princip zu Grunde gelegt werden soll.«

An denselben Freund schreibt er ein Jahr später:

»Hätte ich das Glück in Ihrer Nähe zu wohnen, so würde ich heute meine Schritte nach lenken und Ihnen guten Morgen sagen, sehen, was Sie machen, wie Sie sich nach der stürmischen, ermüdenden Zeit, die Sie durchgemacht haben, befinden. Ich kann nun mein Verlangen nur dadurch einigermaassen befriedigen, dass ich mich in Gedanken mit Ihnen unterhalte, wenn ich auch im Augenblick noch nicht weiss, woher ich den Stoff nehmen soll. Sachliches und Persönliches giebt es nicht hier in unseren kleinen Verhältnissen, wo die Tage in ewiger Gleichförmigkeit und Langweiligkeit vorübergehen und die ganze Abwechslung darin besteht, dass es, wie vorgestern, den ganzen Tag über schneite und am folgenden Tage wieder die Sonne schien. Wenigstens mir kommt jetzt das Leben so vor, da ich bei kaltem, windigem Wetter in klösterlicher Einsamkeit zu Hause sitze und zuweilen 14 Tage lang nicht vor die Thür komme. Aber bei alledem vergeht die Zeit merkwürdig rasch, anscheinend viel rascher als sonst. Es hat dies offenbar in der im Alter eintretenden Schwäche des Gedächtnisses seinen Grund; es bleibt uns für einen grösseren Zeitraum nicht mehr wie sonst die Erinnerung an all' das Einzelne, was während dessen an uns vorübergegangen ist. Ich führe ein beschauliches, zufriedenes und resignirtes Leben. Von keinem der gewöhnlichen Altersgebrechen heimgesucht, mich eines glücklichen Familienlebens erfreuend und versehen mit Allem, was für das äussere Leben wünschenswerth ist, könnte ich ganz glücklich dem Schlusse des Daseins entgegensehen, wenn nicht die Betrachtung, wie so ganz nutzlos ein solches Leben ist, mich öfters tief verstimmte. Doch sind solche Launen von kurzer Dauer, und ich beruhige mich mit der Erkenntniss, dass zu Nichts mehr die Kräfte reichen. Sie wissen, dass ich längst die Vorlesungen und theilweise auch das Practicum aufgegeben habe. Nun gedenke ich mich auch von meiner letzten Obliegenheit, der Prüfung der Mediciner, die ich seit 44 Jahren gehalten habe, dispensiren zu lassen. Nur die kleinen Geschäfte, die mit dem Secretariat der Societät verbunden sind, werde ich, so lange es geht, beibehalten. — Ich lese ungeheuer viel (NB. ohne Brille) — Romane, Geschichte, Reisen u. s. w., — nur keine Abhandlungen über

organische Chemie. Aber so viel Genuss es mir verschafft, so ist es doch nur eine momentane Unterhaltung, denn ich vergesse bald Alles wieder; wie mit einem Schwamm ist Alles bald wieder ausgewischt. Aber am Ende, was thue ich jetzt noch damit. Mit grossem Vergnügen lese ich jetzt (zum zweiten Mal) Humboldt's Leben von Bruhns und Humboldt's Briefe an Varnhagen. Welch ein Koloss an Geist und Wissen war er!

Doch ich will schliessen und will Sie nicht länger mit meinem Ich langweilen.

In treuester Anhänglichkeit

Ihr

Wöhler.«

P. S. »Fontenelle war 100 Jahre alt, als er in einer Gesellschaft neben einer Dame sass, die ihren Fächer fallen liess. Er bemühte sich ihn aufzuheben, aber es ging nicht. Ah! sagte er, *que n'ai-je plus mes quatre-vingts ans*.

Que n'ai-je plus mes soixante ans kann ich sagen.«

Der Verfasser dieser Blätter ist sorglich bemüht gewesen, den Helden derselben, soweit dies möglich war, seine Geschichte selber erzählen zu lassen. Zu dem Ende hat er aus dem reichen Schatze der zwischen Wöhler und Liebig gewechselten Briefe eine nicht geringe Anzahl seiner Skizze eingefügt. Es wird daher den Leser vielleicht interessiren, dass dieser Briefwechsel mit seinem Freunde auch nach dem Tode desselben für Wöhler noch eine Quelle der Erheiterung und Erbauung gewesen ist.

Hören wir, was er selber darüber sagt:

»— Eine andere Beschäftigung in meinem klösterlichen Leben war, dass ich in den Briefen, die Liebig von mir hatte, blätterte, um dieses und jenes in den Briefen von Liebig an mich wieder zu verstehen und mich in jene Zeiten und Zustände zurückzusetzen. Diese Briefe, — wohl 6—700, — hat Liebig, was ich gar nicht wusste, seit 1829 bis 1873 aufbewahrt und hat sie seinem Enkel, Justus Carriere, der ein eifriger Autographen-Sammler ist, vermacht. Dieser hat sie nach den Jahren wohl geordnet, und von ihm habe ich sie geliehen. Legen Sie es mir nicht als eitle Einbildung aus, wenn ich sage, dass ich viele von diesen Briefen mit Vergnügen gelesen habe. Wohin ist dieser Humor, diese Beweglichkeit der Phantasie, diese Leichtigkeit des Ausdrucks und vor Allem diese Lust und Freude an der Arbeit! Es war eine glückliche Zeit, diese Zeit unseres Zusammenwirkens, das sich erst lockerte, als Liebig auf weiter tragende

Ideen kam und sich mit der Anwendung der Chemie auf Physiologie und Agricultur zu beschäftigen anfang, während ich durch die Uebersetzung und Herausgabe der Berzelius'schen Werke, die ich nun einmal, schon aus Pietät, übernommen hatte, so viel edle Zeit verlor und im eigenen Schaffen zurückblieb.«

Ob dem Greise, als er die vergilbten Blätter wieder durchlas, auch ein Brief in die Hände gefallen ist, den der Mann in der Vollkraft der Jahre vor vierzig Jahren an Liebig geschrieben hatte? In demselben hatte er dem Freunde eine Stelle aus einem Briefe von Berzelius mitgetheilt:

»Berzelius schreibt: »Ich bin nun in der Lebensperiode, wo nur noch das Gedächtniss für frühere Zeiten übrig ist, aber wo das, was gestern und vorgestern geschah, vollständig vergessen wird. Aus diesem Grunde taue ich jetzt zu keinen anderen Untersuchungen mehr als solchen einfachen, die in wenigen Tagen vollendet werden können, und bei denen man keine verwickelte Details zu behalten hat.« Ist das nicht ein betrübtes Geständniss?«

Die ersten Herbststürme des verflossenen Jahres begannen bereits den Wald zu entlauben. Während des vorausgegangenen Sommers war das Befinden Wöhler's ein völlig befriedigendes gewesen. Der Inhalt der Briefe, welche die Freunde empfangen, bezeugt die unveränderte Frische seines Geistes; die feste Handschrift, von den Schriftzügen jüngerer Jahre kaum zu unterscheiden, bekundet die vollkommenste Freiheit der Bewegung; das Ohr hat seine ganze Schärfe behalten; das unbewaffnete Auge liest ohne Ermüdung die kleinste Schrift, alle Organe des Körpers versehen in erwünschter Weise ihren Dienst. Seine Briefe, obwohl sie die Ermüdung, die langer, anstrengender geistiger Thätigkeit folgt, beklagen, verkünden dankbar die Abwesenheit jedweder Beschwerde des Alters. Er erfreut sich fortwährend gesunden, Geist und Körper erquickenden Schlafes. Bei der Einfachheit und Regelmässigkeit, mit welcher Wöhler lebt, scheint kein Grund gegeben, weshalb dieses theure Leben nicht noch Jahre lang der Wissenschaft und den Freunden erhalten bleiben sollte. Wöhler selber scheint nicht an ein nahes Ende gedacht zu haben. Den Freunden, welche ihn beim Eintritt in das 83. Jahr beglückwünschen, rath er, halb ernst halb im Scherz, erst seinen 90. Geburtstag wieder zu feiern. Die Zeit war ihm gleichwohl kaum mehr noch nach Monaten bemessen. Schon im Anfang des August hatte sich einmal ein plötzlicher Fieberfrost bei ihm eingestellt, aber die krankhaften Erscheinungen waren durch eine gute Nachtruhe vollkommen beseitigt

worden, und Wöhler hatte schon am nächsten Morgen bei vollständiger Wiederkehr des Wohlbefindens den Anfall fast vergessen. August und die Hälfte des September waren ohne Unterbrechung dieses Wohlbefindens vorüber gegangen. Aber am 19. September stellte sich ein ähnlicher Fieberfrost, heftiger als der erste, ein, und obwohl auch in diesem Falle alsbald eintretender Schlaf dem Fieber die Spitze abgebrochen zu haben schien, hatte doch der nächste Morgen keineswegs die erhoffte Besserung gebracht, und schon im laufenden Tage steigerten sich die Krankheitserscheinungen in einem Maasse, dass bei dem geringen Kräftevorrath das Schlimmste zu befürchten stand. Die Aerzte, welche die Symptome eines Ruhranfalls erkannt hatten, suchten durch Opium der Krankheit Herr zu werden, allein sie mussten sich bald sagen, dass ihre Bemühungen hoffnungslos waren. Wöhler hat die Klarheit des Geistes nicht einen Augenblick verloren. Sein anspruchsloses, rücksichtsvolles Wesen verleugnete sich auch während der Krankheit nicht. Wenn er die Angehörigen mit schwacher aber verständlicher Stimme anredete, so waren es zumeist Kundgebungen des Bedauerns über die Mühewaltung, welche er ihnen auflegte. »Wie leid ist es mir«, sagte er noch kurz vor dem Tode, »dass ich das ganze Haus in Bewegung setze.«

Am 23. September in der zehnten Morgenstunde hatte er vollendet.

Es ist ein beglückender Gedanke, dass es ihm erspart geblieben ist, in langem Siechthum dahinzusterben, dass dieses schöne Leben in einem schnellen und sanften Tod einen schönen Abschluss gefunden hat.

Wöhler hatte angeordnet, dass sein Begräbniss ein einfachstes sein solle; entschieden war jedes Leichengepränge von ihm verboten worden. Aber die allseitige Verehrung des edlen Todten und die aufrichtige Theilnahme an dem Schmerze der Hinterbliebenen hatten den Sarg mit Blumen wahrhaft überschüttet. Zu Häupten des Sarges hatte eine sinnige Hand die lorbeergeschmückte Büste Liebig's aufgestellt; waren doch die Freunde, die im Leben so treu zusammengehalten hatten, nunmehr auch im Tode wiederum vereint!

Am 26. September ist Wöhler zur Ruhe bestattet worden. Die Familienglieder, auch die in weiter Ferne wohnenden, waren um den Sarg versammelt. Von den Lehrern der *Georgia Augusta*, soweit dieselben während der Sommerferien in Göttingen geblieben waren, hat wohl Keiner gefehlt; Viele waren nach Hause geeilt, um dem theuren Amtsgenossen die letzte Ehre zu erweisen. Aber auch manche auswärtige Freunde hatten in dieser feierlichen Stunde nicht fehlen wollen. Ebenso waren viele Bürger Göttingen's gekommen, dem Ehrenbürger der Stadt das Geleite zu geben.

Langsam bewegte sich der Zug, an der Stätte seiner Lebensarbeit vorbei, durch die Groner Strasse, die Promenade entlang, welche ihm täglicher Spaziergang gewesen war. Auf dem neuen Friedhofe vor dem Groner Thore, auf leichter Anhöhe, wo sich ein Blick in das freundliche Leinethal öffnet, hatte Wöhler vor kaum Jahresfrist einen Erbbegräbnissplatz erworben. Dort hat er, der Erste aus dem Familienkreise geschiedene, seine letzte Ruhestätte gefunden.

Ueber dem Grabe, welches die sterbliche Hülle unseres Freundes umschliesst, erhebt sich kein Denkmal von Erz und Marmor. Er hatte den Wunsch ausgesprochen, dass eine einfache Steinplatte mit dem Namen Friedrich Wöhler die Stätte bezeichnen solle, wo er ruhen würde.

Dem Wunsche des Dahingeshiedenen zu entsprechen ist den überlebenden Angehörigen Erfüllung einer heiligen Pflicht gewesen. Die Schüler, die Freunde, die Fachgenossen ehren die Bescheidenheit des Mannes: sie wollen es sich aber gleichwohl nicht nehmen lassen, der Dankbarkeit gegen den Lehrer, der Verehrung für den Freund, der Bewunderung des Forschers in einem sichtbaren Gedenkzeichen Ausdruck zu leihen. Von vielen Seiten ist das Verlangen laut geworden, die äussere Erscheinung des Mannes, wie sie in der Erinnerung der Zeitgenossen lebt, für spätere Geschlechter in dauerndem Bilde festzuhalten. Auch im Kreise der deutschen chemischen Gesellschaft, welche vom Tage ihrer Gründung an glücklich war, den Dahingeshiedenen als Ehrenmitglied zu besitzen, deren Berichte er mit jenem reizenden Gedenkblatt aus seiner Jugend hat schmücken wollen, deren Geschicke er als Präsident geleitet hat, — auch im Kreise der chemischen Gesellschaft ist dieser Wunsch lebhaft empfunden worden, und der Vorstand derselben hat sich die Aufgabe gestellt, zu der Verwirklichung dieses Wunsches nach Kräften beizutragen¹⁾. Dass ihm die Lösung dieser Aufgabe gelingen werde, dafür bürgt vielleicht der Erfolg, welchen seine Bemühungen um die Errichtung der Statue des vorangegangenen Arbeitsgenossen errungen haben. Und wenn unser Blick an dem herrlichen Denkmale haftet, welches die dankbaren Zeitgenossen an der Stelle, wo er während seines Lebensabends thätig war, dem Andenken Liebig's geweiht haben, wohl dürfen wir dann der freudigen Zuversicht leben, dass in nicht ferner Zeit auch das Standbild Wöhler's an der Stätte seiner langen und segensreichen Wirksamkeit sich erheben werde!

A. W. H.

Anmerkungen:

a) [S. 3128] Ein grosser Theil dieser Aufzeichnungen ist bereits zu Wöhler's Lebzeiten von seinem langjährigen Freunde, Prof. Charles Joy in New-York, in einer biographischen Skizze veröffentlicht worden. Diese Skizze ist gelegentlich Wöhler's 80. Geburtstage unter dem Titel: *Biographical Sketch of Frederick Wöhler* in *The Popular Science Monthly conducted by E. L. and W. J. Youmans* (Vol. XVII, No. IV, August 1880, 539) erschienen.

b) [S. 3130] Einer der Besten von Frankfurt's Bürgern. Anonymer Aufsatz aus dem Frankfurter Journal No. 701, 20. Sept. 1882.

c) [S. 3130] Vergl. Biographie Wöhler's von G. Veith. Einladungsschrift zu der am 5. April 1871 stattfindenden öffentlichen Prüfung der Wöhlerschule. Frankfurt a/M. 1871.

d) [S. 3131] Meine unmittelbare Quelle für diese Anekdote ist die oben citirte Skizze von Joy. Sie ist mir indessen auch von anderen Freunden und Zeitgenossen Wöhler's erzählt worden, so dass an ihrer Authenticität wohl nicht gezweifelt werden kann. Die Aufzeichnungen Wöhler's enthalten sie nicht.

e) [S. 3136] Picard bestimmte 1856 zuerst den Harnstoffgehalt des normalen Menschenblutes zu 0.016 pCt. Wurtz fand durchschnittlich im Blute der Rinder 0.0192 pCt. Harnstoff. Scherer, Strecker, Meissner haben Spuren von Harnstoff im Blute nachgewiesen.

f) [S. 3137] Vergl.: »Aus Briefen von J. v. Berzelius an F. Wöhler in den Jahren 1823—1848.« Deutsche Revue III, 7.

g) [S. 3141] Ueber F. Versmann's Bestrebungen, die Wolframbronzenfarben in die Industrie einzuführen, vergl. *International Exhibition, London 1862, Reports of the Juries* p. 83.

h) [S. 3145] Die Originale dieser Briefe, der Zahl nach mehrere Hundert, befinden sich im Besitze der Königl. schwedischen Akademie der Wissenschaften. Sie sind alle in schwedischer Sprache geschrieben mit Ausnahme des ersten, welcher im Texte mitgetheilt ist.

i) [S. 3170] Poggendorff wohnte während der Jahre, welche Wöhler in Berlin verlebte, in der noch heute stehenden alten Sternwarte am östlichen Ende der Dorotheenstrasse.

k) [S. 3223] »Es wird Sie, hochverehrter Freund, vielleicht interessieren, dass in den letzten 42 Semestern im Ganzen 8243 Studirende chemische Vorlesungen zu Göttingen hörten:

vom Winter-Semester 1845/46 bis Sommer-Semester 1852	1751
» » » 1852/53 » » » 1859	2952
» » » 1859/60 » » » 1866	3540
	8243.

Es steht die Chemie allen anderen Unterrichtszweigen voran. Darauf folgt Philologie u. s. w.« (Auszug aus einem Briefe des Curators der Universität Göttingen, Geheimrath von Warnstedt, an F. Wöhler.)

l) [S. 3273] Der von dem Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft zur Errichtung eines Wöhler-Denkmal's erlassene Aufruf ist in den »Berichten« der Gesellschaft XVI, S. 272 abgedruckt

Literaturnachweise:

- ¹⁾ [S. 3132] »Ueber das Selen in einem Böhmischen Fossile und in dem daraus bereiteten Vitriolöle.« Gilb. Ann. 1821, 69, S. 264.
- ²⁾ [S. 3135] »Ueber einige Verbindungen des Cyans (Blaustoffs).« Gilb. Ann. 1821, 69, S. 271.
- ³⁾ [S. 3136] »Ueber die eigenthümliche Säure, welche entsteht, wenn Cyan (Blaustoff) von Alkalien aufgenommen wird.« Gilb. Ann. 1822, 71, S. 95. — »Bildung der Cyansäure auf neuem Wege und fernere Untersuchungen über die Cyansäure und deren Salze.« Gilb. Ann. 1823, 73, 157.
- ⁴⁾ [S. 3136] »Versuche über den Uebergang von Materien in den Harn.« Tiedemann, Zeitschr. 1824, 1, S. 125 und S. 290.
- ⁵⁾ [S. 3138] »Vortheilhafte Methode zur Darstellung des Kaliums.« Pogg. Ann. 1825, 4, S. 23.
- ⁶⁾ [S. 3140] »Ueber das Wolfram.« Stockholm, Akad. Handl. 1824, p. 99; Pogg. Ann. 1824, 2, S. 345.
- ⁷⁾ [S. 3141] »Ueber eine besondere Art von Verbindungen.« Pogg. Ann. 1824, 1, S. 231.
- ⁸⁾ [S. 3141] »Ueber Cyan-Verbindungen.« Pogg. Ann. 1825, 3, S. 177.
- ⁹⁾ [S. 3141] »Analytische Versuche über die Cyansäure.« Pogg. Ann. 1824, 1, S. 117.

Arbeiten aus der Berliner Periode:

- ¹⁰⁾ [S. 3149] »Bereitungsart des Chromoxyduls.« Pogg. Ann. 1827, 10, S. 46.
- ¹¹⁾ [S. 3150] »Ueber das Aluminium.« Pogg. Ann. 1827, 11, S. 146.
- ¹²⁾ [S. 3150] »Ueber das Beryllium und Yttrium.« Pogg. Ann. 1828, 13, S. 577.
- ¹³⁾ [S. 3150] »Ueber den Pyrochlor.« Pogg. Ann. 1826, 7, S. 417.
- ¹⁴⁾ [S. 3150] »Ueber die Zusammensetzung des Haytorits.« Pogg. Ann. 1828, 7, S. 136.
- ¹⁵⁾ [S. 3150] »Ueber die Zusammensetzung der phosphorsauren und arseniksauren Bleierze.« Pogg. Ann. 1825, 4, S. 161.
- ¹⁶⁾ [S. 3150] »Ueber die Honigsteinsäure.« Pogg. Ann. 1826, 7, S. 325.
- ¹⁷⁾ [S. 3150] »Ueber die Wirkung des Palladiums auf die Weingeist-Flamme.« Pogg. Ann. 1825, 3, S. 71.
- ¹⁸⁾ [S. 3150] »Ueber Gewinnung des Phosphors.« Pogg. Ann. 1829, 17, S. 177.
- ¹⁹⁾ [S. 3150] »Ueber Sementini's jodige Säure.« Pogg. Ann. 1826, 8, S. 95.

²⁰⁾ [S. 3150] »Ueber die Reduction von Kohle aus Schwefelkohlenstoff.« Pogg. Ann. 1829, 17, S. 482.

²¹⁾ [S. 3150] »Ueber die Zersetzung mehrerer Chlormetalle durch ölbildendes Gas.« Pogg. Ann. 1828, 13, S. 297.

²²⁾ [S. 3150] »Methode, Arsenik von Nickel und Kobalt zu scheiden.« Pogg. Ann. 1826, 6, S. 227.

²³⁾ [S. 3150] »Ueber ein gasförmiges Fluormangan.« Pogg. Ann. 1827, 9, S. 619.

²⁴⁾ [S. 3150] »Bereitungsart des äpfelsauren Bleioxyds.« Pogg. Ann. 1827, 10, S. 104.

²⁵⁾ [S. 3150] »Ueber die Natur der Kohlenstickstoffsäure.« Pogg. Ann. 1828, 13, S. 488.

²⁶⁾ [S. 3151] »Ueber künstliche Bildung von Harnstoff.« Pogg. Ann. 1828, 12, S. 253.

²⁷⁾ [S. 3151 und 3153] »Ueber die Zusammensetzung der Cyansäure.« Pogg. Ann. 1825, 5, S. 385.

²⁸⁾ [S. 3152] »Bildung von Harnstoff aus Harnsäure.« Pogg. Ann. 1829, 15, S. 529.

²⁹⁾ [S. 3158] »Ueber die Zusammensetzung der Honigsteinsäure« (gemeinsam mit J. Liebig). Pogg. Ann. 1830, 18, S. 161.

³⁰⁾ [S. 3158] »Ueber die Zersetzung des Harnstoffs und der Harnsäure durch höhere Temperatur.« Pogg. Ann. 1829, 15, S. 619.

³¹⁾ [S. 3169] »Untersuchungen über die Cyansäuren« (gemeinsam mit J. Liebig). Pogg. Ann. 1830, 20, S. 369.

Arbeiten aus der Casseler Periode:

³²⁾ [S. 3175] »Untersuchungen über das Radikal der Benzoësäure« (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Pharm. 1832, 3, S. 249.

³³⁾ [S. 3180] »Leichte Darstellungsweise des übermangansauren Kali's.« Pogg. Ann. 1833, 27, S. 626.

³⁴⁾ [S. 3180] »Ueber Darstellung von arsenikfreiem Antimon.« Ann. Pharm. 1833, 5, S. 20.

³⁵⁾ [S. 3180] »Ueber die Gewinnung von Iridium und Osmium aus dem Platinrückstand.« Ann. Pharm. 1834, 9, S. 149.

³⁶⁾ [S. 3180] »Ueber die Darstellung von krystallisirtem Chromoxyd.« Ann. Pharm. 1835, 13, S. 40.

³⁷⁾ [S. 3180] »Ueber borsaure Talkerde.« Pogg. Ann. 1833, 28, S. 525.

³⁸⁾ [S. 3181] »Ueber krystallisirte Doppelsalze von Zinkoxyd mit kohlensauren Alkalien.« Pogg. Ann. 1833, 28, S. 615.

³⁹⁾ [S. 3181] »Analyse eines krystallisirten Arsenik-Nickels.« Ann. Pharm. 1832, 4, S. 192.

⁴⁰⁾ [S. 3181] »Thorerde im Pyrochlor.« Ann. Pharm. 1833, 8, S. 154.

⁴¹⁾ [S. 3181] »Ueber die Krystallform des Eisens.« Ann. Pharm. 1833, 8, S. 171.

⁴²⁾ [S. 3181] »Ueber die Dimorphie der arsenigen Säure.« Ann. Pharm. 1833, 8, S. 152.

⁴³⁾ [S. 3181] »Ueber die Zusammensetzung der Schwefelweinsäure« (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Pharm. 1832, 1, S. 37.

⁴⁴⁾ [S. 3181] »Vermischte chemische Notizen« (Cyan-Schwefelwasserstoffsäure, Naphtalin-Schwefelsäure, Aether-Bildung durch Fluorbor, Bariumsuperoxyd, gelbes Bleioxyd, grünes Chromoxyd, — gemeinsam mit J. Liebig). Pogg. Ann. 1832, 24, S. 167.

⁴⁵⁾ [S. 3181 und 3182] »Vermischte chemische Bemerkungen« (Titaneisen, basisches chromsaures Bleioxyd, Kupferoxydul, Eisenoxydul, Manganoxydul, Nickel, — gemeinsam mit J. Liebig). Pogg. Ann. 1831, 21, S. 578.

⁴⁶⁾ [S. 3182] »Physikalisch-chemische Beschreibung der Schwefelwasser-Quellen zu Nenndorf« (gemeinsam mit H. d'Oleire). Ann. Pharm. 1835, 17, S. 286.

Arbeiten aus der Göttinger Periode:

⁴⁷⁾ [S. 3187] »Ueber die Bildung des Bittermandelöls« (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Pharm. 1837, 22, S. 1; vgl. auch »Verbesserung bei der Bereitung des Amygdalins« (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Pharm. 1837, 24, S. 45, und »Vorschlag zur Einführung eines neuen Arzneimittels anstatt des destillirten Kirschchlorbeer- und Bittermandelwassers« (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Pharm. 1837, 22, S. 24.

⁴⁸⁾ [S. 3191] »Untersuchungen über die Natur der Harnsäure« (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Pharm. 1838, 26, S. 241.; vgl. auch »Ueber Marcet's Xanthic-Oxyd« (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Pharm. 1838, 26, S. 340, ferner »Bemerkung zu Fritzsche's Notiz über Purpursäure« (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Pharm. 1839, 29, S. 332, und »Verhalten des Alloxans beim Sieden mit Wasser (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Chem. Pharm. 1841, 38, S. 357.

⁴⁹⁾ [S. 3191] »Verfahren um Substanzen mit Wasser über 100° zu erhitzen.« Ann. Chem. Pharm. 1857, 103, S. 117.

⁵⁰⁾ [S. 3196] »Beobachtung über das Wasserstoffsuperoxyd.« Ann. Chem. Pharm. 1854, 91, S. 127.

⁵¹⁾ [S. 3196] »Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak.« Ann. Chem. Pharm. 1865, 136, S. 256.

⁵²⁾ [S. 3196] »Apparat zur Wasserbildung.« Ann. Chem. Pharm. 1871, 157, S. 111.

⁵³⁾ [S. 3196, 3204 und 3218] »Vermischte Beobachtungen« (Phosphormangan, Uebermangansäure, blauer Schwefel?, Zinnjodür, Aethylamin, Aldehyd-Ammoniak). Ann. Chem. Pharm. 1853, 86, S. 371.

⁵⁴⁾ [S. 3196] »Krystallisirtes Schwefelwasserstoff-Hydrat.« Ann. Chem. Pharm. 1840, 33, S. 125.

⁵⁵⁾ [S. 3196] »Einfluss des Drucks auf das Bestehen von Verbindungen.« Ann. Chem. Pharm. 1853, 85, S. 374.

⁵⁶⁾ [S. 3196] »Verhalten des Arseniks, Antimons und Zinns zu Chlorschwefel.« Ann. Chem. Pharm. 1850, 73, S. 374.

⁵⁷⁾ [S. 3196] »Ueber eine neue Bildungsweise des Phosphorsulfochlorids.« Ann. Chem. Pharm. 1855, 93, S. 274.

⁵⁸⁾ [S. 3196] »Vorlesungsversuche« (liquide schweflige Säure). Ann. Chem. Pharm. 1866, 137, S. 371.

⁵⁹⁾ [S. 3196] »Verhalten der in Wasser gelösten schwefligen Säure bei 200°.« Ann. Chem. Pharm. 1862, 124, S. 128.

- ⁶⁰⁾ [S. 3196] »Beobachtungen über die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Sauerstoffgas.« Ann. Chem. Pharm. 1852, 81, S. 255.
- ⁶¹⁾ [S. 3196] »Ueber die Darstellung des Selens aus Selenblei.« Ann. Chem. Pharm. 1842, 41, S. 122.
- ⁶²⁾ [S. 3197] »Ueber die Wirkung des Zinks auf selenige Säure.« Ann. Chem. Pharm. 1847, 63, S. 279.
- ⁶³⁾ [S. 3197] »Ueber das Stickstoffselen.« Ann. Chem. Pharm. 1859, 109, S. 375.
- ⁶⁴⁾ [S. 3197] »Farbloser Phosphor.« Ann. Chem. Pharm. 1843, 45, S. 249.
- ⁶⁵⁾ [S. 3197] »Ueber die Löslichkeit der Knochen in Wasser.« Ann. Chem. Pharm. 1856, 98, S. 143.
- ⁶⁶⁾ [S. 3197] »Ueber das Bor« (gemeinsam mit H. Sainte-Claire Deville). Ann. Chem. Pharm. 1857, 101, S. 113 und S. 347.
- ⁶⁷⁾ [S. 3197] »Ueber das sogenannte graphitförmige Bor.« Ann. Chem. Pharm. 1867, 141, S. 268.
- ⁶⁸⁾ [S. 3197] »Ueber das Verhalten des Bors zum Stickoxydgas.« Ann. Chem. Pharm. 1858, 105, S. 259.
- ⁶⁹⁾ [S. 3197] »Ueber den Stickstoffbor.« Ann. Chem. Pharm. 1850, 74, S. 70.
- ⁷⁰⁾ [S. 3198] »Ueber Stickstoffwolfram und Stickstoffmolybdän.« Ann. Chem. Pharm. 1858, 105, S. 258.
- ⁷¹⁾ [S. 3198] »Ueber metallisches Wolfram und Molybdän.« Ann. Chem. Pharm. 1855, 94, S. 255.
- ⁷²⁾ [S. 3198] »Darstellung krystallisirter Molybdänsäure aus Molybdänglanz.« Ann. Chem. Pharm. 1856, 100, S. 376.
- ⁷³⁾ [S. 3198] »Ueber das Phosphormolybdän.« Ann. Chem. Pharm. 1859, 109, S. 374.
- ⁷⁴⁾ [S. 3198] »Ueber das Phosphorwolfram.« Ann. Chem. Pharm. 1851, 79, S. 244.
- ⁷⁵⁾ [S. 3198] »Ueber Amidverbindungen des Wolframs.« Ann. Chem. Pharm. 1850, 73, S. 190.
- ⁷⁶⁾ [S. 3198] »Verhalten von Wolframoxyd, Eisen- und Manganoxydul in Chlorgas.« Ann. Chem. Pharm. 1841, 39, S. 253.
- ⁷⁷⁾ [S. 3198] »Eigenschaften der Tantalsäure.« Ann. Pharm. 1839, 31, S. 120.
- ⁷⁸⁾ [S. 3198] »Ueber das Silicium.« Ann. Chem. Pharm. 1856, 97, S. 266.
- ⁷⁹⁾ [S. 3198] »Verbesserte Darstellung des krystallisirten Siliciums.« Ann. Chem. Pharm. 1857, 102, S. 382.
- ⁸⁰⁾ [S. 3198] »Ueber eine Verbindung von Silicium mit Wasserstoff« (gemeinsam mit H. Buff). Ann. Chem. Pharm. 1857, 103, S. 218.
- ⁸¹⁾ [S. 3199] »Ueber das Siliciumwasserstoffgas.« Ann. Chem. Pharm. 1858, 107, S. 112. — »Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Siliciumwasserstoffgases.« Deutsch. Naturf.-Versamml., Bericht 1859, 34, S. 173; vgl. auch »Vorlesungsversuche« (Siliciumwasserstoffgas). Ann. Chem. Pharm. 1866, 137, S. 369.
- ⁸²⁾ [S. 3199] »Ueber das Silicium-Mangan.« Ann. Chem. Pharm. 1858, 106, S. 54.

- ⁸³⁾ [S. 3200] »Neue Silicium-Verbindungen.« Ann. Chem. Pharm. 1863, 125, S. 255.
- ⁸⁴⁾ [S. 3200] »Ueber Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff und Wasserstoff.« Ann. Chem. Pharm. 1863, 127, S. 257.
- ⁸⁵⁾ [S. 3200] »Ueber neue Verbindungen des Siliciums« (gemeinsam mit H. Buff). Ann. Chem. Pharm. 1857, 104, S. 94.
- ⁸⁶⁾ [S. 3200] »Siliciumoxyd im Rückstand von der Auflösung des Roheisens.« Ann. Chem. Pharm. 1857, 104, S. 374.
- ⁸⁷⁾ [S. 3200] »Ueber den Rückstand von der Auflösung des Roheisens.« Ann. Chem. Pharm. 1850, 74, S. 112.
- ⁸⁸⁾ [S. 3201] »Ueber das Stickstoffsilicium« (gemeinsam mit H. Sainte-Claire Deville). Ann. Chem. Pharm. 1857, 104, S. 256.
- ⁸⁹⁾ [S. 3201] »Ueber die directe Bildung des Stickstoffsiliciums« (gemeinsam mit H. Sainte-Claire Deville). Ann. Chem. Pharm. 1859, 110, S. 248.
- ⁹⁰⁾ [S. 3201] »Ueber die Affinität zwischen Stickstoff und Titan« (gemeinsam mit H. Sainte-Claire Deville). Ann. Chem. Pharm. 1857, 103, S. 230.
- ⁹¹⁾ [S. 3201 und 3202] »Ueber die Natur des metallischen Titans.« Ann. Chem. Pharm. 1850, 73, S. 34.
- ⁹²⁾ [S. 3201] »Ueber eine neue Bildungsweise des Stickstofftitans.« Ann. Chem. Pharm. 1858, 105, S. 108.
- ⁹³⁾ [S. 3202] »Ueber das Cyan-Titanchlorid.« Ann. Chem. Pharm. 1850, 73, S. 219.
- ⁹⁴⁾ [S. 3202] »Ueber eine Verbindung von Titanchlorid mit Cyanwasserstoff.« Ann. Chem. Pharm. 1850, 73, S. 226.
- ⁹⁵⁾ [S. 3202] »Phosphortitan.« Ann. Chem. Pharm. 1853, 87, S. 375.
- ⁹⁶⁾ [S. 3202] »Methode zur Darstellung reiner Titansäure.« Ann. Chem. Pharm. 1850, 74, S. 212.
- ⁹⁷⁾ [S. 3202] »Bereitung von reinem Kalihydrat.« Ann. Chem. Pharm. 1853, 87, S. 373.
- ⁹⁸⁾ [S. 3202] »Bereitungsmethode von Kali-Bicarbonat.« Ann. Pharm. 1837, 24, S. 49.
- ⁹⁹⁾ [S. 3202] »Warnung« (Ueber Explosionen bei Darstellung des Kaliums). Ann. Chem. Pharm. 1844, 49, S. 361.
- ¹⁰⁰⁾ [S. 3202] »Officinelles Jodkalium und Phosphorsäure.« Ann. Chem. Pharm. 1841, 39, S. 123.
- ¹⁰¹⁾ [S. 3203] »Verbrennungen durch Bariumsuperoxyd.« Ann. Chem. Pharm. 1851, 78, S. 125.
- ¹⁰²⁾ [S. 3203] »Vorlesungsversuch mit Aluminium.« Ann. Chem. Pharm. 1860, 116, S. 127.
- ¹⁰³⁾ [S. 3203] »Blatt-Aluminium.« Ann. Chem. Pharm. 1860, 113, S. 249.
- ¹⁰⁴⁾ [S. 3203] »Ueber die Reduction des Aluminiums aus Kryolith.« Ann. Chem. Pharm. 1856, 99, S. 255.

- ¹⁰⁵) [S. 3203] »Zur Kenntniss des Aluminiums.« Ann. Chem. Pharm. 1845, 53, S. 422. — »Notiz über das Aluminium.« Ann. Chem. Pharm. 1855, 93, S. 365. — »Beobachtungen über das Aluminium.« Göttingen, Nachrichten 1860, S. 62.
- ¹⁰⁶) [S. 3203] »Ueber eine krystallisirte Verbindung von Chrom und Aluminium.« Ann. Chem. Pharm. 1858, 106, S. 118.
- ¹⁰⁷) [S. 3203] »Titan-Aluminium.« Ann. Chem. Pharm. 1860, 113, S. 248.
- ¹⁰⁸) [S. 3203] »Ueber krystallisirte Verbindungen von Aluminium mit Metallen.« Ann. Chem. Pharm. 1860, 115, S. 102.
- ¹⁰⁹) [S. 3203] »Verbindungen des Magnesiums und Calciums mit Aluminium.« Ann. Chem. Pharm. 1866, 138, S. 253.
- ¹¹⁰) [S. 3203] »Leichte Darstellungsweise des metallischen Chroms.« Ann. Chem. Pharm. 1859, 111, S. 230. — »Beobachtungen über das Chrom.« Göttingen, Nachrichten 1859, S. 147.
- ¹¹¹) [S. 3203] »Ueber das Chrombromid.« Ann. Chem. Pharm. 1859, 111, S. 382.
- ¹¹²) [S. 3203] »Ueber ein magnetisches Chromoxyd.« Ann. Chem. Pharm. 1859, 111, S. 117.
- ¹¹³) [S. 3203] »Zur Kenntniss des Ceriums.« Ann. Chem. Pharm. 1867, 144, S. 251.
- ¹¹⁴) [S. 3203] »Ueber die Darstellung des Ferrum pulveratum.« Ann. Chem. Pharm. 1855, 94, S. 125. — »Nachträgliche Notiz in Betreff der Bereitungsweise des Ferrum pulveratum.« Ann. Chem. Pharm. 1855, 95, S. 192.
- ¹¹⁵) [S. 3204] »Ueber ein neues Eisen-Präparat.« Ann. Chem. Pharm. 1837, 22, S. 56.
- ¹¹⁶) [S. 3204] »Bereitung des wasserfreien Eisenchlorürs.« Ann. Chem. Pharm. 1866, Suppl. 4, S. 255.
- ¹¹⁷) [S. 3204] »Darstellung des Urans.« Ann. Chem. Pharm. 1842, 41, S. 345.
- ¹¹⁸) [S. 3204] »Verhalten des Braunsteins zum salpetrigsauren Natron.« Ann. Chem. Pharm. 1861, 119, S. 375.
- ¹¹⁹) [S. 3204] »Blei von kupferrother Farbe.« Ann. Chem. Pharm. 1862, Suppl. 2, S. 135.
- ¹²⁰) [S. 3204] »Vortheilhafte Bereitungsweise des Bleisuperoxyds.« Ann. Chem. Pharm. 1854, 90, S. 383.
- ¹²¹) [S. 3204] »Doppelsalz von schwefelsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurem Ammoniak.« Ann. Chem. Pharm. 1842, 43, S. 126.
- ¹²²) [S. 3204 und 3205] »Proportionirte Verbindung von Silberoxyd und Bleioxyd.« Ann. Chem. Pharm. 1838, 28, S. 237.
- ¹²³) [S. 3204] »Reduction des Thalliums aus dem Chlorür.« Ann. Chem. Pharm. 1872, 164, S. 74.
- ¹²⁴) [S. 3204] »Notiz über die Gewinnung von Thallium.« Ann. Chem. Pharm. 1867, 142, S. 263.
- ¹²⁵) [S. 3204] »Verbindung von Thalliumchlorür mit Eisenchlorid.« Ann. Chem. Pharm. 1867, 144, S. 250.

- ¹²⁶⁾ [S. 3204] »Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kupferoxydsalze.« Ann. Chem. Pharm. 1851, 79, S. 127.
- ¹²⁷⁾ [S. 3204] »Krystallisirtes Kupfer durch Phosphor.« Ann. Chem. Pharm. 1851, 79, S. 126.
- ¹²⁸⁾ [S. 3204] »Kupfer in Chlorwasserstoffgas.« Ann. Chem. Pharm. 1858, 105, S. 360.
- ¹²⁹⁾ [S. 3204] »Eigenschaften des Kupferchlorürs.« Ann. Chem. Pharm. 1864, 130, S. 373.
- ¹³⁰⁾ [S. 3204] »Ueber Bereitung des Calomels auf nassem Wege.« Ann. Chem. Pharm. 1854, 90, S. 124.
- ¹³¹⁾ [S. 3205] »Ueber eigenthümliche Metall-Reductionen auf nassem Wege.« Ann. Chem. Pharm. 1853, 85, S. 253.
- ¹³²⁾ [S. 3205] »Ueber die Bildung des Silbersuperoxyds durch Ozon.« Ann. Chem. Pharm. 1868, 146, S. 263.
- ¹³³⁾ [S. 3205] »Ueber das Verhalten einiger Metalle im electrischen Strom.« Ann. Chem. Pharm. 1868, 146, S. 375.
- ¹³⁴⁾ [S. 3205] »Ueber eine neue Bildungsweise des Silberoxyduls.« Ann. Chem. Pharm. 1857, 101, S. 363.
- ¹³⁵⁾ [S. 3205] »Neue Silberoxydulsalze.« Ann. Chem. Pharm. 1860, 114, S. 119.
- ¹³⁶⁾ [S. 3205] »Palladiumoxydul in Wasserstoffgas.« Ann. Chem. 1874, 174, S. 60.
- ¹³⁷⁾ [S. 3205] »Notiz über ein Palladiumsalz.« Ann. Chem. 1874, 174, S. 199.
- ¹³⁸⁾ [S. 3205] »Notiz über das Verhalten des Palladiums in der Alkoholflamme.« Ann. Chem. 1877, 184, S. 128.
- ¹³⁹⁾ [S. 3205] »Zur Kenntniss des Osmiums.« Ann. Chem. Pharm. 1866, 140, S. 253.
- ¹⁴⁰⁾ [S. 3205] »Osmium-Iridium in verarbeitetem Gold.« Ann. Pharm. 1839, 29, S. 336.
- ¹⁴¹⁾ [S. 3205] »Ueber den Platingehalt der Platinrückstände (gemeinsam mit A. Mucklé).« Ann. Chem. Pharm. 1857, 104, S. 368.

- ¹⁴²⁾ [S. 3205] »Analyse des Pyrochlors.« Pogg. Ann. 1839, 48, S. 83.
- ¹⁴³⁾ [S. 3206] »Thorerdegehalt des Pyrochlors.« Pogg. Ann. 1847, 70, S. 336.
- ¹⁴⁴⁾ [S. 3206] »Ueber den Kryptolith, eine neue Mineralspecies.« Ann. Chem. Pharm. 1846, 57, S. 268.
- ¹⁴⁵⁾ [S. 3206] »Ueber den Anthosiderit, eine neue Mineral-Species aus Brasilien (gemeinsam mit J. F. L. Hausmann).« Erdm. J. f. pract. Chem. 1841, 22, S. 412.
- ¹⁴⁶⁾ [S. 3206] »Ueber zwei neue Kobaltminerale von Skutterud in Norwegen.« Pogg. Ann. 1838, 43, S. 591. — »Ueber zwei neue Kobaltminerale von Modum in Norwegen.« Leonhard und Bronn, N. Jahrb. f. Miner. 1838, 3, S. 288.

- ¹⁴⁷⁾ [S. 3206] »Notiz über den Euchroit.« Ann. Chem. Pharm. 1844, 51, S. 285.
- ¹⁴⁸⁾ [S. 3206] »Ueber den Pachnolith von Grönland.« Ann. Chem. 1876, 180, S. 281.
- ¹⁴⁹⁾ [S. 3206] »Analyse des Pyrosmaliths.« Ann. Chem. Pharm. 1870, 156, S. 85.
- ¹⁵⁰⁾ [S. 3206 und 3209] »Notiz über die Analyse der Rothgültigerze.« Ann. Pharm. 1838, 27, S. 157.
- ¹⁵¹⁾ [S. 3206] »Ueber den Lipidomelan« (gemeinsam mit J. F. L. Hausmann). Erdm. J. f. pract. Chem. 1840, 20, S. 258.
- ¹⁵²⁾ [S. 3206] »Ueber das Schilfglaserz« (gemeinsam mit J. F. L. Hausmann). Pogg. Ann. 1839, 46, S. 146.
- ¹⁵³⁾ [S. 3206] »Ueber ein neues Mineral von Bornéo.« Ann. Chem. Pharm. 1866, 139, S. 116.
- ¹⁵⁴⁾ [S. 3206] »Vorkommen des Laurits im Platinerz von Oregon.« Ann. Chem. Pharm. 1869, 151, S. 374.
- ¹⁵⁵⁾ [S. 3206] »Ueber Gediengen-Blei und Bleioxyd aus Mexico.« Ann. Chem. Pharm. 1856, 100, S. 127.
- ¹⁵⁶⁾ [S. 3206] »Anatas im Thoneisenstein.« Göttinger gel. Anz. 1867, S. 274.
- ¹⁵⁷⁾ [S. 3207] »Ueber den Vanadingehalt des Uranpecherzes.« Pogg. Ann. 1841, 54, S. 600. — »Neues Vorkommen des Vanadiums.« Ann. Chem. Pharm. 1842, 41, S. 345.
- ¹⁵⁸⁾ [S. 3207] »Vanadin im Gelbbleierze.« Ann. Chem. Pharm. 1857, 102, S. 383.
- ¹⁵⁹⁾ [S. 3207] vgl. Berg- und Hüttenmänn. Zeitschr. 23, S. 119.
- ¹⁶⁰⁾ [S. 3207] vgl. Berzelius' Jahresb. 26, S. 389.
- ¹⁶¹⁾ [S. 3207] »Arsenikgehalt des Carlsbader Sprudelsteins.« Ann. Chem. Pharm. 1850, 73, S. 217.
- ¹⁶²⁾ [S. 3207] »Zusammensetzung der Salzsoole bei Rodenberg.« Ann. Pharm. 1836, 17, S. 315.
- ¹⁶³⁾ [S. 3207] »Ueber Sauerstoffgas-Entwicklung aus dem organischen Absatz eines Soolwassers.« Ann. Chem. Pharm. 1843, 45, S. 206.
- ¹⁶⁴⁾ [S. 3207] vgl. Liebig-Kopp's Jahresb. 1847/48, S. 1262 Ann.
- ¹⁶⁵⁾ [S. 3207] »Ueber das Färbende im Smaragd.« Ann. Chem. Pharm. 1864, Suppl. 3, S. 127.
- ¹⁶⁶⁾ [S. 3207] »Bemerkungen über den Diamant.« Ann. Chem. Pharm. 1842, 41, S. 346.
- ¹⁶⁷⁾ [S. 3207] »Künstliche Bildung von krystallisirtem Schwefelkies.« Ann. Pharm. 1836, 17, S. 260.
- ¹⁶⁸⁾ [S. 3207] »Bemerkung über Schwefelkies und Speerkies.« Ann. Chem. Pharm. 1854, 90, S. 256.
- ¹⁶⁹⁾ [S. 3207] »Analyse eines Meteoreisens.« Ann. Chem. Pharm. 1852, 81, S. 252.
- ¹⁷⁰⁾ [S. 3207] »Analyse des Meteoreisens von Rasgata.« Ann. Chem. Pharm. 1852, 82, S. 243.

¹⁷¹⁾ [S. 3207] »Analyse der Meteorsteine von Mezö-Madaras in Siebenbürgen.« Ann. Chem. Pharm. 1855, 96, S. 251. — „*Analysis of the meteorites of Mezö-Madaras in Transylvania*“ (gemeinsam mit E. Atkinson). Phil. Mag. 1856, 11, p. 141.

¹⁷²⁾ [S. 3207] »Ueber den Meteorsteinfall bei Bremervörde.« Ann. Chem. Pharm. 1856, 99, S. 244.

¹⁷³⁾ [S. 3207] »Ueber einen neuen Meteoriten.« Pogg. Ann. 1857, 100, S. 342.

¹⁷⁴⁾ [S. 3207] »Ueber die Bestandtheile des Meteorsteines von Kaba in Ungarn.« Ann. Chem. Pharm. 1859, 109, S. 344. — »Die organische Substanz im Meteorsteine von Kaba.« Ann. Chem. Pharm. 1859, 109, S. 349.

¹⁷⁵⁾ [S. 3207] »Ueber die Bestandtheile des Meteorsteines von Kakova im Temeser Banate.« Ann. Chem. Pharm. 1859, 110, S. 121.

¹⁷⁶⁾ [S. 3207] »Ueber die Bestandtheile des Meteorsteines vom Capland.« Ann. Chem. Pharm. 1859, 110, S. 369. — »Neuere Untersuchungen über die Bestandtheile des Meteorsteins vom Capland.« Wiener Sitzungs-Ber. 1860, 41, S. 565.

¹⁷⁷⁾ [S. 3207] »Ueber das Meteoreisen von Bahia.« Ann. Chem. Pharm. 1860, 115, S. 92.

¹⁷⁸⁾ [S. 3207] »Analyse eines mexicanischen Meteoreisens.« Ann. Chem. Pharm. 1860, 115, S. 95. — »Ueber das Meteoreisen von Toluca in Mexico.« Wiener Sitzungs-Ber. 1856, 20, S. 217.

¹⁷⁹⁾ [S. 3207] »Ueber den Meteorstein von Bachmut.« Wiener Sitzungs-Ber. 1868, 46 II, S. 302.

¹⁸⁰⁾ [S. 3208] »Ueber ein neu aufgefundenes Meteoreisen« (gemeinsam mit W. Wicke). Ann. Chem. Pharm. 1864, 129, S. 121.

¹⁸¹⁾ [S. 3208] »Analyse des Meteoreisens von Ovisak in Grönland.« Ann. Chem. Pharm. 1872, 163, S. 247.

¹⁸²⁾ [S. 3208] »Ueber das angebliche Meteoreisen von der Collina di Brianza bei Mailand.« Göttingen, Nachrichten 1870, S. 31.

¹⁸³⁾ [S. 3208] »Passiver Zustand des Meteoreisens.« Ann. Chem. Pharm. 1852, 82, S. 248.

¹⁸⁴⁾ [S. 3208] »Lithion in Meteoriten.« Ann. Chem. Pharm. 1861, 120, S. 253.

¹⁸⁵⁾ [S. 3208] »Ueber Kohlegehalt von Meteoriten.« Erdm. J. f. pract. Chem. 1859, 77, S. 44.

¹⁸⁶⁾ [S. 3208] »Vergleichende Betrachtungen über die kohligen Meteoriten.« Göttingen, Nachrichten 1864, S. 277.

¹⁸⁷⁾ [S. 3208] »Quantitative Trennung von Nickel und Zink.« Ann. Chem. Pharm. 1854, 89, S. 376.

¹⁸⁸⁾ [S. 3208] »Nickel- und Kobalttrennung.« Ann. Chem. Pharm. 1849, 70, S. 256.

¹⁸⁹⁾ [S. 3208] »Trennung von Kupfer und Palladium.« Ann. Chem. Pharm. 1866, 140, S. 144.

¹⁹⁰⁾ [S. 3208] »Reinigung des Uranoxyds von Nickel, Kobalt und Zink.« Ann. Chem. Pharm. 1845, 56, S. 127.

- ¹⁹¹⁾ [S. 3208] »Trennung von Kobalt und Mangan.« Ann. Pharm. 1839, 29, S. 217.
- ¹⁹²⁾ [S. 3209] »Verhalten der schwefligen Säure zu Arseniksäure« Ann. Pharm. 1839, 30, S. 224.
- ¹⁹³⁾ [S. 3209] »Arsenikgehalt des Zinns.« Ann. Pharm. 1839, 29, S. 216.
- ¹⁹⁴⁾ [S. 3209] »Arsenikgehalt des Roheisens.« Ann. Pharm. 1839, 31, S. 95.
- ¹⁹⁵⁾ [S. 3209] »Reaction auf phosphorige Säure.« Ann. Chem. Pharm. 1841, 39, S. 252.
- ¹⁹⁶⁾ [S. 3209] »Reactionen.« Ann. Chem. Pharm. 1840, 34, S. 235.
- ¹⁹⁷⁾ [S. 3209] »Merkwürdiger Fall von Arsenikvergiftung.« Ann. Chem. Pharm. 1844, 52, S. 141.
- ¹⁹⁸⁾ [S. 3210] »Bemerkungen zu dem gerichtlich-chemischen Verfahren bei Arsenik-Vergiftungen.« Ann. Chem. Pharm. 1849, 69, S. 364.
- ¹⁹⁹⁾ [S. 3210] »Ueber den Arsenikgehalt der Harzer Schwefelsäure.« Erdm. Journ. f. pract. Chem. 1845, 35, S. 186.
- ²⁰⁰⁾ [S. 3210] »Ueber die Zusammensetzung des Guano.« Ann. Chem. Pharm. 1841, 37, S. 285. — »Ermittelung des Stickstoffgehalts im Guano.« Erdm. Journ. f. pract. Chem. 1855, 65, S. 230.
- ²⁰¹⁾ [S. 3210] »Ueber die Zusammensetzung des Aventuringlases.« Ann. Chem. Pharm. 1843, 45, S. 134.
- ²⁰²⁾ [S. 3211] »Ueber die Bestimmung des Kohlensäure- und Schwefelwasserstoff-Gehalts der Mineralquellen.« Ann. Pharm. 1839, 32, S. 123.
-
- ²⁰³⁾ [S. 3211] »Ueber die Einwirkung der Cyansäure auf Alkohol und auf Aldehyd« (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Chem. Pharm. 1846, 59, S. 291.
- ²⁰⁴⁾ [S. 3211] »Cyansaures Aethyl- und Methyloxyd« (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Chem. Pharm. 1845, 54, S. 370.
- ²⁰⁵⁾ [S. 3211] »Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs« (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Chem. Pharm. 1845, 54, S. 371.
- ²⁰⁶⁾ [S. 3211] »Ueber das Thialdin und Selenaldin, zwei künstlich darstellbare organische Basen« (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Chem. Pharm. 1847, 61, S. 1.
- ²⁰⁷⁾ [S. 3211] »Ueber die Constitution der Cyanursäure.« Ann. Chem. Pharm. 1847, 62, S. 241.
- ²⁰⁸⁾ [S. 3212] »Ueber die Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur.« Ann. Chem. Pharm. 1841, 37, S. 263.
- ²⁰⁹⁾ [S. 3212] »Telluräthyl.« Ann. Chem. Pharm. 1840, 35, S. 111.
- ²¹⁰⁾ [S. 3212] »Ueber neue Verbindungen des Telluräthyls.« Ann. Chem. Pharm. 1852, 34, S. 69.
- ²¹¹⁾ [S. 3213] »Ueber das Tellurmethyl« (gemeinsam mit J. Dean). Ann. Chem. Pharm. 1855, 93, S. 233.
- ²¹²⁾ [S. 3213] »Versuche über Telluramyl und Selenmethyl« (gemeinsam mit J. Dean). Ann. Chem. Pharm. 1856, 97, S. 1.

- ²¹³⁾ [S. 3213] »Notiz über Selencyanallyl.« Ann. Chem. Pharm. 1859, 109, S. 125.
- ²¹⁴⁾ [S. 3213] »Ueber eine neue Reihe von Verwandlungsproducten aus der Chinasäure.« Ann. Chem. Pharm. 1843, 45, S. 354. — »Untersuchungen über das Chinon.« Ann. Chem. Pharm. 1844, 51, S. 145.
- ²¹⁵⁾ [S. 3214] »Ueber einige Verbindungen aus der Chinonreihe.« Ann. Chem. Pharm. 1849, 69, S. 294.
- ²¹⁶⁾ [S. 3214] »Notiz über das Vorkommen der Chinasäure im Tannensplint.« Ann. Chem. Pharm. 1844, 52, S. 142.
- ²¹⁷⁾ [S. 3215] »Untersuchungen über das Narcotin und seine Zersetzungsproducte.« Ann. Chem. Pharm. 1844, 50, S. 1.
- ²¹⁸⁾ [S. 3215] »Ueber die Opiansäure, ein Zersetzungsproduct des Narcotins« (gemeinsam mit J. Liebig). Ann. Chem. Pharm. 1842, 44, S. 126.
- ²¹⁹⁾ [S. 3216] »Ueber eine organische Base in der Coca.« Ann. Chem. Pharm. 1860, 114, S. 213. — »Ueber die Coca und das Cocaïn.« Göttingen, Nachrichten. 1862, S. 44.
- ²²⁰⁾ [S. 3216] »Ueber die Wirkung der Säuren auf das Amygdalin.« Ann. Chem. Pharm. 1848, 66, S. 238.
- ²²¹⁾ [S. 3216] »Der Geruch des Castoreüms.« Ann. Chem. Pharm. 1844, 49, S. 360.
- ²²²⁾ [S. 3216] »Salicin und Carbonsäure im Castoreum.« Ann. Chem. Pharm. 1848, 67, S. 360.
- ²²³⁾ [S. 3216] »Analyse des Wurmsamenöls.« Ann. Chem. Pharm. 1841, 38, S. 110.
- ²²⁴⁾ [S. 3216] »Zusammensetzung des Apfelsinenöls.« Ann. Chem. Pharm. 1841, 39, S. 120.
- ²²⁵⁾ [S. 3216] »Notiz über das Bergamottöl.« Ann. Chem. Pharm. 1841, 37, S. 197.
- ²²⁶⁾ [S. 3216] »Die Ursache des Geruchs der Quitten.« Ann. Chem. Pharm. 1842, 41, S. 239.
- ²²⁷⁾ [S. 3217] »Ueber das ätherische Oel von Pinus abies.« Ann. Chem. Pharm. 1843, 47, S. 237.
- ²²⁸⁾ [S. 3217] »Campher aus Sassafrasöl.« Ann. Chem. Pharm. 1853, 87, S. 376.
- ²²⁹⁾ [S. 3217] »Bereitung des Spiräaöls.« Ann. Chem. Pharm. 1841, 39, S. 121.
- ²³⁰⁾ [S. 3217] »Notiz über das Berlinerblau.« Ann. Chem. Pharm. 1840, 35, S. 359.
- ²³¹⁾ [S. 3217] »Besondere Art von wasserhaltigem essigsaurem Kupferoxyd.« Ann. Pharm. 1836, 17, S. 137. — »Ueber ein neues Kupfersalz.« Pogg. Ann. 1836, 37, S. 166.
- ²³²⁾ [S. 3217] »Ueber die Löslichkeit des Fibrins und des coagulirten Albumins in Wasser.« Ann. Chem. Pharm. 1842, 41, S. 238.
- ²³³⁾ [S. 3217] »Krystallisirtes Kupfercyanür.« Ann. Chem. Pharm. 1851, 78, S. 370.
- ²³⁴⁾ [S. 3217] »Zersetzung des essigsauren Bleioxyds bei höherer Temperatur. Bildung von anderthalb basisch essigsaurem Bleioxyd.« Ann. Pharm. 1839, 29, S. 63.

- ²³⁶) [S. 3217] »Ueber das Verhalten einiger Silbersalze in Wasserstoffgas.« Ann. Pharm. 1839, 30, S. 1.
- ²³⁶) [S. 3217] »Darstellung des Amoisensäthers.« Ann. Chem. Pharm. 1840, 33, S. 238.
- ²³⁷) [S. 3217] »Notiz über die Naphtalinschwefelsäuren.« Ann. Chem. Pharm. 1841, 37, S. 197.
- ²³⁸) [S. 3217] »Ueber eine Verbindung von wasserhaltiger Cyansäure mit Chlorwasserstoff.« Ann. Chem. Pharm. 1843, 45, S. 357.
- ²³⁹) [S. 3217] »Bereitung des milchsauren Eisenoxyduls.« Ann. Chem. Pharm. 1843, 48, S. 149.
- ²⁴⁰) [S. 3217] »Bereitung der Benzoësäure.« Ann. Chem. Pharm. 1844, 49, S. 245.
- ²⁴¹) [S. 3217] »Ueber den Buttersäureäther.« Ann. Chem. Pharm. 1844, 49, S. 359.
- ²⁴²) [S. 3217] »Neues Doppelsalz von Quecksilberchlorid und essigsaurem Kupferoxyd.« Ann. Chem. Pharm. 1845, 53, S. 142.
- ²⁴³) [S. 3217] »Ueber eine arsenikhaltige organische Verbindung aus Buttersäure.« Ann. Chem. Pharm. 1848, 68, S. 127.
- ²⁴⁴) [S. 3218] »*Sur les produits de la transformation de l'acide lactique par le chlore.* Journ. de Pharm. 1849, 16, p. 38.
- ²⁴⁵) [S. 3218] »Notiz über die Bereitung der wasserfreien Blausäure.« Ann. Chem. Pharm. 1850, 73, S. 218.
- ²⁴⁶) [S. 3218] »Darstellung von reinem Methylalkohol.« Ann. Chem. Pharm. 1852, 81, S. 376.
- ²⁴⁷) [S. 3218] »Gährung des Allantoïns.« Ann. Chem. Pharm. 1853, 88, S. 100.
- ²⁴⁸) [S. 3218] »Beobachtung über das Chloroform.« Ann. Chem. Pharm. 1854, 91, S. 125.
- ²⁴⁹) [S. 3218] »Schweinfurter Grün mit Buttersäure.« Ann. Chem. Pharm. 1855, 94, S. 44.
- ²⁵⁰) [S. 3218] »Salz, welches mit Salzsäure Ammoniak entwickelt.« Ann. Chem. Pharm. 1856, 97, S. 18.
- ²⁵¹) [S. 3218] »Vortheilhafte Darstellungsweise des Styracins.« Ann. Chem. Pharm. 1856, 99, S. 376.
- ²⁵²) [S. 3218] »Reaction auf Anilin.« Ann. Chem. Pharm. 1853, 87, S. 376.
- ²⁵³) [S. 3218] »Ueber eine neue Bereitungsweise des Anilins aus Nitrobenzol.« Ann. Chem. Pharm. 1857, 102, S. 127.
- ²⁵⁴) [S. 3218] »Bildung des Acetylens durch Kohlenstoffcalcium.« Ann. Chem. Pharm. 1862, 124, S. 220.
- ²⁵⁵) [S. 3218] »Bereitungsweise des ölbildenden Gases.« Ann. Chem. Pharm. 1854, 91, S. 127.
- ²⁵⁶) [S. 3218] »Ueber die Chinovasäure« (gemeinsam mit Schnedermann). Ann. Chem. Pharm. 1843, 45, S. 277.
- ²⁵⁷) [S. 3218] »Ueber das Athamantin« (gemeinsam mit Schnedermann und F. L. Winckler). Ann. Chem. Pharm. 1844, 51, S. 315.

²⁵⁸) [S. 3218] »Ueber das Limon« (gemeinsam mit C. Schmidt). Ann. Chem. Pharm. 1844, 51, S. 338.

²⁵⁹) [S. 3218] »Ueber einige Bestandtheile der Canella alba« (gemeinsam mit W. Meyer und v. Reiche). Ann. Chem. Pharm. 1843, 47, S. 234.

²⁶⁰) [S. 3218] »Ueber den Mannit-Gehalt des Agaricus piperatus« (gemeinsam mit Knop und Schnedermann). Ann. Chem. Pharm. 1844, 49, S. 243.

²⁶¹) [S. 3218] »Ueber die Rutinsäure« (gemeinsam mit Bornträger). Ann. Chem. Pharm. 1845, 53, S. 385.

²⁶²) [S. 3218] »Notiz über das Chamillenöl« (gemeinsam mit Bornträger). Ann. Chem. Pharm. 1844, 49, S. 243.

²⁶³) [S. 3218] »Notiz über den Cuminalkohol« (gemeinsam mit Kraut). Ann. Chem. Pharm. 1854, 90, S. 384.

²⁶⁴) [S. 3218] »Ueber das Aribin, eine neue organische Base« (gemeinsam mit R. Rieth). Ann. Chem. Pharm. 1861, 120, S. 247.

²⁶⁵) [S. 3218] »Ueber die Veränderungen, welche namentlich organische Stoffe bei ihrem Uebergang in den Harn erleiden« (gemeinsam mit F. Th. Frerichs). Ann. Chem. Pharm. 1848, 65, S. 335.

²⁶⁶) [S. 3219] »Umwandlung der Benzoësäure in Hippursäure im lebenden Organismus.« Pogg. Ann. 1842, 56, S. 638.

²⁶⁷) [S. 3219] »Ueber die Lithofellinsäure, nebst Bemerkungen über die Schmelzpunkte einiger Körper im krystallisirten und im amorphen Zustande.« Pogg. Ann. 1841, 54, S. 255 und Ann. Chem. Pharm. 1842, 41, S. 150.

²⁶⁸) [S. 3219] »Ueber die Bezoarsäure« (gemeinsam mit F. Merklein). Ann. Chem. Pharm. 1845, 55, S. 129.

²⁶⁹) [S. 3219] »Analyse einer thierischen Concretion« (Belugenstein). Ann. Chem. Pharm. 1844, 51, S. 437.

²⁷⁰) [S. 3219] »Harnstoff im Fruchtwasser.« Ann. Chem. Pharm. 1846, 58, S. 98.

²⁷¹) [S. 3219] »Harnstoff im Auge.« Ann. Chem. Pharm. 1848, 66, S. 128.

²⁷²) [S. 3219] »Allantoin im Kälberharn.« Ann. Chem. Pharm. 1849, 70, S. 229.

²⁷³) [S. 3220] »Ueber Amorphismus.« Ann. Chem. Pharm. 1842, 41, S. 155.

²⁷⁴) [S. 3220] »Ueber eine neue Construction der galvanischen Säule.« Ann. Chem. Pharm. 1841, 38, S. 307.

²⁷⁵) [S. 3220] »Voltaisches Element aus Aluminium.« Ann. Chem. 1880, 204, S. 118.

Literarische Arbeiten:

²⁷⁶⁾ [S. 3220] »Einleitung zur mineralogischen Geographie von Schweden.« Leonhard's Zeitschrift 1825, S. 302 und S. 379.

²⁷⁷⁾ [S. 3220] Berzelius, Lehrbuch der Chemie, übersetzt von F. Wöhler. Erste Aufl., IV Bände in je zwei Abtheilungen, Bd. I 1825, Bd. II 1826, Bd. III 1827/28, Bd. IV 1831; dritte Aufl., Bd. I—X mit Kupfertafeln und Holzschnitten, 1833—1841; vierte Aufl., Bd. I—X, Leipzig 1835—1841; fünfte, umgearbeitete Aufl., Bd. I 1843, Bd. II 1844, Bd. III 1845, Bd. IV 1846/47, Bd. V 1847/48.

²⁷⁸⁾ [S. 3221] F. Wöhler, Grundriss der unorganischen Chemie 1831; dreizehnte Aufl. 1863; vierzehnte Aufl. mit Einleitung und 1 Kap. von Hermann Kopp 1864, fünfzehnte desgl. 1873.

Uebersetzungen: *Cours de chimie inorganique par Wöhler, traduit sur la 9^e édition allemande par M. M. Mareska et H. Valerius. Paris et Gand 1848.* — *Éléments de chimie inorganique et organique par F. Wöhler, traduits de l'allemand sur les éditions 11^e et 5^e par Louis Grandeau avec le concours du docteur F. Sacc et des additions de H. Sainte-Claire Deville. Paris et Nancy 1858.*

Wöhler, F. Schets der onbewerktuigde scheikunde. Naar de 4^e Hoogd. uitgave. Gouda 1839. — *Wöhler, F. Schets der onbewerktuigde scheikunde. Naar de laatste Hoogd. uitg. vert. en met bijvoegsels verm. door N. W. de Voogt. Utrecht 1844.*

F. Wöhler's Grundrids af Chemien. Ved E. A. Scharling. Uorganisk Chemie. Kjöbenhavn 1837. — *F. Wöhler's Grundrids af Chemien. Udarbeidet af Simon Groth. Förste Deel, den uorganiske Chemie. Kjöbenhavn 1854.*

Oorganiska Chemien i Sammandrag, jemnte en kort och tydlig framställning af Chemiska Proportionsläran af F. Wöhler. Från Andra omarbetade Tyska Upplagan öfversatt af Clemens Ullgren. Stockholm 1833. — *Första Grunderna af Kemien af F. Wöhler. Oorganisk Kemi. Öfversättning från Andra Upplagan. Stockholm 1833.*

²⁷⁹⁾ [S. 3221] F. Wöhler, Grundriss der organischen Chemie, Berlin 1840; zweite Aufl. 1841; dritte Aufl. 1844; vierte Aufl. 1848; fünfte Aufl. 1854; sechste umgearbeitete Aufl.: Wöhler's Grundriss der organischen Chemie v. Dr. Rudolph Fittig 1863; siebente Aufl. 1868; achte Aufl. 1872; neunte Aufl. 1874; zehnte Aufl. 1877; elfte bis dreizehnte Aufl., letztere 1882, von R. Fittig allein.

Uebersetzungen: *Cours de chimie organique par Wöhler, traduit sur la dernière édition allemande et annoté par M. M. Mareska et H. Valerius. Paris et Gand 1848.* — Vgl. auch ²⁷⁸⁾

Schets der bewerktuigde Scheikunde van Dr. F. Wöhler uit het hoogduitsch door A. A. G. van Iterson. Gouda 1844. — *Wöhler, F. Schets der bewerktuigde scheikunde. Naar de derde onlangs verscheenen geheel omgew. Hoogd. uitg. met bijvoegs. en aanm. door P. J. Kipp. Utrecht 1844.*

Dr. F. Wöhler's Grundrids af Chemien. Ved E. A. Scharling. Organisk Chemie. Kjöbenhavn 1841. — *F. Wöhler's Grundrids af Chemien. Udarbeidet af Simon Groth. Anden Deel, den organiske Chemie. Kjöbenhavn 1855.*

²⁸⁰) [S. 3221] F. Wöhler, Beispiele zur Uebung in der analytischen Chemie 1849; F. Wöhler, praktische Uebungen in der chemischen Analyse. Mit 7 Holzschnitten. Göttingen 1853; F. Wöhler, die Mineralanalyse in Beispielen, zweite Aufl. 1861.

Uebersetzungen: S. Groth, *Övelses-exempler for de første Begyndere, Chemisk Analyse efter Wöhler's anvisning*, Kjöbenhavn 1856, 8.

Traité pratique d'analyse chimique par F. Wöhler. Edition française publiée avec le concours de l'auteur par L. Grandeau et L. Troost; avec 76 figures dans le texte et une Planche, Paris 1865.

The analytical Chemist's Assistant; a manual of Chemical Analysis, both qualitative and quantitative of natural and artificial inorganic compounds, to which are appended the rules for detecting arsenic in a case of poisoning, by Friedrich Wöhler. Translated from the German, with an introduction, illustrations and copious additions by Oscar M. Lieber, Philadelphia 1852. — *Hand-book of Inorganic Analysis; 122 exemples illustrating the most important processes for determining the elementary composition of mineral substances, by Friedrich Wöhler. Edited by A. W. Hofmann*. London 1854; New ed. 1860. — *F. Wöhler, Hand-book of Mineral-Analysis, edited by R. Nason*. Philadelphia 1871.

beifolgend eine genaue Angabe der Konstellationen
nach den Angaben von.

Das ist die klarste und einfachste, wie ich
vermitteln kann. Ich bitte Sie, mich das zu
sagen, was ich an der Sache zu tun habe,
sicherlich, das ist das Beste.

Sollten Sie bitte auch das mit mir
in der Sache zu tun haben.

Ich werde das gleich machen. Ich bitte
Sie, mir das zu sagen, was ich an der Sache
zu tun habe. Ich bitte Sie, mir das zu
sagen, was ich an der Sache zu tun habe.

Ich werde das gleich machen. Ich bitte
Sie, mir das zu sagen, was ich an der Sache
zu tun habe. Ich bitte Sie, mir das zu
sagen, was ich an der Sache zu tun habe.
Ich werde das gleich machen. Ich bitte
Sie, mir das zu sagen, was ich an der Sache
zu tun habe. Ich bitte Sie, mir das zu
sagen, was ich an der Sache zu tun habe.

Ich
Wöhrer.





WILHELM WEITH

geb. 9. Mai 1845, gest. 27. November 1931



WILHELM WEITH.

Am 29. November 1881 ist Wilhelm Weith in der Blüthe seiner Jahre dahin gerafft worden. Wenige Tage, nachdem die Trauerkunde von dem Ableben des erst fünfunddreissigjährigen Mannes sich verbreitet hatte, wurde unserer Gesellschaft aus dem Munde ihres Präsidenten in grossen Zügen eine Lebensskizze des Verstorbenen entworfen, welche, unmittelbar unter dem Eindrucke der schmerzlichen Neuigkeit entstanden, trotz gedrängter Kürze treffend die eigen geartete Natur unseres Freundes schildert, die Vorzüge seiner Seele und seines Geistes in hellem Lichte erscheinen lässt, und den trauernden Fachgenossen lebendig in's Gedächtniss ruft, wieviel dieser Mann, in der kurzen, ihm vom Schicksal gegönnten Spanne seines Lebens an Bleibendem vollbracht hat. Wenn nach jenen schönen Worten des Nachrufs noch ein weiterer, etwas umfangreicher Nekrolog in unseren »Berichten« erscheint, so muss der Verfasser vor Allem an die Nachsicht der Leser appelliren, denen die Abschiedsworte des Präsidenten der Gesellschaft in frischer Erinnerung sind; aber diese selbst enthalten die Mahnung, dass ein dem Verstorbenen persönlich eng verbundener Fachgenosse ein Lebensbild in ausführlicherer Weise zeichnen möge, und diese Aufforderung, die wohl dem Wunsche mancher Fachgenossen Ausdruck verliehen hat, diene denn auch als Rechtfertigung für einen, dem Heimgegangenen fast seit einem Jahrzehent auf's Innigste befreundeten Collegen, der es versuchen will, auf Grund jener vertrauten Bekanntschaft der Gesellschaft aus dem Leben und Wirken Weith's Einiges mitzutheilen.

Wilhelm Weith wurde am 9. Mai 1846 zu Homburg v. d. Höhe geboren. Ein um 2 Jahre jüngerer Bruder, Heinrich, war der Gespieler seiner Kindheit und der Freund seines Jünglings- und Mannesalters, an dem er mit um so grösserer Innigkeit hing, als die beiden Geschwister die einzigen Kinder der Familie blieben. Die Eltern

verwandten jede mögliche Sorgfalt auf die geistige Ausrüstung der beiden Knaben, welche zudem ihr lebhaftes Temperament schon frühzeitig, noch halb in spielender Weise, zur Naturbeobachtung und einer Art von wissenschaftlicher Thätigkeit führte. So hatte sich Wilhelm schon als heranwachsender Schüler ein kleines Laboratorium in einer Kammer des elterlichen Hauses eingerichtet, in welchem er mit bescheidensten Mitteln einige, aus der »Schule der Chemie« erlernte Experimente wiederholte. Eine Beobachtung, welche den Knaben bei diesem Anlasse in lebhaftes Erstaunen setzte, möge trotz ihrer Geringsfügigkeit hier erwähnt sein: Als er nämlich nach einer längeren Abwesenheit von Homburg wieder in seine Experimentirkammer zurückkehrte, fand er eine Flasche, in der er festes Ammoniumcarbonat aufbewahrt hatte, leer, obgleich dieselbe wohl verkorkt und der Verschluss augenscheinlich unverletzt geblieben war. Noch unbekannt mit der Flüchtigkeit des Salzes, belehrte er sich selbst durch Experimente über die natürlichen Ursachen des geschehenen Wunders, welches einen solchen Eindruck auf den Knaben hervorgebracht hatte, dass er mir es, noch 20 Jahre später, lächelnd erzählte, als ich bei einem Besuche in seinem Elternhause auch mit der Stätte seiner ersten Experimente bekannt gemacht wurde.

Ueber seine Knabenjahre habe ich im Uebrigen nicht Vieles zu berichten. Er verlebte dieselben theils bei den Eltern zu Homburg, theils in Darmstadt, woselbst er seine Mittelschulbildung empfing. Auch dort nahm er, so gut es ging, Gelegenheit, seiner Vorliebe für Chemie zu entsprechen, und er versäumte denn auch nicht, die durch schöne Experimente besonders reizvoll gestalteten Vorträge Büchner's zu hören, deren er in späteren Jahren oftmals in dankbarer Erinnerung gedachte.

Schon im Jahre 1862 kam Weith, 16 Jahre alt, nach Zürich — der Stadt, in welcher er eine bleibende Heimstätte finden sollte — zunächst nur mit der Absicht, daselbst die chemische Fachschule des Eidgenössischen Polytechnikums zu absolviren. Er that dies mit ausgezeichnetem Erfolge, und zwar nicht bloss speciell als Lernender der Chemie, sondern auch als Mensch und Student; denn zahlreiche Ueberlieferungen, die in Zürich noch unvergessen sind, berichten von dem Ansehen, welches sich der junge Mann alsbald unter seinen Commilitonen erwarb. In schwierigen Lagen, (veranlasst durch gewisse Vorgänge und Umwandlungen, die sich während Weith's Studienzeit am schweizerischen Polytechnikum vollzogen), sehen wir ihn unter den Abgeordneten der Studirenden als Vertrauensmann und Sprecher der chemischen Fachschule, welchen rasche Auffassung, Schlagfertigkeit und die Gabe, im rechten Momente auch das rechte Wort zu finden, trefflich befähigten, seine Genossen zu ver-

treten, wenn es galt, ihren Anschauungen durch mündliche Unterhandlung mit den Behörden Geltung zu verschaffen.

Im Uebrigen sei von seinen Lehrjahren am Polytechnikum nur gesagt, dass er vom Unterrichte seiner Lehrer, zumal Bolley's, lebhaft Anregung empfing und am Schlusse seiner Studien das Diplom der chemischen Fachschule mit Auszeichnung erwarb.

Das Polytechnikum war absolvirt, und der Wunsch, auch anderwärts zu leben und zu lernen, trieb unseren Freund in die deutsche Heimath zurück. Es war die alte Alma mater von Heidelberg, für welche er sich entschied, vornehmlich um aus dem Born zu schöpfen, welcher von dem Genius Bunsen's über das Studium der anorganischen Chemie sich ergoss. Reich waren die Erfahrungen, die er daselbst in wissenschaftlicher Hinsicht sammelte, reich der Kreis tüchtiger junger Männer, welche dort in anregendem und fruchtbarem Verkehr mit ihm lebten.

In jener Zeit hörte der Verfasser zum ersten Male den Namen Weith's, und die Schilderungen, welche von seiner Persönlichkeit gemacht worden, liessen keinen Zweifel obwalten, dass der Wein, der hier gährend in üppiger Jugend zuweilen wohl überschäumte, dereinst beruhigt und geklärt den Menschen zu Freude und Wohlgefallen gerathen werde; obwohl eine selbstständige, wissenschaftliche Leistung noch nicht vorlag. — Niemand hat schon damals bezweifelt, dass der hervorragende Jüngling Hervorragendes vollbringen werde, gleichviel nach welcher Richtung unserer weitverzweigten Wissenschaft er sich wenden werde. Auch seine ungewöhnlichen geselligen Gaben, die ihn damals, wie so oft später, zum Mittelpunkte seines Freundeskreises machten — unerschöpflicher Humor und eine köstliche Erzählgabe, die selbst unbedeutende Erlebnisse zu einer Quelle der Heiterkeit und geselligen Behagens zu gestalten wusste — diese Anlagen, die den so früh Geschiedenen bis zu seinem Ende auszeichneten, sie haben sich schon damals in hohem Maasse geltend gemacht.

Im Jahre 1865 treffen wir Weith wieder in Zürich, wohin er zurückkehrte, nachdem die Heidelberger Zeit ihren Abschluss mit der Erlangung der Doctorwürde gefunden. Nun galt es für den jungen Forscher, sich seine Sporen zu verdienen, und unter dem Einflusse von Wislicenus ward alsbald ein Thema in Angriff genommen, das der Räthsel genug bot, um sein Forschertalent auf die erste harte Probe zu stellen. Die schöne Untersuchung über die Nitroprusside, welche im Jahre 1868 zuerst Weith's Namen in weitere Kreise trug, ist in Aller Gedächtniss. Ihrer sei hier nur in Kürze gedacht, ebenso wie der Sorgfalt und Ausdauer, mit der die ungewöhnlichen Schwierigkeiten des Thema's überwunden wurden. Eine etwas eingehendere Würdigung seiner gesammten wissenschaftlichen Leistungen

wird sich besser am Schlusse dieser Lebensskizze anfügen, deren Gang nicht durch die Aufzählung chemischer Einzelheiten unterbrochen werden soll.

Die Zeit der Berufswahl im strengeren Sinne war gekommen, und ohne Zögern entschied sich Weith für die akademische Thätigkeit, zu welcher ihn in erster Linie die Vorliebe für freie wissenschaftliche Forschung trieb; in nicht geringem Maasse aber auch wohl das Talent, sich mitzutheilen, welches ihm in so hohem Grade zu eigen war. Die Habilitation als Privatdocent an der Züricher Hochschule gab ihm denn auch bald Gelegenheit, sich als berufener akademischer Lehrer zu erweisen, der vom ersten Tage an, ohne die mühsame Vorstufe des Einstudirens zu kennen, sogleich eine zündende Wirkung auf seine Zuhörer ausübte. Von Ohrenzeugen wird aus jener Periode hierüber in drastischer Weise berichtet. Obwohl die Präparation in sachlicher Beziehung gründlich vorgenommen ward, war doch der Vortrag ein freier im besten Sinne. Der Redner überliess sich, frei von jeder Befangenheit des Anfängers, den Eingebungen des Augenblicks in solchem Maasse, dass er zuweilen, von seinen eigenen Worten mitfortgerissen, Mühe hatte, in das ruhige Fahrwasser des gegebenen Thema's zurückzukehren; und nicht selten entdeckte ihm der Schluss einer Stunde, dass von dem, was er mitzutheilen beabsichtigt hatte, noch gar viel für die nächste Vorlesung übrig gelassen war. Die Lebhaftigkeit seines Geistes fand denn auch zuweilen in der mächtig erhobenen Stimme ihren physischen Ausdruck, so dass die im Nachbarzimmer des Laboratoriums Arbeitenden des Oefteren kaum der Versuchung widerstanden, ihm scherzend ein »leiser! leiser!« zuzurufen. Dass dieses »Zuviel« sich im Laufe der Jahre verminderte, braucht kaum gesagt zu werden, aber dies Feuer der Begeisterung blieb ihm bis an's Ende treu, und jener Zuruf aus dem Nebenzimmer, zu dem es schon anfangs seine Freunde drängte — er schwebte ihnen in jüngster Zeit noch oftmals auf den besorgten Lippen, wenn sie der schweren Lungenleiden gedachten, die er schon hatte durchkämpfen müssen, und welche doch, ebenso wie seinen Humor und seinen Lebensmuth, so auch das Feuer seines Vortrages intact gelassen hatten.

Ausser der Universität nahm in jener Zeit auch das Polytechnicum mehrfach Weith's Lehrthätigkeit in Anspruch, da die wiederholte Erkrankung Städeler's einen Vertreter der allgemeinen Chemie und einen Leiter des analytischen Laboratoriums aushilfsweise erheischten. Weith hat diese Aufgaben erfolgreich gelöst und der junge Docent wurde in Anerkennung dessen vom schweizerischen Bundesrath mit dem Titel eines Professors beehrt.

In jene Zeit fällt ein Ereigniss, welches für unseren Freund von einer durchgreifenden, ja für sein ganzes ferneres Leben entscheiden-

den Bedeutung war. Es ist das Bekanntwerden mit Merz, das Eingehen jenes unzertrennbaren Freundschaftsbundes, welcher beiden Männern die edelsten Freuden, der Wissenschaft aber jene reichen Früchte zeitigte, die den Doppelnamen »Merz und Weith« zu einem, in unseren »Berichten« so häufig wiederkehrenden machten und die in der Geschichte der Chemie unvergessen sein werden. — Nie hat die Natur zwei Menschen verschiedener gebildet, nie zugleich sie mehr für einander geschaffen, als dieses Forscherpaar, das wir von nun an durch mehr als ein Jahrzehnt gemeinsam die wissenschaftliche Bahn in siegreichem Laufe durchmessen sehen. Uebereinstimmung zeigten beide nur im Adel der Gesinnung und der unbedingten Hingabe an die Wissenschaft — in jeder anderen Hinsicht waren sie verschieden, ja in vielen ihrer Neigungen und Gewohnheiten einander diametral entgegengesetzt. Und doch hat nie für eine Stunde ein Zwist diese Freundschaft getrübt, nie der Eine der Freunde einen bindenden Entschluss gefasst, einen entscheidenden Schritt gethan, den der Andere nicht zuvor gebilligt hätte. — Es verbietet sich dies ins Einzelne zu verfolgen — nur das sei gesagt, dass eben diese Verschiedenheit Beide sich gegenseitig ergänzen liess, und dass die aller Menschennatur anhängenden Schwächen bei jedem von diesen Zweien in den Vorzügen des Anderen ihre Ausgleichung fanden.

Und nun beginnt eine Zeit des rastlosen Schaffens, dessen Spuren zahlreiche, wissenschaftliche Funde bezeichnen, eine Zeit, die aber in nicht geringerem Maasse belebt war durch den heitersten geselligen Verkehr, an welchem zahlreiche frische und anregende Fachgenossen theilnahmen. Hier ward der Fröhlichkeit ihr Recht in ausgedehntestem Maasse, ja es hat wohl ab und zu der ungeschwächte Lebensmuth der fröhlichen Schaar des Guten ein wenig zu viel gethan — zu viel, weil unser Freund, der seine Arbeiten im Laboratorium zuweilen bis in die Nacht hinein fortsetzte und oft sich nicht einmal die nöthige Zeit zum Mittagssmahle gönnte, doch nicht die erforderliche Zähigkeit des Körpers besass, um ungestraft die von der Arbeit erübrigte Zeit, statt der Ruhe, nunmehr dem von Heiterkeit, Witz und Satyre durchgeistigten Leben seiner jugendfrohen Genossen widmen zu können. Gewiss ist, dass Weith schon damals durch mangelnde Schonung der Entwicklung seines späteren Brustleidens Vorschub leistete; ebenso gewiss, dass er dergleichen Besorgnisse nicht kannte, darauf hinizielende Mahnungen gering achtete und bewusst es aussprach, um wie vieles er ein wirklich gelebtes Dasein einer sorgsam und vorsichtig gefristeten Existenz vorziehe.

Es ist mir leider nicht vergönnt, über diese heiteren Tage auf Grund direkter, persönlicher Kenntniss zu berichten, allein Weith hat mir später so viel und so gern von ihnen erzählt, dass ich oft vermeine, jene Zeit selbst mit ihm verlebt zu haben. So erinnere ich

mich zumal der satyrischen Kritiken, welche jener Kreis über einzelne Vorgänge des jeweiligen chemischen Lebens in Zürich ergehen liess, und welche theils in den Sitzungen der damals begründeten »Chemischen Harmonica«, theils in den sich anschliessenden freieren Zusammenkünften zum Ausdruck kamen. War auch alles das nicht von bleibender Bedeutung, sondern im eigentlichsten Sinne Gelegenheitswerk — eine Erwähnung wenigstens möge es hier finden; sicherlich haben im Kreise fröhlich Zechender niemals »Commerszeitungen« grössere Heiterkeit erregt, als diejenigen, welche, ohne dass er genannt war, unseren Freund zum Redakteur hatten.

In dieses frohe, durch ernste Arbeit und heitere Laune gleich gewürzte Leben fiel im Jahre 1871 zum ersten Male ein dunkler Schatten. Eine schwere Brustfellentzündung warf Weith aufs Krankenzimmer, und sie nahm bald einen so bedenklichen Charakter an, dass man an seinem Aufkommen zweifelte. Selbst nach glücklich überstandener Krankheit wäre äusserste Schonung geboten gewesen, welche aber Weith nur so lange walten liess, als der angegriffene Körper sich in direct fühlbarer Erschlaffung befand, die aber rasch vergessen war, sobald sich Frische und Lebensmuth neu in ihm zu regen begannen. Wieder lebte er arbeitsam und heiter und ohne seiner Gesundheit zu achten, ja fast wollte es scheinen, als sei diese Lebensweise die für ihn geeignete, denn er erholte sich rasch, und obwohl zuweilen Schmerzen und mancherlei Symptome ihn hätten gemahnen sollen, dass der entstandene Schaden nicht spurlos gewichen sei, so war er doch fröhlichen Sinnes und scheinbar allen Anforderungen gewachsen, die seine Berufsthätigkeit, fröhliche Gesellschaft und im Sommer sogar anstrengende Fusswanderungen an ihn stellten.

So fand ich Weith, als ich im Jahre 1872 nach Zürich kam und hier seine Bekanntschaft, die ich flüchtig zuvor auf einer Reise angeknüpft, erneuerte. Ich darf hier wohl, ohne den Vorwurf unzarter Berührung privater Dinge befürchten zu müssen, einen Umstand mittheilen, der seinen lebenswürdigen Charakter und seine edle Gesinnung besser als alles Andere erkennen lässt. Weith, der damals nach mehrjähriger, eminent erfolgreicher Thätigkeit als Privatdocent die Stelle eines ausserordentlichen Professors bekleidete, hatte erwartet, dass die durch Wislicenus' Uebersiedelung nach Würzburg frei gewordene Professur am Polytechnikum ihm würde übertragen werden. Statt dessen wurde ich an diesen Platz gerufen. Allein obwohl ich somit durch mein Kommen ihm Hoffnungen zerstörte, hat er mir von der ersten Stunde an Nichts als Freundschaft entgegengebracht, mir jedes Entgegenkommen, jede Unterstützung zu Theil werden lassen, die der im Lande Heimische dem Ankömmlinge erweisen konnte. In Weith's Denken und Fühlen hatte eben die Selbstsucht keine Stätte, und nie hätte er gegen den, welcher, ohne es zu wollen, seine Pläne gekreuzt hatte,

auch nur für einen Augenblick ein Gefühl des Missbehagens aufkommen lassen.

Das Bild, welches ich von nun an in neunjährigem vertrauten Verkehr von Weith gewann, ist das eines ebenso thätigen als fröhlichen Menschen, der, obwohl fortdauernd mit Problemen seiner Wissenschaft beschäftigt und diese eifrig fördernd, doch gleichzeitig für alle anderen Bestrebungen seiner Zeit das regste Interesse bekundete. Der Politik und zumal den socialen Fragen widmete er lebhafteste Theilnahme, welche sich nicht nur im Studium der Tagesfragen und ihrer Literatur, sondern zugleich in regem Verkehr mit den Männern des praktischen Lebens, zumal der Politik äusserte. In den so eigenartigen, vom Standpunkte des Ausländers schwer zu überschendenden politischen Verhältnissen der Schweiz wusste er sich rasch zurecht zu finden, und im Kanton Zürich wurde sein Rath in den Kreisen der Regierenden oftmals gern gehört. Charakteristisch hierfür ist der im Winterthurer »Landboten« erschienene Nachruf, welcher Weith von einem zürcherischen Staatsmanne gewidmet wurde, der seinerzeit Leiter des kantonalen Unterrichtswesens und einflussreichstes Mitglied der zürcher Regierung war. Es heisst darin:

»Er hat sich, was nicht allen Gelehrten deutscher Nationalität, welche in der Schweiz Anstellung gefunden, nachgerühmt werden kann, mit raschem Blick in unsere Verhältnisse eingelebt und den republikanisch-demokratischen Institutionen Gerechtigkeit wiederfahren lassen. In mehr als einer wichtigen Frage war sein auf Sachkunde und ein tiefes Gerechtigkeitsgefühl fussender Rath den Leitern unseres Erziehungswesens von grossem Werth.«

Aber noch nach vielen anderen Richtungen suchte Weith's lebhafter Geist sich zu bethätigen. Freund der beschreibenden Naturwissenschaften, ausgezeichneter Kenner zumal der alpinen Flora, cultivirte er die Disciplinen dieser Richtung zu verschiedenen Zeiten eifrig; so in den Jahren, als er rüstig und frisch war, die Geologie; später legte er umfassende zoologische Sammlungen an und zwar nicht als blosser Zusammenträger, sondern stets von Ideen zu späteren Forschungen auch auf diesen Gebieten geleitet. Bei seinen Reisen in den Alpen, im Süden Italiens und in Nord-Afrika, von welchen er stets mit Kisten voller Steine und Muscheln, namentlich aber mit reichen Collectionen an Käfern heimkehrte, spürte er nach den Regeln, welche den Verschiedenheiten der gleichen Thierspecies unter abweichenden klimatischen Verhältnissen zu Grunde liegen, und mit besonderem Eifer hat er den Zusammenhang zwischen Fauna und chemischer Zusammensetzung der Gewässer erforscht. Eine

ausgezeichnete Arbeit über dieses Thema, die Frucht mehrjähriger Beobachtung daheim wie auf Reisen, und in einer besonderen Schrift¹⁾ niedergelegt, wurde seinerzeit in der Collectivausstellung der Schweiz auf der internationalen Fischereiausstellung zu Berlin vorgelegt und hat ihrem Verfasser zahlreiche Beweise der Anerkennung auch auf diesem Gebiete eingetragen.

Der Vorliebe Weith's für das Reisen wurde schon gedacht. Es möge gestattet sein, darüber noch Einiges zu sagen. Begreiflich ist, dass der im Alpenlande zum Manne Erwachsene für die Welt des Hochgebirges eine besondere Vorliebe besass. Obwohl ihm nun der Zustand seiner, seit 1871 nicht völlig wiederhergestellten Lunge grössere Besteigungen eigentlich hätte verbieten sollen, hat er doch selbst nach jener Zeit noch zahlreichere Hochgebirgstouren unternommen. So überschritt er 1873 die vergletscherten Pässe, welche die Glarner Alpen mit denen von Graubünden und Uri verbinden. Er bestieg ferner, sogar unter ungünstigen Witterungsverhältnissen, das Silvrettahorn (3248 Meter), und selbst eine alpine Leistung höheren Ranges — die winterliche Ersteigung des Pizzo Centrale (3003 Meter) glückte ihm im Januar 1874. In den folgenden Jahren versuchte er seine Kräfte am Glärnisch und Galenstock. Allein hier zeigte sich ihm zum ersten Male deutlich die Grenze seines physischen Könnens; solchen Touren, deren Grossartigkeit ihn entzückte, war seine Lunge nicht gewachsen und, wenn auch ungern, er musste dem Ersteigen der Hochgebirge entsagen. Um so eifriger bereiste er nun den Süden: zunächst das Festland Italiens und Sicilien, dann, zu wiederholten Malen, Corsica, Sardinien und Nord-Afrika, woselbst er bis in die Wüste nach Biskara vordrang. Diese Reisen wurden nicht nur für ihn, sondern auch für seine Freunde zu ebensovielen Quellen des Genusses. Denn Weith schien, wie Wenige, zum Reisen geboren. Nichts entging ihm, in allen Ländern hatte er alsbald Bekannte und Freunde und zumal war es das niedere Volk, mit dessen Eigenthümlichkeiten er sich überall rasch vertraut machte und mit dem zu verkehren er eine wunderbare Gabe besass. Ich habe ihn auf Reisen in Italien und Corsica begleitet und war oft erstaunt, ihn, der eben in einem fremden Orte angelangt war, alsbald in lebhaftem Gespräche mit den Einheimischen zu finden, die zu dem blonden Nordländer, der zudem ein nichts weniger als vollkommenes Italienisch sprach, in kürzester Frist Vertrauen fassten und behaglich plaudernd von Land und Leuten berichteten. Die Briefe, die er aus der Ferne heimsandte, sind die anmuthigsten Reiseschilderungen. Obwohl mit fliegender Feder und ohne jede Correctur geschrieben, hätten sie, ohne weitere

¹⁾ W. Weith, Chemische Untersuchung Schweizerischer Gewässer mit Rückblick auf deren Fauna, Zürich 1880.



Feile, gedruckt einem grösseren Kreise vorgelegt werden dürfen. Weith, als er auf seinen Reisen zum zweiten Male erschien, war er bei Alt und Jung ein lieber Bekannter; unvergesslich bleibt mir der Frühjahrs-morgen des Jahres 1880, an welchem ich mit ihm, von Marseille kommend, in den blauen Golf von Ajaccio einfuhr. Weith hatte schon früher einen Winter in der milden Luft der corsischen Küste zugebracht, war indessen seit einigen Jahren nicht mehr auf der Insel gewesen. Unser Dampfer lief eben in den Hafen ein, und die Barkenführer näherten sich, um die Passagiere auszushippen. Kaum war Einer von ihnen unseres Freundes — der auf dem Verdecke stehend die schneegekrönten Gipfel bewunderte — ansichtig geworden, als er einen Freudenschrei ausstieß und alsbald ertönte es von allen Barken »Voilà Monsieur Weith qui arrive!« — »Il professore, il professore!« — Bald waren wir umringt von Schiffen, die sich drängten, ihm die Hand zu schütteln, und so ging's fort beim Gange nach der Stadt, wo jedermann sich beeilte, ihn zu sehen, und wo sich die Kunde von seiner Ankunft wie ein Lauffeuer verbreitete.

Der köstlichen geselligen Gaben, die Weith in Zürich zum Mittelpunkt seines Freundeskreises machten, habe ich wiederholt Erwähnung gethan. Wie gern möchte ich detaillirte Belege seines trefflichen Erzählertalents, seiner Schlagfertigkeit, des nie versiegenden Witzes, der selbst dem gesundheitlich schon Zerrütteten noch treu blieb, bringen! Allein dergleichen Einzelheiten wirken meist nur im Augenblicke und — wie lebendig sie auch in der Erinnerung dessen, der sie erlebt, bleiben — wiedererzählt würden sie den grössten Theil ihres Zaubers verlieren. Doch will ich von seinen scherzhaften Einfällen wenigstens einen, der auch in weiteren Kreisen bekannt wurde, mittheilen. Es war die Zeit der Stigmatisirungen, da die blutenden Wunden der Louise Lateau die Köpfe der Gläubigen orhitzten. Weith hielt damals in der Züricher Naturforschenden Gesellschaft einen Vortrag über Rhodanverbindungen und erwähnte dabei wiederholt die blutrothe Färbung, welche diese Körper auf Zusatz von Eisenchlorid zeigten. Dabei fügte er an, dass diese Reaktion nicht nur in den Händen der analytischen Chemiker, sondern auch der Vertreter ganz anderer Wissenschaften Bedeutung erlangen könnte, ging aber auf diese etwas räthselhafte Andeutung nicht näher ein. Nach Schluss seines Vortrags interpellirt, was es mit dieser Bemerkung für eine Bewandniss habe, erwiederte er, dass die Behandlung dieses Thema's sich nicht für den akademischen Theil der Zusammenkünfte eigne, dass er indessen gern bereit sei, nach Beendigung der Sitzung das, was er gemeint habe, mündlich und experimentell zu erläutern. Dies geschah denn auch. Weith ergriff auf's Neue das Wort und theilte in einer ganz ernsthaft gehaltenen Rede mit, dass ausser dem belgischen Wundermädchen noch andere Personen die Erscheinungen

der Stigmatisierung zeigen und dass er, mit Forschungen über diesen Gegenstand beschäftigt, das wunderbare Phänomen auch an seinem Laboratoriumsdiener entdeckt habe. Und nun führte er den ungläubig die Köpfe schüttelnden Zuhörern den genannten Mann vor, an dem sich zunächst nichts Auffallendes zeigte. Als ihm aber Haupt und Hände mit »Wasser von Lourdes« besprengt wurden, traten sogleich an Stirn- und Handflächen Wundmale, ganz wie sie bei der Lateau beobachtet worden, hervor, aus welchen reichlich Blut floss. In grosser Heiterkeit nahmen endlich die Anwesenden die Erklärung des Wunders vom Vortragenden entgegen, welcher die betreffenden Hautstellen des Mannes zuvor mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid imprägnirt hatte und nun aus einer geweihten Flasche mit Wasser, dem etwas Rhodansalz zugesetzt war, benetzte!

Seit der Genesung von seiner ersten Pleuritis lebte Weith bei relativ guter Gesundheit bis zum Jahre 1876. Von da ab aber trafen ihn schwere Unglücksfälle. Im Herbst dieses Jahres wurde er von einem heftigen Typhus befallen, der ihn fast dahingerafft hätte; aber gepflegt und stets umgeben von der hingebenden Sorge seines Bruders Heinrich genas er und begann sich rasch zu erholen. Doch schon drohte ihm ein neuer Schlag. Eben dieser Bruder, ein stets gesunder, ja ungewöhnlich kräftiger junger Mann — seit Kurzem in Zürich Privatdocent der Mathematik — erkrankte plötzlich und erlag in wenigen Monaten seinem Leiden, das sich bald als Phtisis herausgestellt hatte. Diesen Schlag konnte Weith nicht ertragen: er selbst erkrankte schwer und schon nach wenigen Wochen sahen die Aerzte auch ihn als verloren an; denn Niemand wagte zu hoffen, dass der schon früher leidende Mann den Angriffen einer neuen Pleuritis und einer Lungenentzündung, die ihn gleichzeitig befallen hatten, würde Trotz bieten können. Und trotzdem geschah dies. Zum dritten Male genas er und nachdem er den Winter von 1877—78 auf Korsika und in Afrika zugebracht hatte, kehrte er derart gestärkt zurück, dass man nun wirklich ernsterer Besorgnisse überhoben zu sein glaubte, und die Aerzte ihm versicherten, dass er, wenn er sich schonen und seiner Gesundheit nur ein wenig achten wolle, ganz wohl ein hohes Alter erreichen könne. In der That brachten die folgenden Jahre fortdauernde Besserung, aber diese selbst war für unseren Freund eine Gefahr. Sobald er sich gekräftigt fühlte, war es ihm unerträglich, sich noch in irgend einer Hinsicht als Patienten anzusehen und von einer Schonung war auch diesmal nicht weiter die Rede. Die Macht, der er niemals hatte widerstehen können, die Freude, übte wieder ihre Zauber auf ihn; in fröhlicher Gesellschaft war er bald überredet, die Nacht zum Tage zu machen; der Gedanke an Alles, was nur entfernt an »Diät-Halten« erinnerte, war ihm ein Greuel; und wenn man in ihn drang, doch wenigstens beim Bergaufgehen der

Cigarre zu entsagen, so erwiderte er, dass ihm erfahrungsmässig nichts zuträglicher sei als das Rauchen, das er ja nun, dem steten Drängen folgend, schon bis auf ein Dutzend Cigarren pro die herabgemindert habe! Zugleich war er seither ununterbrochen wissenschaftlich produktiv. Unsere »Berichte« bezeugen es, die nicht aufhörten, von seinen Arbeiten zu melden, ja die selbst nach seinem Tode, durch Vermittlung seines Freundes Merz, bis auf die jüngsten Tage zahlreiche postume Mittheilungen brachten. Allein ausser diesen, auch dem Fernerstehenden bekannten Leistungen hat Weith bis zuletzt rastlos schaffend des Guten noch viel vollbracht. Seinen Schülern war er fortdauernd ein hingebender Lehrer, ein treuer Berater und Freund. Der Universität, welcher er seit 1874 als ordentlicher Professor und, neben Merz, als Mitleiter des Laboratoriums angehörte, nützte er als anregender Lehrer, sowie mehrmals als geschäftskundiger Dekan der philosophischen Fakultät. Durch Expertisen machte er sich dem Staate nützlich, welchem er zudem in der Aufsichtskommission des Züricher Gymnasiums diente. An den Bestrebungen der »Gesellschaft ehemaliger Polytechniker«, die Reorganisation der Eidgenössischen Polytechnischen Schule durchzuführen, nahm er eifrigen Antheil, und bei diesbezüglichen Verhandlungen, welche der Chef des Eidgenössischen Departements des Innern, Bundesrath Schenk, mit der Gesellschaft führte, war Weith als chemischer Sachverständiger unter den Delegirten, die zu diesem Behufe nach Bern entsendet wurden.

Bis in seine letzten Tage endlich förderte er auf das Eifrigste die Untersuchung der Seen, Flüsse und Bäche, um das von ihm aufgefundene Gesetz über den Zusammenhang zwischen Fauna und chemischer Zusammensetzung der Gewässer noch weiter zu prüfen, und das durch ihn gesammelte Material, welches zahlreiche Wässer der Schweiz, ausserdem aber auch solche Frankreichs, Italiens und Nord-Afrikas umfasst, erschloss ihm neue und interessante Beziehungen. Diese eigenartige Untersuchung verdient an dieser Stelle umsomehr etwas näher betrachtet zu werden, als dieselbe in einer chemischen Zeitschrift nicht erschienen und wohl den meisten Lesern dieser »Berichte« unbekannt geblieben ist. Durch Vergleichung der Fauna der Gewässer mit ihrem Gehalte an Kalk, resp. doppelt kohlensauren Erden kam Weith zu dem Ergebniss, dass im Allgemeinen — besondere von ihm näher beleuchtete Fälle ausgenommen — von verschiedenen, unter sonst gleichen Verhältnissen befindlichen Gewässern, dasjenige das fischreichste ist, welches am meisten gelöst, doppeltkohlensauren Kalk enthält. Die Erklärung für diese frappante Thatsache hat Weith ebenfalls gegeben. Einfach kohlensaurer Kalk findet sich sehr verbreitet im Grunde wie an den Ufern der Gewässer, allein derselbe ist unlöslich und kann daher als

solcher vom Wasser nicht aufgenommen werden. Enthält aber das Wasser reichlich Kohlensäure — und solche wird von den Wasserthieren bei der Athmung producirt — so verwandelt diese den unlöslichen einfach kohlensauren Kalk in doppelt kohlensauren, welcher sich mit Leichtigkeit im Wasser auflöst. Die Richtigkeit dieser Ansicht hat Weith durch ein interessantes Experiment bewiesen. In zwei mit reinem Zürichseewasser gefüllte Kübel brachte er gleich grosse Mengen kohlensauren Kalkes, in den einen der beiden aber ausserdem mehrere lebende Karpfen. Nach einiger Zeit wurden beide Wässer analysirt, und es zeigte sich, dass dasjenige, welches die Karpfen enthielt, seinen Gehalt an gelöstem, kohlensauren Kalk bedeutend vermehrt hatte, während das andere unverändert geblieben war.

Durch eine blosse chemische Analyse lässt sich somit nach diesen Untersuchungen häufig mit grosser Wahrscheinlichkeit eine Prognose auf den Gehalt eines Gewässers an Fischen stellen, und umgekehrt vermocht Weith vielfach, nachdem er Mittheilungen über den Fischreichthum eines Gewässers erhalten, dessen chemische Zusammensetzung vorauszusagen, Angaben, die dann durch den Versuch nachträglich auf's vollkommenste bestätigt wurden.

Eine bedeutende praktische Konsequenz würde sich aus diesen Arbeiten ergeben, wenn weitere Versuche die Vermuthung bestätigen sollten, dass nicht nur die Wasserthiere den Kalkgehalt der Gewässer vermehren, sondern dass auch umgekehrt der Kalkreichthum eines Wassers auf den Gehalt an Fischen förderlich wirke. Es ist dies keineswegs unwahrscheinlich; denn die Wasserpflanzen bedürfen zu ihrer Ernährung der Kohlensäure, welche eben durch Kalk dem Wasser in löslicher Form zugeführt wird. Die Fische ihrerseits produciren diese Kohlensäure, welche bei Gegenwart von Kalk nicht in die Atmosphäre entweicht, sondern im Wasser gelöst bleibt und also das pflanzliche Leben in dem Gewässer fördert. Die Wasserpflanzen aber dienen den Wasserthieren zur Nahrung und ermöglichen ihre Existenz, und so wird denn vegetabilisches und animalisches Leben, deren Abhängigkeit von einander längst bekannt ist, durch die vermittelnde Wirkung des Kalkes in stetem, innigstem Zusammenhange erhalten. Versuche im Grossen werden darüber entscheiden müssen, ob es möglich ist, ein über kalkfreiem Boden befindliches und darum an organischem Leben armes Gewässer durch geeignete Zufuhr von kohlensaurem Kalk in ein solches zu verwandeln, welches pflanzlichen und thierischen Wesen die Bedingungen ihrer Existenz gewährt.

Die rein chemischen Arbeiten Weith's will ich etwas kürzer besprechen — sind dieselben doch noch frisch in unserem Gedächtniss. Auch sind sie fast sämmtlich in den »Berichten« veröffentlicht und nur einige von ihnen finden sich in »Liebig's Annalen«, der

»Zeitschrift für Chemie« und der »Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich« abgedruckt. Im Folgenden sind die wichtigsten derselben zusammengestellt; es muss aber bemerkt werden, dass ausser diesen, von ihm selbst veröffentlichten, noch zahlreiche Arbeiten von Schülern auf seine Veranlassung und unter seiner Aufsicht ausgeführt worden sind, unter welchen die Untersuchung des Leichenwachses durch Ebert und die Entdeckung der aromatischen Rhodanüre durch Billeter wohl die bedeutendsten sind.

Weith's erste chemische Publikation fällt in das Jahr 1867; sie enthält Beobachtungen über die Einwirkung von Eisenoxydul auf Kupfervitriol unter verschiedenen Verhältnissen. Im Jahre 1868 erschien seine wichtige Arbeit über die Nitroprusside. Durch Ermittlung der relativen Mengen von Oxydul- und Oxydeisen in denselben gelangt Weith für das Nitroprussidnatrium zu der Formel



Auch gelang ihm die Synthese dieses Salzes durch Behandlung einer Mischung von Ferrocyankalium, salpetrigsaurem Kalium und Eisenchlorid mit verdünnter Schwefelsäure, und er zeigte weiter, dass das Nitroprussidnatrium sich durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) in Ferrocyannatrium, Eisenoxyd und Ammoniak spaltet.

Von seinen späteren Untersuchungen ist ein erheblicher Theil gemeinsam mit Merz ausgeführt. So 1868 und in den folgenden Jahren Untersuchungen über die Entschwefelung organischer Verbindungen, einer umfangreichen Arbeit, aus welcher ich nur die folgenden Resultate hervorheben möchte: Sulfocarbanilid liefert bei der Entschwefelung mit Kupfer eine Base, die, anfangs als Tricarbohexanilid betrachtet, später gleichzeitig von A. W. Hofmann und Merz und

Weith als α -Triphenylguanidin, $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, erkannt wurde;

Rhodanwasserstoff giebt mit nascirendem Wasserstoff Methylamin und Schwefelwasserstoff; Sulfocarbanilid giebt mit dem gleichen Agens: Schwefelwasserstoff, Methan und Anilin.

Im Jahre 1869 entdeckte Weith die prachtvoll krystallisirenden Verbindungen: $\text{AgCN} + \text{NH}_3$ und $\text{AgCNS} + \text{NH}_3$ und gleichzeitig wies er in einer gemeinschaftlich mit Leander Dosios ausgeführten Arbeit die Nichtexistenz des Hyperjodkaliums nach.

Das Jahr 1870 fand unseren Freund beschäftigt mit zahlreichen Untersuchungen, die er wiederum in Gemeinschaft mit Merz bearbeitete. Dieselben erstrecken sich auf das Triphenylguanidin, die Carbonsäure des Sulfocarbanilids, die Umwandlung der isomeren Modifikationen der Naphtalinsulfosäure in einander, und

betreffen weiter die Einwirkung von Schwefel auf organische Substanzen, welche die Entdeckung einer neuen Klasse schwefelhaltiger Basen zur Folge hatten, als deren erster Repräsentant das geschwefelte Anilin beschrieben wird. Bald darauf veröffentlichte Weith, diesmal für sich allein, eine Untersuchung über die Nichtexistenz des blausauren Strychnins und, gemeinsam mit Merz, die Arbeit über Perchlorphenol und Perchlorphenylenoxyd (1871), welcher sich im folgenden Jahre eine Arbeit über das Diphenylamin, sowie die Entdeckung anreichte, dass Brombenzol auf Kaliumanilin einwirkt und dabei höher phenylierte Basen erzeugt. Als wichtiges Ergebniss der letzteren Beobachtung schloss sich die Entdeckung des Triphenylamins an, des ersten Vertreters aus der Klasse der tertiären Amine, welche ausschliesslich aromatische Radikale enthalten.

Reich an Früchten ist das Jahr 1873. Weith erforscht die Reaktion der Säureamide, er verbessert die Methoden zur Darstellung der Thioharnstoffe, und er und Merz studiren das Verhalten des Natriumäthylats beim Erhitzen. Im gleichen Jahre entdeckt Weith die Umwandlung des Anilins in Benzoëssäure durch Entschwefelung des Senföls mit Kupferpulver, und er gestaltet diese Reaktion zu einer allgemeinen Synthese aromatischer Säuren aus den entsprechenden Aminen. Ihm glückt die Auffindung

des Carbodiphenylimids, $\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{N} \cdots \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N} \cdots \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, welches zahlreiche, längst

bekannte Reaktionen des Sulfocarbanilids in einem neuen Lichte erscheinen lässt, und gemeinsam mit Merz veröffentlicht er interessante und frappirende Vorlesungsversuche über die Verschiedenheiten von Kalium und Natrium (von denen das erste mit Brom explodirt, während das andere nicht angegriffen wird), sowie über die direkte Synthese der Bromwasserstoffsäure aus ihren Elementen. Zugleich beschreiben beide Forscher ihre bekannten Vorlesungsversuche über die Borsäureweingeistflamme, über das Verhalten von Phosphor, Arsen und Antimon gegen die Halogene, und über die Spaltungen chemischer Verbindungen durch mechanische Kräfte, wobei die interessanten Farbenercheinungen, welche das Cyanin darbietet, benutzt werden.

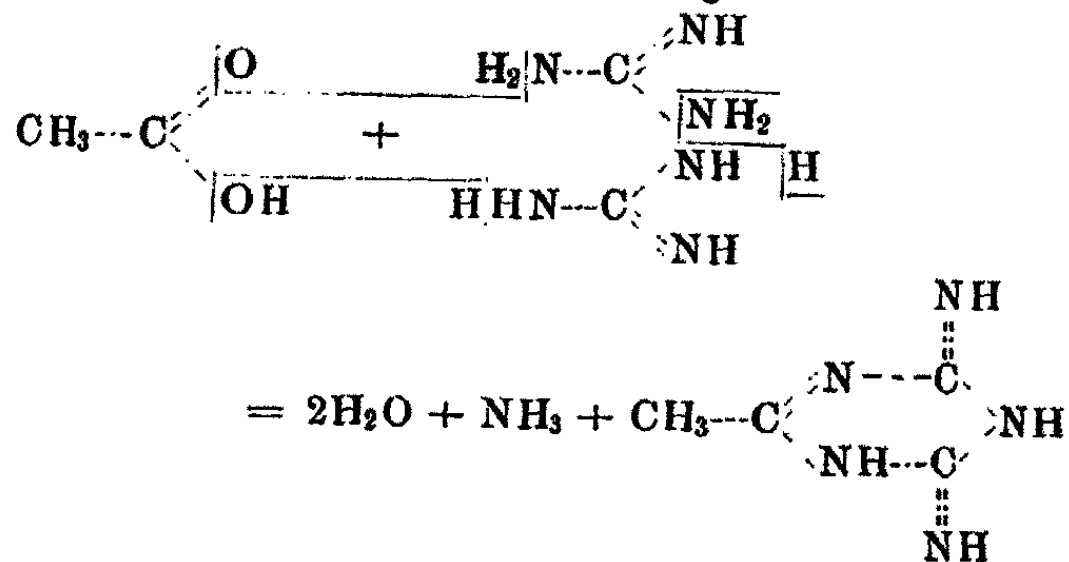
Die vordem stets vergeblich versuchte Oxydation der Orthotoluylsäure zu Phtalsäure gelang Weith im folgenden Jahre, in welchem er zugleich Arbeiten über Di- und Tetraphenylguanidin und über ein polymeres Diphenylecyanamid veröffentlichte. Er theilt Beobachtungen mit über Explosionen, die bei der Darstellung von Chloreyan aus Cyanquecksilber eintreten und beweist (gleichzeitig mit Carius) durch exakte Versuche die Unrichtigkeit

der Schönbein'schen Annahme, dass Stickstoff und Wasser sich mit einander zu Ammoniumnitrit vereinigen können.

Im Jahre 1875 folgte eine Reihe von Versuchen über zweifach substituierte Sulfoharnstoffe, welche verschiedene Alkoholradikale enthalten. Diese Arbeit ist von besonderer theoretischer Tragweite: Verbindet man einerseits ein Senföl, CSNR' , mit einem Amin, $\text{NH}_2\text{R}''$, andererseits ein Senföl, CSNR'' , mit einem Amin, $\text{NH}_2\text{R}'$, so muss nach der Theorie ein und derselbe Schwefelharnstoff gebildet werden denn in beiden Fällen ist die Entstehung eines Körpers von der Formel $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NHR}' \\ \text{NHR}'' \end{smallmatrix}$ zu erwarten. Früher aber galten die entstehenden Körper für verschieden. Weith's Versuche legen dar, dass die in beiden Fällen gebildeten Produkte identisch sind und ein schwerwiegender Einwand gegen die übliche Ansicht von der Struktur der Harnstoffe ist beseitigt. — Weitere Arbeiten, die in das gleiche Jahr fallen, sind die Versuche über die Einwirkung von Holzgeist und Weingeist auf Salmiak, die zur Entstehung methylierter Amine und Ammoniumchloride führen; ferner die Darstellung des

Aethylphenylcarbodiimids, $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NC}_2\text{H}_5 \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, und des β -Triphenylguanidin, $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{NH} \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

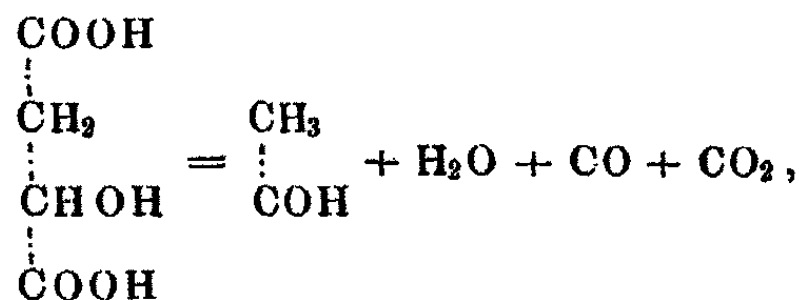
Unter den Arbeiten, welche Weith im Jahre 1876 veröffentlichte, ist zunächst die geistvolle Interpretation von Nencki's Untersuchungen über die von ihm entdeckten Guanamine zu nennen. Weith erkannte zuerst die wahre Constitution dieser Körperklasse. Er formulirte die Bildung des Acetoguanamins richtig:



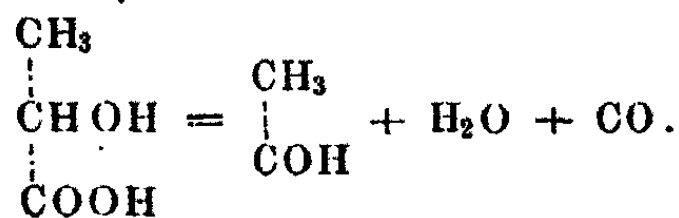
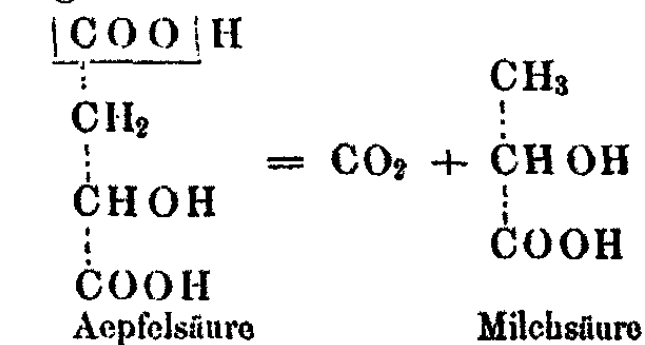
und er hatte die Genugthuung, seine Auffassung von dem Entdecker jener Basen, Nencki, rückhaltlos anerkannt zu sehen. — Zu erwähnen ist ferner die wichtige Arbeit über die Fähigkeit aromatischer Substanzen, die Fällung der Kupfervitriollösung durch Alkali zu verhindern. Nach Weith's Beobachtung kommt diese

Eigenschaft gerade solchen Verbindungen zu, welche substituierende Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten. So zeigte er unter anderem, dass die Orthoverbindungen Salicylsäure und Brenzkatechin die Kupferfällung aufheben, während deren Isomere der Meta- und Parareihe, Meta- und Paraoxybenzoësäure einerseits, Resorcin und Hydrochinon andererseits, sich indifferent verhalten; und dies merkwürdige Gesetz bestätigte er an anderen ähnlichen Beispielen. Weiter ist an Versuche zu erinnern, welche sich auf das Methenyldiphenyldiamin, auf die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Carbanilid und von Schwefelwasserstoff auf Cyananilid beziehen. Endlich seien Beobachtungen über zahlreiche Reaktionen des Carbidiphenylimids und über die Darstellung zweifach substituierter Schwefelharnstoffe genannt.

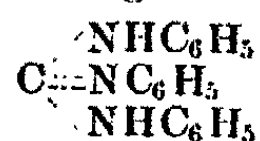
Im folgenden Jahre war unser Freund von schweren Erkrankungen heimgesucht. Trotzdem hat er zahlreiche interessante Mittheilungen publicirt. Es seien angeführt seine Versuche über Triuret, über Carbotriphenyltriamin, über das Verhalten des Salicins im Organismus; ferner die Untersuchung von Merz und Weith über Gewinnung aromatischer Nitrile, über benzylierte Essigsäuren und über Derivate des Dimethylanilins. Beide Forscher publicirten zudem gemeinsam Arbeiten über Naphtopikrinsäure und über substituirte Anthracene und Phenanthrene, über Perchlorirung und Perbromirung organischer Körper. Von besonderem Interesse ist ferner die von Weith damals aufgefundene Spaltung der Aepfelsäure durch concentrirte Schwefelsäure in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Aldehyd nach der Gleichung:



welche wohl in folgenden zwei Phasen verläuft:

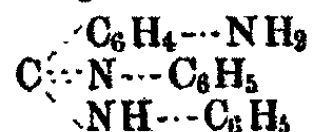


In den Jahren 1878 und 1879 veröffentlichte Weith, gemeinsam mit Merz, weitere Untersuchungen über Perbromierung organischer Substanzen, sowie die ersten Versuche aus jener interessanten Reihe von Arbeiten über die Aetherifizierung und Wasserabspaltung der Phenole und Amide, welche der überlebende Freund noch jetzt weiter führt und welche so merkwürdige Resultate gefördert haben. Sie lehrten uns, dass die aromatischen Amine und Hydroxylverbindungen des doppelten Austauschs in viel höherem Maasse fähig sind, als bis dahin angenommen, und beschenkten uns mit einer Methode, das Hydroxyl der Phenole direkt durch die Amidgruppe zu ersetzen. — Für sich allein führte Weith damals jene prächtige Arbeit über das Carbotriphenyltriamin aus, die in der anspruchlosen Form, in welcher er sie veröffentlicht hat, kaum die erheblichen Schwierigkeiten erkennen lässt, deren Ueberwindung sie erforderte. Schon vor Jahrzehnten hatte A. W. Hofmann eine Base kennen gelehrt, welche aus Chlorkohlenstoff und Anilin beim Erhitzen gebildet wird, die Formel $C_{19}H_{17}N_3$ besitzt und als Carbotriphenyltriamin bezeichnet wurde. Dieselbe ist dem Pararosanilin und dem später entdeckten α -Triphenylguanidin isomer. Vom ersteren in jeder Hinsicht verschieden, gleicht dieselbe in ihren Umsetzungen den Guanidinen und stellte sich also dem letzteren an die Seite, für welches durch zahlreiche Untersuchungen die Constitution



unzweifelhaft ermittelt war. Welches aber mochte nun die Struktur des Carbotriphenyltriamins sein? Nach der Synthese durch seinen Entdecker, Hofmann, und nach Versuchen von Weith, welche lehrten, dass es durch Säuren glatt in Anilin und Kohlensäure zerfällt, also genau die gleichen Zersetzungsprodukte wie α -Triphenylguanidin liefert, — konnte man für dasselbe kaum an eine andere Formel denken, als an die, welche eben der anderen Base zukommt und die Isomerie beider blieb daher vorläufig ein Räthsel. Weith hat dasselbe in überraschender Weise gelöst. Er zeigte, dass Anilin und Kohlensäure zwar die endgültigen Spaltungsprodukte der Base durch Säuren sind, dass aber, wenn man bei einer ganz bestimmten äusserst eng begrenzten Temperatur arbeitet, statt der Kohlensäure Paraamidobenzoësäure gebildet wird. Das Auffinden dieser letzteren war mit grossen Schwierigkeiten verbunden, denn sie bildet sich aus der Base beim Erhitzen mit Salzsäure erst bei einer Temperatur von 160° ; überschreitet man letztere aber auch nur wenig, arbeitet man z. B. bei 180° , so zerfällt die entstandene Amidosäure weiter in Anilin und Kohlensäure, und musste dann übersehen werden. Sonach erkannte Weith, dass die Base durch Säuren primär nicht Anilin

und Kohlensäure, sondern Anilin und Paraamidobenzoëssäure liefert. Die hierdurch wahrscheinlich gewordene Formel



ist denn auch in der That die richtige. Weith hat dieselbe unzweideutig durch die Synthese bewiesen, denn als er, nach A. W. Hofmann's synthetischer Darstellungsmethode der Amidine, Paranitrobenzoëssäure mit Anilin und Chlorphosphor behandelte und in dem entstandenen Produkte die Nitrogruppe zu Amid reducirte, erhielt er das Carbotriphenyltriamin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

Diese Arbeit war, als selbstständige, rein chemische Untersuchung, so eigentlich der Schwanengesang unseres Freundes. Er hat zwar in der Folge noch eine ganze Reihe von Untersuchungen gemeinschaftlich mit Merz publicirt — so die Arbeiten über gebromte Chinone, über das Verhalten verschiedener Salze beim Ueberhitzen mit Wasser, über die Umwandlung des Benzotrichlorids durch Kupferpulver zu Tolandichlorür und über Amalgame; ja, einer Untersuchung über Tetranitronaphtol (einen als Heliochrysin bezeichneten schön gelben Farbstoff) hat er sich lebhaft gewidmet; allein bei der Mehrzahl dieser letzten Arbeiten fällt doch wohl dem überlebenden Freunde der hervorragende Antheil zu. Weith's Gesundheitszustand erschwerte mehr und mehr längeren Aufenthalt im Laboratorium und so wurde, was an Arbeiten noch folgte, von den beiden Freunden meist wohl nur gemeinsam geplant und besprochen, während die eigentliche Ausführung der Arbeiten durch Schüler des Laboratoriums unter Merz' leitender Aufsicht bewerkstelligt ward. Weith war in seinen letzten Jahren genöthigt, die Vormittage im Zimmer zu verbringen und da er Nachmittags seine Vorlesungen hielt, so blieb begreiflicher Weise für experimentelle Arbeiten im Laboratorium wenig Zeit. Solche hat er trotzdem unausgesetzt bis an's Ende auszuführen gewusst. Sobald er sich klar darüber war, dass die Zeit der eigentlichen Laboratoriumsarbeiten, wie er sie früher vorzunehmen pflegte, für ihn vorüber sei, warf er sich mit ganzer Energie auf die Förderung seiner Arbeiten über die Zusammensetzung der Gewässer, welche fortzusetzen er vollständig befähigt blieb. Es handelte sich bei diesen zunächst um das Studium einer ihm ferner liegenden Literatur, weiter um das Einsammeln der Wässer, das er theils selbst auf Ausflügen und Reisen vornahm, theils durch andere geeignete Persönlichkeiten bewerkstelligen liess, und endlich um die Ermittlung des Basengehalts in den Wässern durch eine einfache Titriropation, die er in seiner Wohnung ausführte und für welche er die erforderlichen Utensilien auch auf der Reise stets bei sich führte.

So hat denn unser Freund bis an sein Ende produktiv arbeiten können. Es ist ihm, trotz mehr und mehr abnehmender Kräfte, die bittere Erfahrung erspart geblieben, die diejenigen so sehr schwer trifft, welche ihre Leistungsfähigkeit früher als das Leben dahinschwinden sehen.

Im Winter 1880—1881 hatte Weith seine Vorlesungen gehalten, aber seine Gesundheit verschlechterte sich zusehends. Ein heftiger Ausbruch seines Lungenübels, der ihn während der Osterferien 1881 im Elternhause zu Homburg befiel, zwang ihn, einen längeren Urlaub zu nehmen, und während des Frühjahrs und Sommers hat er, grösstentheils unter der hingebenden Pflege seines Freundes Huguenin, Professors der inneren Medicin an der Züricher Hochschule, in Locarno am Lago Maggiore, in Gersau am Vierwaldstättersee und in Engelberg Linderung gesucht. Im September reiste er, ebenfalls in Gesellschaft Huguenin's von Neuem nach Ajaccio, wo er den Winter zuzubringen gedachte. Er ist von da nicht zurückgekehrt. Am 29. November machte plötzlich auf der Strasse ein Blutsturz seinem Leben ein Ende.

Weith's Leiche wurde nach Homburg gebracht. Dort ruht er an der Seite seines Bruders Heinrich, in heimathlichem Grabe, an welchem seine greisen Eltern ihre beiden einzigen Kinder betrauern. — — —

Mit Weith ist ein guter Mensch, ein treuer Sohn und Freund, ein trefflicher Lehrer und Forscher dahingegangen. Seine wissenschaftlichen Werke hat die Geschichte der Chemie längst in ihre Annalen eingetragen, seine Freunde aber werden das, was er als Mensch gewesen, zu würdigen niemals aufhören.

Sein Andenken bleibe in Ehren!

Victor Meyer.

VINZENZ KLETZINSKY.

Am 18. März 1882 starb hier im K. K. Krankenhause Wieden Vinzenz Kletzinsky, Professor der Chemie a. d. Wiedner Communal-Oberreal und Gewerbeschule.

Seit längerer Zeit leidend, an einer Rippenfellentzündung erkrankt, harrete er mit wahrhaft heroischer Ueberwindung in seinem Laboratorium arbeitend und seine Vorlesungen gewissenhaft haltend bis zum Schlusse des Semesters aus, an welchem Tage er seinen hoffnungslosen Zustand einem dem Schreiber dieser Zeilen befreundeten Primärarzte mit dem Ersuchen kundgab, »ihm für die nächsten Tage ein einsames, bescheidenes Plätzchen auf seiner Abtheilung zu reserviren, wo er ruhig sterben könne«.

Am 16. Juli 1826 in Gutenbrunn (Nieder-Oesterreich) als Sohn eines Arztes geboren, absolvirte er das Gymnasium in Wien, studirte daselbst Medicin und wandte sich der gerade damals in der Entwicklung befindlichen Pathologischen Chemie zu. Zum Assistenten am pathochemischen Laboratorium der Universität ernannt, trug er im Vereine mit Dr. F. Heller, dem damaligen Professor für pathologische Chemie, wesentlich zur Entwicklung und Vervollkommnung der Urochemischen Analyse und pathochemischen Diagnostik bei.

Im Jahre 1855 wurde er zum Professor der Chemie an der im selben Jahre eröffneten Ober-Realschule ernannt, an der er bis zu seinem Tode wirkte. Der ausgezeichnete Ruf, den alsbald diese Anstalt als Pflegestätte der realistischen Wissenschaften erlangte, ist zum grossen Theile ausschliesslich Kletzinsky's Verdienst, der mit ungewöhnlicher Rednergabe und eminent didactischem Vermögen ausgerüstet, mit unermüdlichem Eifer und besonderer Geschicklichkeit im Experimentiren es verstand, in seinen Schülern jenen Grad der Liebe und Begeisterung für die Wissenschaft zu erwecken und zu erhalten, wie sie eben nur die Unmittelbarkeit des lebendigen Vortrages vermag.

Eine besondere Pflege liess er der analytischen Chemie angedeihen und in dem für eine Mittelschule nicht bloss zweckmässig, sondern auch reichlich eingerichteten Laboratorium war es uns Schülern ermöglicht, die qualitative Analyse anorganischer und organischer Verbindungen, jener Seele chemischer Wissenschaft, zu studiren und einzuüben in einer Vollständigkeit und Ausdehnung, wie sie an mancher Hochschule schmerzlich vermisst wird.

Mit besonderer Vorliebe pflegte er in Schrift und Wort die Popularisirung der Wissenschaft, und seine öffentlichen, unentgeltlichen Vorlesungen über technische und diätetische Chemie, Hygiene und Gesundheitspflege fanden stets ein zahlreiches, begeistertes Auditorium. Der Andrang des Publikums, den beliebten Redner zu hören, war stets ein so starker, dass, wer nicht mindestens eine Stunde vor Beginn der Vorlesung eintraf, den ungefähr 500 Menschen fassenden Hörsaal absolut nicht mehr betreten konnte. Wiederholt und auch in meiner Gegenwart wurde er von befreundeter Seite aufgefordert, seine Vorlesungen doch nur gegen Entrée zu halten, um dem Theil des Publikums, das entweder an grössere Bequemlichkeit gewöhnt oder nicht vor Beginn des Vortrages eintreffen konnte, die Möglichkeit des Besuches zu bieten, worauf er stets entgegnete: »diese Vorträge sind für das Volk bestimmt, für die unbemittelte Klasse des Publikums, dem Zeit und Mittel fehlen sich die praktische Seite wissenschaftlicher Erkenntniss anzueignen, und meinen Lohn — den finde ich reichlich in der Achtung und Liebe meiner Mitbürger«. Und so war er auch ein Mann des Volkes im wahren, im edlen Sinne, der in der Aufklärung, der realistischen Bildung der Menschheit seiner Devise »Wissenschaft ist Freiheit« entsprechend das wahre, einzige Evangelium des Glückes und der Zufriedenheit suchte. — Er kannte keinen Egoismus und wenn es galt einen Irrthum zu berichtigen, eine Ansicht zu widerlegen, da trat jede individuelle Rücksicht zurück und ob Freund oder Gegner, mit gleich unerbittlicher Strenge, die allerdings stets den Stempel offenen Kampfes trug, verfielen sie der schonungslosen Caustik seiner gewandten Feder, der überzeugenden Macht seines Wortes.

Als in den Jahren 1863 und 1864 die epochemachenden Entdeckungen auf dem Gebiete der theoretischen Chemie durch Kekulé und andere eine förmliche Revolution in den Ansichten der Constitution chemischer Verbindungen hervorrief, war Kletzinsky's Lehrkanzel die erste in Wien, von der aus die neuen Lehren der graphischen Formulierungen chemischer Verbindungen nach dem Kettengesetze, unsere heutigen Strukturformeln in farbigen Schemata dem Schüler in einer ausserordentlich fasslichen Weise vorgetragen wurden.

Von seinen wissenschaftlichen Leistungen, deren Quellenangabe ich zum Schlusse anführe, möge besonders hervorgehoben werden seine

Studie über Darstellung und Eigenschaften des Fluors, welche »Ein Beitrag zur Chemie des Fluors« in dem Jahresberichte der Handelsschule von Porges 1873, an welcher Anstalt er auch mehrere Jahre wirkte, erschienen ist. Die Thatsache, dass bei der Entwicklung des Fluorgases aus einem Gemenge von Braunstein, Fluorkalium und Schwefelsäure Gyps entsteht, der also offenbar der Einwirkung des Fluors trotz, brachte Kletzinsky auf die Idee, aus Alabaster Entwicklungsgefässe ausdrehen zu lassen, um in ihnen die Entwicklung reinen Fluorgases vorzunehmen. Das entwickelte Gas leitete er in reine Kalilauge und erhielt so eine Lösung, die Indigo wie Chlorkalk bleichte, die zur Trockne eingedampft, nach dem Rösten des Rückstandes und Wiederlösen in Wasser unter Einbusse allen Bleichvermögens sich als reines Fluorkalium erwies. Es musste sich somit bei der Einwirkung des Fluorgases auf Kalilauge eine Oxysäure des Fluors gebildet haben; womit die traditionelle Behauptung, dass das Fluor als unmittelbarer Systemnachbar des Sauerstoffs mit diesem keine Verbindung eingehen könne, als vollkommen grundlos widerlegt erscheint. Aus der Dampfdichte der Fluorwasserstoffsäure und der empirischen Formel der Kieselflussssäure folgerte er mit zwingender Nothwendigkeit die Bivalenz des Fluors, welche auch in der typischen Homologie der folgenden Formeln H_2SiF_3 , H_2SiO_3 , BaSiF_3 , BaCO_3 , $\text{Al}_2\text{Na}_6\text{F}_6$, $\text{Al}_2\text{H}_6\text{O}_6$ eine wesentliche Unterstützung fand. Als hierher gehörig sei noch der in derselben Brochüre beschriebenen qualitativen und quantitativen Auffindung des Fluors bei Gegenwart von Kieselsäure gedacht, die namentlich die Ermittlung dieses Elementes in Pflanzenaschen und den Aschen organisirter Materie überhaupt mit ausserordentlicher Empfindlichkeit und Sicherheit ermöglicht.

Die jatro-therapeutische Studie des Jodkaliums, die er jahrelang an sich selbst und durch Vermittlung des Krankenhauses an verschiedenen Kranken auszuführen die Gelegenheit hatte, erbrachte die unwiderlegliche Thatsache, dass das Jodkalium der Therapie sich im Körper in Jodnatrium umwandelt und mehrere Wochen hindurch bis zur Sättigung des Organismus mit Kali als Jodnatrium ausgeschieden wird, womit dem wunderbaren Heilerfolge des Jodkaliums, welcher bislang dem elektronegativen Bestandtheile, dem Jod vindicirt wurde, eine vollkommen neue, sachgemässere Erklärung erbracht ward, indem sie die biochemische Rolle des Kalis als Skelettsalz, als wesentliches Aschensalz aller organisirten Elemente unseres Organismus, der Blutkörperchen, der Knorpelzellen und Muskelfasern erkannte. Es ward hier zum erstenmale der Anstoss gegeben, die Pathogenese der vielen hartnäckigen, chronischen Leiden, der mannigfachen Erscheinungsformen schwer diagnosticirbaren, proteusartigen Siechthums, der vielen unheilbaren Wucherungen und Neubildungen in einer förmlichen Inanition des Organismus an den unentbehrlichen Mineralstoffen nament-

lich der Kalisalze zu suchen, die ihrerseits unzweifelhaft in dem unstäten Gehalte all' unserer Alimente selbst gelegen sein müsse. Aber auch in therapeutischer Hinsicht wirkte er reformirend durch Anempfehlen einer rationellen Eisentherapie, indem er durch Experiment und Erfahrung berechtigt, all' die obsoleten, styptischen, resorptionsunfähigen Eisendrogen der lateinischen Küche durch die viel leichter resorbir- und assimilirbaren Eisenphosphate und Saccharate zu ersetzen wusste. Die causale Abhängigkeit allen organischen Lebens vom Anorganismus im Vereine mit der constatirten Inanition unserer gewöhnlichen Nahrungsmittel an gewissen dem Leben unentbehrlichen Aschensalzen, veranlasste Kletzinsky's Halotherapie, deren glückliche Composition dem gesunden wie erkrankten Organismus den Ersatz der mangelnden Mineralstoffe in assimilirbarer Form bietet.

Kletzinsky war ein hervorragender Harnanalytiker und eine mehr wie dreissigjährige Praxis machte es ihm möglich, in der Diagnostik und Prognose der Krankheitserscheinungen Erstaunliches zu leisten, und es dürfte wenige Aerzte Wien's geben, die sich nicht in schwierigen Fällen, theils zur Ergänzung, theils zur Constatirung des Krankheitsbildes an Kletzinsky wendeten. Von seinen zahlreichen in technischer Hinsicht selbstaufgeworfenen Fragen, deren vollständige Aufzählung den gebotenen Raum eines Nekrologes »dieser Berichte« weit überschreiten würde, mögen vor allen hervorgehoben werden eine Arbeit über encaustische und Frescofarben und deren stereochromische Behandlung; über Email und Glassätze; die Erzeugung eines perlmutterähnlichen Schimmers auf Porzellan und Glas, welch' letzteres unter der Bezeichnung »Irisglas« vor einigen Jahren als beliebte Novität der Schaufenster unserer berühmten Glasindustriellen geworden ist; seine Methode eine guthaftende in Regenbogenfarben schillernde Patina auf Zinkguss zu erzeugen; eine Versuchsreihe über Gewinnung von Cellulose aus verschiedenen Gewächsen, besonders aus der Weidenrinde; über Darstellung von Chloroform; eine neue Methode der Darstellung des Zinnsulfids als Malerfarbe sowie über das Sideringelb u. s. w. Für die acaustische Imprägnirung leicht entflammbarer Stoffe hatte Kletzinsky ausführliche Studien gemacht und deren praktische Verwendung in öffentlichen Vorlesungen und im Drucke auf das wärmste empfohlen; leider erfolglos. Eine analytische Studie über die wichtigsten alkaloidischen Gifte, deren tabellarische Zusammenstellung ihre Ausmittlung nach Art der Mineralanalyse gestattet, worin der für Atropin charakteristische Jasmingeruch beim Erwärmen mit Schwefelsäure zuerst von Kletzinsky angegeben wurde. Aus seinen zahlreichen Arbeiten in F. Heller's Archiv für physiologische und pathologische Chemie und Mikroskopie und in den Jahresberichten des Wiedener Krankenhauses, der Medicinischen Wochenschrift erwähne ich nur seine Methode der Bestimmung der

sogenannten Extraktivstoffe im Harne mittelst Joddextrin, welche die Completirung der volumetrischen Harnanalyse ermöglicht. Als Hygieniker war Kletzinsky bestrebt in Wort und Schrift der rationellen Desinfection der Grossstadt Bahn zu brechen, und alljährlich gingen aus seinem Laboratorium eine grosse Anzahl sanitärhygienischer Untersuchungen von Nahrungs- und Genussmitteln, von Wasseranalysen u. s. w. hervor, wovon im Jahre 1873 während der Choleraëpidemie in Wien von ihm allein über 150 Brunnenwässer Wien's untersucht wurden. Von den Industriellen Oesterreichs war Kletzinsky eine anerkannte Autorität und in seinem Laboratorium unter seiner unmittelbaren Leitung wurde technische Chemie durch Werthbestimmungen, vollständige Analysen, Prüfung von Fabrikationsmethoden u. s. w. in ausgedehnter Weise betrieben. Von der Natur besonders begabt, hatte er sich durch ausserordentlichen Fleiss, allerdings unterstützt von einem ungewöhnlichen Gedächtnisse, ein ausgebreitetes, allseitiges Wissen erworben; er war auch ein gewandter Linguist; so sprach und schrieb er fünf moderne Sprachen. Kletzinsky war ein exceptionell mildthätiger Mann. — Niemand wendete sich erfolglos an ihn, sei es um eine Unterstützung oder eine Arbeit, die er für ihn unentgeltlich ausführte, und allgemein bekannt ist die Thatsache, dass er von einem Unbemittelten nie ein Honorar für eine Harnuntersuchung annahm.

Zweimal erging an ihn der Ruf an die Petersburger Universität, den er aber stets mit der Motivirung ablehnte, als Oesterreicher wünsche er seine Kraft in Oesterreich zu verwerthen. Zu seinen Publikationen übergehend sind besonders zu erwähnen:

Compendium der Pharmacologie 1857; Lehrbuch der Biochemie 1858; kurzer Abriss der analytischen Chemie 1867; Leitfaden der allgemeinen Waarenkunde 1875; nach stenographischen Aufnahmen: Populäre Vorträge über technische und diätetische sowie über gewerbliche Chemie gehalten in den Jahren 1860 und 1861; Vorträge über Gesundheitspflege und hygienische Cosmetik; Vorträge gehalten im Verein Merkur: über das Paraffin, die technische Chemie der Knochen, über Glycerin, Petroleum und über Anilinfarben. Im Vereine zur Vorbereitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse hielt er eine Reihe populärwissenschaftlicher Vorträge, die in den Vereinsschriften im Drucke erschienen sind; ferner veröffentlichte er eine Reihe selbständiger Arbeiten in F. Heller's Archiv für pathologische Chemie und Mikroskopie: i. d. J. 1852—1853 sowie in der medicinischen Wochenschrift und Dr. Stamm's »Die neuesten Erfindungen.« Die meisten seiner Arbeiten erschienen aber in den Schulprogrammen der Wiedener Oberrealschule in den Jahren 1856—1880 in Form von Mittheilungen aus dem Chemischen Laboratorium, worunter viele von eminent praktischer Bedeutung sind.

Kletzinsky war k. k. Landesgerichtschemiker, Prüfungscommissär der k. k. n. ö. Finanz-Landes-Direction, Pathologischer Chemiker des k. k. Krankenhauses Wieden, Mitglied der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin, der Chemischen und Physikalischen Gesellschaft in Wien, und der permanenten internationalen Commission für Hygiene.

Kurz nach seinem Tode vereinten sich ehemalige Schüler, Freunde und Verehrer des allzu früh Dahingeshiedenen zu dem Zwecke der Errichtung eines Grabdenkmales; dank den aus Nah' und Ferne reichlich zufließenden Beiträgen ist heute die Realisirung dieses pietätvollen Wunsches unser Aller ermöglicht und die Errichtung eines unseres allverehrten Lehrers und Meisters würdigen Monumentes beschlossen.

Mit Kletzinsky schied nicht allein einer unserer hervorragendsten und populärsten Chemiker, in ihm betrauert die Jugend einen ihrer tüchtigsten Lehrer, die Welt einen warmen Freund.

Wien, den 15. Mai 1882.

Alex Elliot Haswell.

Autorenregister.

A.

- Aghte, E., Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl 2273*b*.
 Alessandri, P. E., Ueber die wirksamen Bestandtheile von *Buxus sempervirens* 1200*a*.
 Alessi, A., s. a. Balbiano, L.
 Alexejew, P., Krystallform des Azobenzols 1574*a*.
 —, W., Ueb. die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten 352*a*; Ueber die Lösungen, welche Salicylsäure mit Wasser bildet 2369*b*.
 Allen, A., Ueber die Einwirkung von Wasser auf Blei 2905*b*.
 Amthor, C., Reifestudien an Trauben 1202*a*; Ueber die Sicherheit der Berthelot-Fleurieu'schen Bestimmung von Weinstein u. Weinsäure 1217*a*; Ueb. den Glyceringehalt des Bieres 2942*b*.
 —, s. a. Musculus, F.
 André, G., Ueber die Oxychlorüre des Magnesiums 721*a*; Chlorzinkammoniakverbindungen 1188*a*; Ueb. Oxychloride des Zinks 1751*b*.
 Andreasch, R., Ueber weitere Fälle von Synthesen der Sulfhydantoine mittelst Thioglycolsäure 324*a*, 381*a*; Gemischte Alloxantine 2247*b*; Cyamidoamalinsäure 2247*b*; Dimethylglyoxylharnstoffe, ein Reduktionsprodukt des Cholestrophans 2247*b*.
 —, s. a. Maly, R.
 Andresen, M., s. a. Schmitt, R.
 Andrews, A. W., s. a. Hill, H. B.
 Anschütz, R., u. Bennert, C., Ueb. die Einwirkung von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure und über die Zersetzungen der monosubstituirten Bernsteinsäureanhydride 640*a*.
 Ansdell, G., Ueber den kritischen Punkt gemischter Gase 2900*b*.
 Antweiler u. Breidenbend, P., Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn durch Gährung 2753*b*.
 Armstrong, H. E., Untersuchungen über die Substitutionsgesetze in der Naphtalenreihe 200*a*.
 Arnold, C., Die Quinquand'sche Methode zur Harnstoffbestimmung 738*a*; Freie Fettsäuren in frischer Milch 1346*a*; Titration des Harnstoffs mit Mercurinitrat nach E. Pflüger 1589*a*; Neue Farbenreaktionen der Alkaloide 2391*b*.
 Arth, G., Einwirkung von Cyangas auf Menthonatrium 1201*a*.
 Atkinson, R. W., u. Yoshida, H., Ueber Pfefferminzcamphor 944*a*.
 Aubert, H., Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Kohlensäureausscheidung und die Lebensfähigkeit der Frösche in sauerstoffloser Luft 384*a*.
 Auerbach, G., Zur Enthaloigenirung des Benzotrichlorids 2909*b*; Eino

neue Darstellungsweise des Anthragallols 2918*b*; Ueber das Verhalten der gebromten Anthrachinone geg. Schwefelsäure 2918*b*; Desoxyanthrachinon 2920*b*.

Austen, P. T., u. Wilber, F. A., Ueb. die Ausfällung von Titansäure 2927*b*.

B.

Bachmeyer, W., Nachweis organischer Säuren in Phenol 2934*b*; Nachweis von Soda in Milch 2940*b*.

Bassey, A., Ueber die Verbindungen der Indigogruppe 50*a*. 775*a*; Verbindungen der Phtalsäure mit Phenolen 2250*b*; Ueber die Benzoylessigsäure 2705*b*.

—, u. Bloem, F., Ueber Orthoamidophenylpropionsäure und ihre Derivate 2147*b*.

—, u. Drewsen, V., Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd 2856*b*.

—, u. Landsberg, L., Ueber Synthesen mittelst des Phenylacetylen und seiner Derivate 50*a*. 212*a*.

—, u. Oekonomides, S., Ueb. das Isatin 2093*b*.

Bailey, Th., Ueber den Zusammenhang des Atomgewichtes und der chemischen u. physikalischen Eigenschaften der Elemente 523*a*.

Balbiano, L., Einwirkung von Natriumäthylat auf einige Bromverbindungen der aromatischen Reihe 251*a*.

—, u. Alessi, A., Ueber die Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs auf die zweibasischen Säuren der Fettreihe 2236*b*.

Ballant, *Phytolacca dioica* 377*a*.

Balling, C. A. M., Volumetrische Zinkbestimmung mit Schwefelnatrium unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator 394*a*.

Ballo, M., Ueber Kohlensäurehydrat 3003*b*.

Bamberger, E., Ueber die Bildung von Phenylxanthogenamid (Phenylsulfurethan). Nachtrag 2164*b*.

Barbieri, J., s. a. Schulze, E.

Barnor, F., Krystallographische Untersuchung des α -, β -Dinitroparaxylols vom Schmelzpunkte 93° 2302*b*.

Barnes, J. B., Ueber die antiseptischen Eigenschaften der Zimmtsäure 386*a*.

Barr, R. L., s. a. Mills, E. J.

Barth, L., u. Kretschy, M., Zur Pikrotoxinfrage 378*a*.

—, u. Schreder, J., Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf Orcin und Gallussäure 2622*b*.

—, M., Ueber hygienische Bedeutung des Trinkwassers und dessen rationelle Untersuchung 1218*b*.

—, s. a. Nessler, J.

Bartoli, A., u. Papasogli, G., Synthese einiger neuer organischer Körper mit Hilfe der Elektrolyse des Wassers u. a. m. mit Kohleelektroden 249*a*; Die Elektrolyse von Phosphorsäurelösungen mit Gaskohle und Graphit-Elektroden 2225*b*.

Baubigny, H., Einwirk. v. Schwefelwasserstoff auf die Salzlösungen des Nickels und der Metalle derselben Gruppe 1184*a*; Einwirk. v. Schwefelwasserstoff auf Nickelsulfatlösungen 1437*a*; Einwirk. unlöslicher Metallsulfide auf Nickelsulfat bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff 1437*a*; Einfluss der Spannung des Schwefelwasserstoffs auf dessen Verhalten zu einer neutralen Nickelsulfatlösung 1569*a*; Ueb. Nickelsulfhydrat 1569*a*; Einwirk. d. Wärme auf eine saure Nickelsulfatlösung bei Gegenwart v. Schwefelwasserstoff 1751*b*; Einwirk. von Schwefelwasserstoff auf Nickelsulfat in essigsaurer Lösung 2227*b*; Einwirk. v. Schwefelwasserstoff auf Nickelchlorür 2227*b*; Ueber die Umwandlung der Amide in Amine 2737*b*.

- Baudrowski, E., Weitere Beiträge zur Kenntniss d. Acetylendicarbon-säure 2694*b*; Ueber Propargylsäure ($C_3H_2O_2$) 2698*b*.
- Baumann, E., Ueb. die Darstellung und den Nachweis von Phenolen u. Oxyssäuren aus dem Harn 1207*a*; Zur Kenntniss der Phenylmercaptur-säure, des Cystins und des Serins 1731*b*; Untersuchung eines Termiten-nestes 1768*b*.
- Baumert, G., Einwirk. von Natrium auf Lupinin 631*a*; Anhydrolupinin 634*a*; Verarbeitung der Lupinin-rückstände auf salzsaures Lupinin 1951*b*; Ueb. d. Verhalten des Lupinins zu wasserentziehenden Agentien 2745*b*.
- Burton, B. S., Propylabkömmlinge und Zersetzungsprodukte des Acet-essigäthers 949*a*.
- Béchamp, A., Ueb. die zersetzende Wirkung organisirter Substanzen auf Wasserstoffsuperoxyd 1768*b*; Ein-wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die rothfärbende Substanz des Blutes und auf das Hämatosin 2271*b*; Ueber die Ursache der Sauerstoffent-wicklung aus Wasserstoffsuperoxyd durch Fibrin: hemmender Einfluss der Blausäure auf die Activität des Fibrins 3092*b*.
- , J., Untersuchung über Pancreas-Peptide 1346*a*; Vorkommen pto-mainartiger Produkte bei der Magen-und Pancreasverdauung 1584*a*.
- Becker, H., Quantitative Bestimmung d. Chlorsäure 391*a*; Symmetrisches Nitrotoluidin 1138*a*.
- , P., Ueber das Metanitrodiphenyl-methan 2090*b*.
- , P., s. a. Michaelis, A.
- Beckurts, H., Unterscheidung der Leichenalkaloide von den Pflanzen-alkaloiden 957*a*.
- Bedall, K., u. Fischer, O., Notiz über α -Oxychinolin 683*a*.
- Behr, A., Ueb. wasserfreie Krystalli-sation des Traubenzuckers aus wäss-riger Lösung 1104*a*.
- Behrend, R., Ueb. substituirte Sulf-amide und Amidosulfurylchloride 1610*b*; Ueb. Dimethylsulfaminsäure 1613*b*.
- Beilstein, F., Ueber das Verhalten des Acetons zu Acetylchlorid 358*a*; Ueb. Petersburger Rhabarber 901*a*.
- , u. Wiegand, E., Ueb. einige Re-aktionen d. Aethylenbromids 1368*a*; Ueb. Propylenbromid 1496*a*; Ueber die Darstellung v. Propylen 1498*a*; Ueb. Isodibrombernsteinsäure 1499*a*; Ueber Angelikaöl 1741*b*; Ueber einige ätherische Oele 2854*b*.
- Bell, J. C., Ueber Theesäure 395*a*; Darstellung v. Chlorschwefel 1338*a*; Die Einwirkung von Schwefelwasser-stoff auf Eisenoxydverbindungen 1568*a*.
- Balloti, M., u. Romanese, R., Ueb. die specifische Wärme und die Wärmeabsorption des Jodsilbers und verschiedener Legirungen 2898*b*.
- Bellucci, Ueb. die entfärbende Wir-kung des Schwefelwasserstoffs 542*a*.
- Bemmelen, J. M. van, Die Hydrate des Berylloxyds 2902*b*.
- Bender, F., s. a. Bernthsen, A.
- Benedikt, R., s. a. Weselsky, P.
- Bennert, C., s. a. Anschütz, R.
- Bennet, W. Z., Siedepunkt des Anti-monjodids und eine neue Form des Luftthermometers 80*a*.
- Bensemann, R., Analyse der Sool-quelle zu Kammin 390*a*.
- Benz, G., Ueber Amidoäthylbenzol und Aethyl- α -amidotoluol 1646*b*.
- Berger, F., s. a. Hoenig, M.
- Bernhard, H., Celastrus scandens 544*a*.
- Bernthsen, A., Studien über die Nomenclatur der näheren Derivate der Kohlensäure 528*a*; Notiz zur volumetrischen Stickstoffbestimmung 540*a*; Ueb. das unterschwefligsaure

- Natron 921a; Nachschrift zur Mittheilung von A. Bernthsen und G. Friese: Ueber Tetraphenylthioharnstoff 1652b; Ueb. die aus dem Benzylisodiphenylamidin durch Ammoniakabspaltung entstehende Base $C_{19}H_{13}N$ und deren Gewinnung aus Benzoyldiphenylamin 3011b; Zur Kenntniss des flüssigen Dinitrotoluols und des daraus sich ableitenden Nitrotoluidins 3016b.
- Bernthsen, A., u. Bender, F., Notizen über einige Derivate des Styrols 1982b.
- , u. Friese, G., Ueb. normale Dithiurethane 563a; Ueber Tetraphenylthioharnstoff 1530a.
- Bert, P., Ueber den Reichthum des Blutes von an hohen Orten lebenden Thieren an Hämoglobin 1347a.
- , u. Regnard, P., Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf organische Substanzen und Gährungserscheinungen 1585a.
- Berthelot, Détonation de l'acétylène, du cyanogène et des combinaisons endothermiques en général 72a; Sur les limites de l'électrolyse 73a; Sur les combustions opérées par le bioxyde d'azote 75a; Ueber die isomeren Zustände der Haloidsalze 75a; Untersuchungen über die Electrolyse 75a; Bemerkungen über die Zersetzung der Metallformiate bei Gegenwart von Wasser 349a; Sur l'onde explosive 720a; Doppelsalze des Quecksilbers 916a; Sur les doubles décompositions des sels haloïdes du mercure par les hydracides 916a; Doubles décompositions des sels haloïdes du mercure 916a; Doppelte Zersetzungen der Halogenverbindungen des Silbers 1075a; Halogenverbindungen des Silbers und Kaliums 1075a; Umwandlung von Kohlenoxysulfid in Harnstoff und Schwefelharnstoff 1337a; Untersuchung über die Absorption von Gasen durch Platin 1569a; Bemerkungen über die Anwendung der Zink-Kohlebecher in der Elektrolyse 1755b; Ueber die wechselseitige Verdrängung der Halogene und die sekundären Verbindungen, welche dabei theilhaft sind 2207b; Sur les déplacements reciproques des acides combinés avec l'oxyde du mercure 2207b; Ueber die elektromotorische Kraft eines Zink-Kohle-Elementes 2212b; Ueber die Elektrolyse des Wasserstoffsuperoxyds 2212b; Ueb. Dampfdichtebestimmung in Glasballons bei der Siedetemperatur des Selen 2213b; Ueber die Zersetzung des Cyans 3082b; Untersuchungen über das Jodblei 3084b.
- Berthelot u. Illosvay, Ueb. Doppelsalze durch Schmelzung dargestellt 1555a.
- , u. Ogier, Ueber die spezifische Wärme der gasförmigen Untersalpetersäure 1075a; spezifische Wärme des Essigsäuredampfes 2352b.
- , u. Vieille, Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionserscheinungen in Gasen 719a. 1075a; Ueber Schwefelstickstoff 1432a; Fortpflanzung der Explosionserscheinungen 2353b; Ueb. die Periode des veränderlichen Zustandes, welche dem »régime de détonation« vorangeht, und über die Bedingungen der Entstehung einer Explosionswelle 2354b.
- Bertoni, G., u. Raimondl, C., Aufsuchung von Salpetersäure im Blute 2272b.
- Berwerth, F., Chemische Zusammensetzung der Amphibole 1442a.
- Bettel, W., Ueber eine Methode zur Bestimmung von organischem Stickstoff 541a.
- Bevan, E. J., s. a. Cross, C. F.
- Beverly S. Burton, Propylabkömmlinge und Zersetzungsprodukte des Acetessigäthers 1762b.

- Beyer, B., Derivate der Isophthal säure 2369*b*.
- Biedermann, R., Patentberichte 90*a*. 264*a*. 398*a*. 544*a*. 743*a*. 967*a*. 1095*a*. 1221*a*. 1350*a*. 1467*a*. 1594*a*. 1776*b*. 2277*b*. 2636*b*. 2761*b*. 2945*b*. 3101*b*.
- Biel, J., Volumgewichtstabelle der Bromwasserstoffsäure 1091*a*; Die Prollius'sche Untersuchungsmethode für Chinarinde 1093*a*.
- Bielschowski, O., s. a. Will, W.
- Binder, F., s. a. Prud'homme, M.
- Bing, J., Woran fehlt es den meisten chemischen Laboratorien? 2924*b*.
- Birnbaum, K., und Reinherz, H., Ueber die Einwirkung von Jod auf die Silberzalze einiger Säuren aus der Reihe d. arom. Körper 456*a*.
- Bischoff, C. A., Uebersicht der aus Malonsäureester nach der Conrad'schen Methode erhaltenen mehrbasischen Säuren der Fettreihe 1109*a*; s. a. Conrad, M.
- , und Emmert, A., Ueber drei- u. fünf basische Säuren der Fettsäurereihe 1107*a*; Ueb. Benzylchlormalonsäureester 1112*a*.
- Bizio, G., Studien über das Glycogen 1087*a*.
- Bizzari, D., s. a. Campani, G.
- Blanc, F. Le, Bemerkungen zu der Abhandlung d. Hrn. Tommasi über numerische Beziehungen zwischen thermischen Daten 2355*b*.
- Blas und Miest, Verfahren der Gewinnung d. Metalle aus Erzen jeder Art durch Elektrolyse 2903*b*.
- Blendermann, H., Beiträge zur Kenntniss d. Bildung u. Zersetzung des Tyrosins im Organismus 1205*a*.
- Bleunard, A., und Vrau, G., Einwirkung v. Jod auf Naphtalin 935*a*.
- Bloem, R., s. a. Baeyer, A.
- Bloxam, W. P., s. a. Thomson, J. M.
- Böckmann, Fr., Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten 540*a*.
- Böhm, J., Schwefelwasserstoffbildung aus Schwefel und Wasser 1337*a*.
- Böhmer, C., Beitrag zur Kenntniss der Diazophenole 83*a*; Kaliumpermanganat und Chromsäure als Absorptionsmittel für Stickoxyd 1211*a*.
- Böhringer, Chr., s. a. Forst, C.
- Börnstein, E., Ueber Methylantrachinon und einige Derivate desselben 1820*b*.
- Boessneck, P., α -Naphtoylcyanid u. Derivate desselben 3064*b*.
- Bötsch, C., Ueber unvollständige Verbrennung von Gasen 522*a*.
- Böttinger, C., Notiz über das Verhalten des thioschwefelsauren Natrons gegen Ketonensäure 892*a*.
- Bohn, R., u. Heumann, K., Ueber Paraazophenol 3037*b*.
- Boillat, F., Beiträge zur Lehre von der Antisepsis 1768*b*.
- Boisbaudran, L. de, Krystallinisches Galliumoxychlorid 1079*a*; Ueb. eine im Mehlkleister sich bildende färbende Substanz 1087*a*; Abscheidung des Galliums 1435*a*. 1571*a*. 2228*b*; Zersetzung des Galliumchlorürs durch Wasser 2228*b*; Trennung des Galliums 2390*b*; Abscheidung des Galliums 2616*b*; Ueb. die Trennung des Galliums 2906*b*.
- Bokorny, T., s. a. Loew, O.
- Bollert, A., s. a. Liebermann, C.
- Bon, G. Le, Neue antiseptische Mittel 2270*b*.
- Bordet, s. a. Cailletet, L.
- Borgmann, E., Zur Glycerinbestimmung in Südweinen 1217*a*.
- Bowman, W. J., Aspidium rigidum 377*a*.
- Bourcart, R., s. a. Nölting, E.
- Bourgeois, L., Künstl. Darstellung krystallisirt. Carbonate, wie Witherit, Strontianit, Calcit u. s. w. 1754*b*; s. a. Levy, M.
- Bourgoin, E., Einw. v. Cyankalium auf trichloressigsäures Kali 931*a*.

- Boyd Kinnear, J., Bestimmung des nitrosen Stickstoffs 2634*b*.
Brame, Ch., Verschiedene Eigenschaften der Blausäure 2271*b*.
Brandl, J., Zusammensetzung der Mineralien der Kryolithreihe 2235*b*.
Brandt, J., s. a. Drucker, M.
Brauner, B., Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle 109*a*; Ueber die Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen System der Elemente 115*a*; Ueber das Didym 2231*b*; Zur Chemie der Ceritmetalle 2357*b*.
Brauns, F., s. a. Zincke, T.
Bredt, J., Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten 2318*b*.
Breidenbend, P., s. a. Antweiler.
Brieger, L., Ueber das Tauro-betaïn 2918*b*.
Brix, R., s. a. Weidel, H.
Brookmann, K., Ueber Säugethierknochenasche 388*a*; Zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia 2928*b*.
Brücke, E., Nachweis von Harnstoff mittelst Oxalsäure 1350*a*.
Brügelmann, G., Bemerkungen zur Bestimmung des spezifischen Gewichts 1213*a*; Ueber die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen 1833*b*; Krystallisationsversuche als Beispiele für Berthollet's Lehre von d. Verwandtschaft 1840*b*.
Brühl, W., Ueber Erhaltung der öffentlichen Bronzedenkmäler 544*a*.
—, J. W., Die chemische Constitution organischer Körper in Beziehung zu deren physikal. Eigenschaften 915*a*.
Brunck, H., u. Graebe, C., Ueber lösliches Alizarinblau 1783*b*.
Brunner, H., Ueber die Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung aromat. Nitrosubstitutionsprodukte auf Phenole und mehratomige Alkohole bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln 174*a*.
Buchner, C., Verhalten des Eisenchlorids zum Albumin 2271*b*.
Budde, E., s. a. Kreuzler, U.
Buddel, F., Stärkemehlgehalt der Belladonna 2274*b*.
Burcker, E., Synthese des Phenylpropylketons 360*a*; Benzhydrylpropionsäure 360*a*; Ueber die Bildung eines Aldehydketons und eines Glycols der aromatischen Reihe 731*a*.
Busch, s. a. Bindschedler.
Butlerow, A., Eine Bemerkung über Atomgewichte 1559*a*; Oxydation des Isobutylens durch übermangansaures Kalium 1575*a*.
- C.
- Cahours, A., u. Demarçay, E., Ueb. die Bildung der zweibasischen Säuren bei der Destillation roher Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf 1080*a*.
Cailletet, L., Ueb. die Anwendung verflüssigter Gase, besonders des Aethylens zur Hervorbringung niedriger Temperaturen 1433*a*.
—, u. Bordet, Verschiedene Hydrate, welche sich durch Druck u. Druckverminderung bilden 2227*b*.
Calm, A., Ueb. die Umwandlung des Alpha- u. Betanaphtols in amidirte Naphtaline 609*a*; Ueb. ein Amidoamylbenzol 1642*b*; Zur Charakterisierung d. Parabichlorazobenzol-Monosulfosäure 2558*b*.
Cameron, C., Ueb. die Wirksamkeit des jodsauren und bromsauren Chinins 1587*a*.
Campani, G., u. Bizzarri, D., Weitere Untersuchungen über die Oxydation des Glycerins 1079*a*.
Campari, G., Auffindung von Gold u. Platin in Gegenwart von Arsen, Zinn und Antimon 958*a*.
Canzoneri, F., u. Spica, G., Untersuchung über Tarchonantus camphoratus 1760*b*.

- Capanema, G. G. de, Manipuliren mit Schwefelwasserstoff 959a.
- Cappola, M., Untersuchung v. Stereocaulon vesuvianum 1093a.
- Capranica, S., Reaktionen d. Gallenfarbstoffe 262a.
- Carnelley, Th., Chemische Symmetrie oder der Einfluss der Atomanordnung auf die physikalischen Eigenschaften von Verbindungen 1182a; Einwirkung der Wärme auf Quecksilberchlorid unter niedrigem Druck 2208b.
- Carré, F., Für die in der Industrie erforderlichen Bedingungen der Anwendung von Kälte zur Zerstörung von Parasiten 2270b.
- Carstanjen, E., u. Ehrenberg, A., Ueber Knallquecksilber 1445a.
- Casamajor, P., Entdeckung v. Kunstbutter 396a; Volumetrische Bestimmung v. Kupfer u. Blei 1215a; Neuer Filtrirapparat 1949a; Erkennung des Stärkezuckersyrups in Zuckermelassen 1775b; Analyse von Rüben und Sorghumrohr 1776b.
- Castaing, P., Einwirk. v. rauchender Salpetersäure u. Salzsäure auf Pilocarpin 1201a.
- Catiano, Ueb. die Störungen nach ausgedehnten Hautverbrennungen 1211a.
- Cazeneuve, P., Eine Molekularverbindung zwischen Camphor u. Aldehyd 252a; Ueber die Harnsäureausscheidung bei Vögeln 258a; Chlorirung des Camphers 1085a; Ein isomerer Dichlorcamphor 1460a; Ueb. einen neuen Monochlorcamphor 1760b.
- , u. Didelot, Ueb. einige Eigenschaften d. Dichlorcamphers 1344a.
- Ceresole, M., Ueber Nitrosoaceton und Acetessigsäure 1326a; Ueb. die Acetessigsäuren 1871b.
- , s. a. Meyer, V.
- Cervello, V., Der wirksame Bestandtheil von Adonis vernalis 2259b.
- Chancel, C., Methode zur schnellen Bestimmung der Gasdichte 1089a.
- Chandelon, Th., Bestimmung d. Phenols 2395b; Einwirkung der Alkalihypochlorite auf Phenol 2395b.
- Chanlaroff, M., Verhalten v. Thiocetensäure geg. Schwefelcyanäthyl 1987b.
- Chapautaut, P., Ueber Sandelöl 1197a; Ueb. den Magensaft 2264b.
- Cappa, Ueb. d. volumetrische Chlorbestimmung von Volhard 541a.
- Chappuis, s. a. Hautefeuille, P.
- Charles, J. J., Untersuchungen über die Gase der Lebergalle 385a.
- Chastaing, Ueb. d. complexe Function des Morphins u. seine Umwandlung in Pikrinsäure 734a; Untersuchungen über das Pilocarpin 735a.
- Le Chatelier, Experimentaluntersuchungen über Zusammensetzung der Cemente 1192a.
- , s. a. Mallard.
- Chantard, P., s. a. Clermont, P. de.
- Chittenden, R. H., u. Ely, J. S., Einfluss der Peptone und gewisser Salze auf die diastatische Wirkung des Speichels 2263b.
- , u. Griswold, W. L., Ueber die diastatische Wirkung des Speichels 736a.
- , u. Lambert, S. W., Ueb. arsenhalt. basisches Wismuthnitrat 964a.
- Christensen, Ueber Quassia 2624b.
- Chroustchhoff, P., Auflösungswärme einiger Gemische 2355b.
- Ciamician, G. L., u. Danesi, L., Ueber einige Derivate des Pyrocolls 373a. 1082a.
- , u. Dennstedt, M., Ueber die Einwirkung organischer Halogenverbindungen auf Pyrrolkalium 943a; Studien über Verbindungen aus der Pyrrolreihe. Ueberführung d. Pyrrols in Pyridin 1172a; Ueb. einige Derivate der Citraconsäure 1343a; Ueb. die Einwirkung nasirenden Wasserstoffs auf das Pyrrol 1831b; Ueber Verbindungen aus der Pyrrolreihe 2579b; Ueb. Derivate des Carbazols 1759b.

- Clabaugh, A., *Asclepias tuberosa* 544a.
Claisen, L., u. Matthews, F. E.,
Einwirkung von Haloidsäuren auf
Blausäure 2361b.
Clarke, F. W., Ueb. neue tartranti-
monigsäure Salze 1540a.
—, u. Owens, M. E., Einige neue
Verbindungen des Platins 352a.
—, u. Stern, D., Ueber einige Salze
von Chrom und Quecksilber 352a.
Claus, Ad., Synthese der Homologen
des Anilins aus Bromanilinen, Brom-
toluidinen u. s. w. durch Einwirkung
von Natrium und Alkylbromiden in
ätherischer Lösung 315a; Einwir-
kung von Phosphorpentachlorid auf
Acetyl- u. Benzoyldiphenylamin 464a;
Ueb. die aus den Additionsprodukten
von Chinolin u. Halogenalkylen ent-
stehenden Basen 475a; Ueber die
Constitution des Benzols und des
Naphtalins 1405a; Ueber Nitro-
und Amidoanthrachinonsulfonsäure
1514a; Zur Kenntniss der Bibrom-
bernsteinsäure aus der Diamido-
bernsteinsäure 1844b; Zur Kennt-
niss des Amarins 2826b.
—, u. Dehne, M., Ueber Dichlor-
naphtalin und Chlornaphtol aus
 β -Naphtolsulfonsäure 319a.
—, u. Istel, E., Ueber Tetrabrom-
chinolin und Dijodechinolin 820a.
—, u. Oehler, H., Ueb. die Einwir-
kung von Phosphorpentachlorid auf
 α -Naphtolsulfonsäure 312a.
—, u. Schaare, H., Einwirkung von
Phosphorpentachlorid auf Benzoyl-
diphenylamin 1285a.
—, u. Spruck, L., Ueb. d. Oxydation
des Pentachlornaphtalins 1401a.
Cleaver, E. L., u. Williams, M. W.,
Aconitum paniculatum 1090a.
Clermont, Ph. de, u. Chautard, P.,
Ueber Purpurogallin 1458a; Oxy-
dation des Pyrogallols bei Gegen-
wart von arabischem Gummi 1458a;
Oxydation des Pyrogallols in saurer
Lösung 1457a.
Clève, P. T., Vorläufige Notiz über
Didym 1750b; Bemerkungen über
Didym 2231b.
Cloëz, C. H., Abnorme Ausbildung
gewisser Flächen an Citronensäure-
krystallen 254a; Ueb. das Verhält-
niss des Kalis zum Natron in den
natürlichen Wässern 726a.
Cohn, L., Ueber die Anwendung von
Faltenfiltern in der quantitativen
Analyse 88a.
Colson, A., Ueb. die Diffusion fester
Körper in feste Körper 240a; Ueb.
die Diffusion fester Körper 724a;
Neue Kohlenstoffsiliciumverbindgn.
1442a; Einwirkung von Schwefel-
kohlenstoff auf Silicium 1750b.
—, s. a. Schützenberger, P.
Combes, Die vermeintliche Verbin-
dung NH_2 2235b.
Conrad, M., Ueb. halogensubstituirte
Acetessigester 2133b.
—, u. Bischoff, C. A., Synthesen
mittelst Malonsäureester 2738b.
—, u. Guthzeit, M., Ueber Chlor-
malonsäure u. deren Derivate 605a;
Einwirk. d. Chloroforms auf Natrium-
malonsäureester 2841a; Ueb. Bar-
bitursäurederivate 2844b.
Constam, E. J., s. a. Meyer, V.
Cooke, J. P., Weitere Versuche über
das Atomgewicht des Antimons 80a.
Coate, W. Lu., Das Verhalten der
Additionsprodukte von Chinolin und
Halogenalkylen gegen Silberoxyd
186a; Zur Kenntniss der Halogen-
derivate des Chinolins 567a; Ueb.
Bromchinolinsulfonsäuren 1910b;
Ueb. Nitro- und Amidobromchinolin
1918b.
Councler, C., u. Schröder, J., Das
Neubauer'sche Verhältniss der redu-
cirenden Wirkung von Oxalsäure u.
Tannin 1373a.
Courtonne, H., Erstarrungspunkt
verschiedener Gemische v. Naphtalin
u. Stearinsäure 3090b.

- Cowper, R., Ueb. die Löslichkeit des Glases in einigen Reagentien 2224*b*; Analyse eines Stückes oxydirten Eisens vom Condensator des »Spartan« 2273*b*.
- Crafts, J. M., Ueber die Depression des Nullpunkts bei Quecksilberthermometern 1432*a*; Ueb. die Genauigkeit der Messungen am Quecksilberthermometer 3080*b*.
- , s. a. Friedel, C.
- Craig, G., Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl 2927*b*.
- Cramer, T., Ernährungsweise der Vegetarier 2264*b*.
- Cross, C. F., u. Bevan, E. J., Neuer Apparat z. Schmelzpunktbestimmung 966*a*; Ueb. Pseudokohlenstoff 1582*a*.
- , u. Higgin, A., Ueb. die Reaktion v. Chromsäureanhydrid mit Schwefelsäure 926*a*.
- Curtius, Th., Ueb. einige neue, der Hippursäure analoge Amidosäuren 2740*b*.
- Czimatis, L., Ueb. gemischte, aromatische, tertiäre Phosphine und die Verbindungen derselben mit Schwefelkohlenstoff 2014*b*.
- , s. a. Michaelis, A.
- D.**
- Dahm, G., Tafeln zur schnellen Ermittlung d. Alkoholgehalts geistiger Flüssigkeiten nach Gewichtsprocenten bei der Destillationsmethode 2940*b*.
- Dale u. Schorlemmer, Ueber Suberon 1087*a*.
- Damm, G., u. Schreiner, L., Ueb. Resorcinfarbstoffe 555*a*.
- Danesi, L., Ueber das Monobrompyridin 943*a*.
- , s. a. Ciamician, L.
- , s. a. Sestini, F.
- Darton, N. H., Ueb. eine Modifikation der Mohr'schen Burette zum Gebrauch für ätzende Lösungen 1463*a*.
- David, J., Bestimmung d. Glycerins in Fetten 1592*a*.
- Davy, E. M., Ueber eine neue und rasche Methode zur Bestimmung der Nitrite unter verschied. Umständen 2634*b*.
- Debray, H., Reaktionen des Quecksilberchlorids 1436*a*.
- , s. a. Saint-Clair-Deville, H.
- Debus, H., Theorie d. Schiesspulvers 2234*b*; Chemische Theorie d. Schiesspulvers 1838*a*.
- Degener, P., Ueber das Reduktionsvermögen der Zuckerarten gegen alkalische Kupferlösungen 396*a*.
- Dehérain u. Maquenne, Zersetzung des Wasserdampfes dch. elektrische Entladungen 79*a*; Ueb. die Reduktion der Nitate in der Ackerkrume 2906*b*; 3081*b*.
- Dehne, M., s. a. Claus, A.
- Delacharlonny, P. M., Ueber die Umwandlung thierischen Blutes in festen und geruchlosen Dünger dch. ein neues Eisenoxydsulfat 3093*b*.
- Demarçay, E., Verflüchtigung der Metalle im leeren Raum 2356*b*.
- , s. a. Cahours, A.
- Demel, W., Ueber den Dopplerit v. Aussee 2961*b*; Notiz über schwerverbrennliche Körper 604*a*.
- Dennstedt, M., s. a. Ciamician, G. L.
- Detmer, W., Ueber den Einfluss der Reaktion Amylum sowie Diastase enthaltender Flüssigkeiten auf den Verlauf d. fermentativen Processes 2924*b*.
- Dianin, A. P., Ueber die durch Oxidation bedingte Ueberführung der Phenole in Diphenole 1194*a*.
- Didelot, s. a. Cazeneuve, P.
- Dietzel, B. E., Ueber die Entbindung von freiem Stickstoff bei der Fäulniss 551*a*.
- Dieulafoy, Vorkommen von Lithion und Borsäure im toten Meere 1442*a*; Lithium, Strontium und Borsäure in den Mineralwässern von Contrexeville und von Schinznach 3082*b*.
- Ditte, A., Einwirk. saurer Lösungen auf Zinnoxidul 1077*a*; Einwirkung

- alkalischer Lösungen auf Zinnoxidul 1189a; Einige Reaktionen der Zinnoxidulsalze 1338a; Zersetzung der Bleisalze durch Alkalien 1438a; Einwirkung der Kalilauge auf Bleioxyd 1439a; Einwirkung der Alkalisulfide auf Zinnsulfür 1570a; Zersetzung von Salzen durch schmelzende Substanzen 1750; Ueber einige Verbindungen des Zinnbisulfids und Zinnbiselenids 2735b.
- Djaden-Moddermann, Th. S., Ueber die Reinigung der Schwefelsäure dch. Krystallisation 1193a.
- Doebner, O., Ueber die Verbindungen d. Benzotrichlorids mit aromatischen Basen 232a.
- , u. Miller, W. v., Ueber das Chinidin 3075b.
- Dogiel, J., Bemerkung zu der Notiz v. C. Binz u. H. Schulz: Zur chemischen Theorie der Arsenwirkungen 572a.
- Dollfuss, E., Kalibestimmung in Düngern 2926b.
- Dölter, C., Anwendung des Elektromagneten z. mechanischen Trennung von Mineralien 1095a; Mechanische Trennung der Mineralien 2235b.
- Domac, J., Einwirkung der Unterchlorsäure auf Hexylen 2248b.
- Domayer, A., s. a. Thomas, C.
- Donath, E., u. Mairhofer, Kleinere Mittheilungen 259a.
- Dott, D. B., Umwandlung des Morphins in Codein 2259b.
- Duclaux, Verdauung der Fette und der Cellulose 1584a.
- Dudley, L., Hollands Verfahren, Iridium zu schmelzen 1190a.
- Duisberg, C., Beiträge z. Kenntniss des Acetessigesters 1378a.
- Dumas, Ueber den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre 1076a.
- Dumreich, O. v., Zur Kenntniss der Chloraluminiumreaktion 33a; Ueber die Einwirkung v. Aluminiumchlorid auf die Monohalogenderivate des Benzols 1866b.
- Dunn, J. T., Beiträge zur Geschichte der Manganoxyde 1335a; Löslichkeit von Schwefligsäure in Schwefelsäure 2275b.
- Dupetit, s. a. Gayon.
- Dupré, A., Einige Beobachtungen ü. die Permanganatprobe 541a.
- Duvillier, E., Ueb. einige zur Gruppe der Kreatinine gehörende Verbindungen 2742b.
- Dragendorf, Chem. Untersuchung d. Blätter von *Mimosa tinctoria* 1088a; Beiträge zur gerichtlichen Chemie 2632b.
- Drechsel, E., Zur richtigen Würdigung der Bemerkung d. Hrn. Thudichum 954a; Ueb. d. Ammonplatin-diammoniumverbindungen 3084b.
- Drowsen, V. B., Abkömmlinge der Paranitrozimmtsäure 1456a.
- , V., s. a. Baeyer, A.
- Droux, B., s. a. Depouilly, P.
- Drown, Th. M., Verbindungszustand d. Schwefels in d. Steinkohle 1443a.
- , u. Shimer, P. W., Analyse von Eisenerzen, welche Phosphorsäure u. Titansäure enthalten 1463a.
- Dyson, S., s. a. Thorpe, T. E.

E.

- Ebrard, E., s. a. Graebe, C.
- Eder, J. M., u. Ulm, G., Verhalten von Quecksilberjodid zu unterschwefligsaurem Natron 1337a.
- Ehrenberg, A., s. a. Carstanjen, E.
- Ehrlich, A., Ueber m-Toluidin und einige Derivate desselben 2009b.
- Eisenberg, J., Ueber Mesidin 1011a.
- Elliot, A. H., Apparat zur raschen Analyse von Gasgemengen 391a.
- Elsbach, L., Ueber die Verbindungen des Naphtochinons mit Toluidin und Aethylanilin 635a; Ueber α -Naphtochinonäthylanilid 1810b.
- Ely, J. S., s. a. Chittenden, R. H.
- Emich, Verh. d. Rindsgalle z. Hufnerschen Reaktion und einige Eigenschaften der Glycocholsäure 2266b.

- Emmerich, R., Bestimmung des Fettgehaltes der Milch 2293*b*.
 Emmert, A., u. Friedrich, R., Ueb. das γ -Diäthylbutyrolacton 1851*b*.
 —, s. a. Bischoff, E. A.
 —, u. Reingruber, F., Ueber die zwischen dem Naphtalin und Acenaphten siedenden Steinkohlentheeröle 936*a*.
 Engel und Moitessier, Antwort auf eine Notiz von Isambert über Ammoniumcarbonat 77*a*.
 Engelmann, Th. W., Zur Biologie der Schizomyceten 531*a*; Ueb. Sauerstoffausscheidung von Pflanzenzellen im Mikrospektrum 2753*b*.
 Engster, E., s. a. Schulze, E.
 Eriksson, L. J., Einw. v. Schwefelsäure auf Thialdin 2362*b*.
 Erlenmeyer, E., Ueb. einige Zimmtsäurederivate 2159*b*.
 —, u. Lipp, A., Ueb. künstliches Tyrosin 1544*a*; Ueb. Phenyl- α -amidopropionsäure (Phenylalanin) 1006*a*.
 —, u. Müller, C. L., Ueber halogenirte und hydroxyirte organische Säuren 49*a*.
 Etard, A., Ueber Cuprosocuprisulfite 1571*a*; Isomerie der schwefligsauren Kupferoxydsalze 2233*b*; Derivate der schwefligsauren Kupferoxydsalze 2234*b*; Ueber Benzylenorthotoluidin u. Methylphenantridin 2917*b*; s. a. Gautier, A.
 —, u. Olivier, L., Red. der Sulfate durch lebende Organismen 3091*b*.
 Etti, C., Ueber Verbindungen des Vanillins mit Pyrogallol u. Phloroglucin 2623*b*.
 Everhardt, E., s. a. Leeds, A. R.
- F.**
- Fahlberg, C., Bereitung von eisenfreiem Aluminiumsulfat aus Bauxit 2904*b*.
 Falck, F. A., Ueber die Harnstoffbestimmung mit unterbromigsaurem Natron 387*a*.
 Fassbender, G., Ueber die Rufflesche Stickstoffbestimmung 2926*b*; s. a. Stutzer, A.
 Fauconnier, A., Ueber das zweite Anhydrid des Mannit 3086*b*.
 Feder, L., Der zeitliche Verlauf der Zersetzung im Thierkörper 2260*b*.
 Fehrmann, A., Darstellung v. Bleisuperoxyd 1832*b*.
 Feichtinger, Ueber die Ursache der sauren Reaktion mancher Papiersorten 2932*b*.
 Fenton, Umwandlung von Harnstoff in Cyanamid 2361*b*.
 Filhol, E., u. Senderens, Ueber einige gegen Lakmus neutrale Phosphate 1078*a*; Gegen Lakmus neutrale Arseniate 2358*b*.
 Filsinger, F., Honigprüfung 2274*b*.
 Firnig, G., Die Anwendbarkeit der Habel-Fernholz'schen Methode zur Bestimmung der Chloride auf pathologische Harn 387*a*.
 Fischer, B., s. a. Wallach, O.
 —, E., Ueber das Caffein 29*a*; Umwandlung des Xanthins in Theobromin und Caffein 453*a*; Ueb. das Furfurol 936*a*; Notiz über Tolandijodid 937*a*; Sulfoharnstoffe des Phenylhydrazins 2252*b*.
 —, O., Notiz über Nicotinsäure aus Pyridin 62*a*; Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen 676*a*; Zur Geschichte der Oxychinoline 1979*b*; s. a. Bedall, K.
 —, u. Rudolph, Ch., Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen 1500*a*.
 Fitz, A., Ueber Spaltpilzgährungen 867*a*.
 Flawitzky, F., Ueber die Verhältnisse der Rotationsgrösse der Polarisationssebene 5*a*; Das molekulare Brechungsvermögen d. Terpene 15*a*.
 Fleck, H., Untersuchung des Mineralwassers von Gruben bei Scharfenberg unweit Meissen 2931*b*.
 Fleischer, R., s. a. Penzoldt, F.
 Fleisner, F., s. a. Lippmann, E.

- Flight, W., Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung antiker Legirungen 1338a; Einwirkung von Natriumhydrat u. Natriumcarbonat auf Feldspathe u. Wollastonit 1441a.
- Foehr, R. F., Fehlerquelle bei Bestimmung des Eisens durch Zinnchlorür 2926b.
- Foerster, K., Ursache d. Jorissen-schen Reaktion auf Fuselöl 230a; Ueb. den Furfurolgehalt gegohrener Flüssigkeiten 322a.
- , P., Zur Identitätsfrage der Farbstoffe der chinesischen Gelbbeeren, der Kapern und der Raute mit dem Quercitrin und Quercetin 214a.
- Forcrand, de, Schwefelwasserstoffhydrat 1183a, 2228b.
- Forst, C., und Böhringer, Chr., Weitere Beobachtungen über Verhalten und Vorkommen von Cinchotin, Hydrocinchonidin und Hydrochinidin 519a; Ueb. Hydrochinidin 1656b; Ueber Chitenidin 1659b.
- Fossek, W., Neue Derivate des Isobutyraldehyds 2363b.
- Fremy, E., u. Urbain, Chemische Studien üb. das Pflanzenskelett 85a.
- Fresenius, R., Berichtigung 331a; Bestimmung der fremden Elemente im Werkkupfer 1214a; Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid 1216a; Chemische Analyse d. Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien 1594a.
- Freund, A., Trimethylen 2362b.
- Frey, M. v., Emulsion des Fettes im Chylus 255a.
- Friedel, C., u. Crafts, Ueber die Darstellung von Triphenylmethan 361a; Ueb. einige dch. Aluminiumchlorid hervorgerufene Umsetzungen 1451a.
- Friedländer, P., Ueber o-Amidobenzaldehyd 2572b.
- , u. Henriques, R., Zur Red. des Orthonitrobenzaldehyds 2105b.
- Friedländer, P., u. Ostermaier, H., Ueber das Carbostyryl II. 332a.
- , u. Weinberg, A., Ueber das Carbostyryl III. 1421a; Zur Constitution des Carbostyryls und des Hydrocarbostyryls 2103b; Ueb. einige im Pyridinkern substituirte Chinolinderivate 2679b.
- Friedrich, R., Ueb. die Zersetzung monohalogensubstit. Crotonsäuren dch. Alkalien 218a; s. a. Emmert, A.
- Friese, G., s. a. Bernthsen, A.
- Frühling, J., Ueber γ -Oxybutter-säure 2621b.
- Funaro, A., s. a. Sestini, F.

G.

- Gabriel, Bemerkungen zur Berichtigung des Hrn. Fresenius 738a; Zur Kenntniss der Phenyllessigsäure 834a; Weitere Beiträge zur Kenntniss der Phenyllessigsäure 1992b; Ueber o-Amidobenzaldehyd 2004b; Zur Kenntniss der Hydrozimmtsäure und der Zimmtsäure 2291b; Ueber die sogenannten Nitrosomethylbenzolverbindungen 3057b.
- , u. Steudemann, H., Zur Kenntniss der Hydrozimmtsäure 842a.
- Gal, H., Ueber die Diffusion alkoholischer Flüssigkeiten durch poröse Körper 3080b.
- Gantter, F., u. Hell, C., Ueb. Bromsubstitutionsprodukte der Korksäure 142a.
- Garzarolli Thurnlackh, K., Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde 2619b.
- Gautier, A., Ueber die Mikrozymen des Magens und ihr Verdauungsvermögen 1583a.
- , u. Etard, A., Ueber die bei der Fäulniss auftretenden Basen 1199a; Ueber den Mechanismus der fauligen Gährung der Eiweissstoffe 1585a; Ueber den Mechanismus der fauligen Gährung 1767b.

- Gawalowski, Zur Ermittlung der Gerbsäure in Gerbmaterien, Lohbrühen und Gerbstoffabfällen 2943a.
- Gayon u. Dupetit, Ueber die Gährung der Nitate 2736b.
- Gó, G., Ueber Salpetersäureester des Milchzuckers 2238b.
- Geitel, A., s. a. Schepper, H. J. de.
- Gerber, M., s. a. Rosenstiehl, A.
- Gerdes, B., Ueber die bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlen-sauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen 3083b.
- Gerichten, E. v., Ueber das Betaïn des Pyridins 1251a; Zur Kenntniss des Cotarnins 1459a.
- , u. Schrötter, H., Zur Kenntniss des Morphins 376a; Ueber Morphin und Codeïn 1484a; Ueber Morphin 2179b.
- Goppert, J., Eine Verbesserung der gasanalytischen Methoden 2403b.
- Grandeau, H., Ueber die Zersetzung der Phosphate bei hoher Temperatur 3082b.
- Gevekoht, H., Darstellung der drei isomeren Nitroacetophenone 2084b.
- Giacosa, P., Ueber die schleimige Hülle der Froscheier 2921b.
- Gianetti, C., Ueber Isobutylanilin 1759b.
- Gibbs, W., Untersuchungen über die zusammengesetzten anorganischen Säuren 352a.
- Gintl, W., s. a. Lederer, R.
- Giovanozzi, P., Ueber Dinethylnaphtalin 1577a.
- Girard, J. de, Ueber neue Verbindungen von Aldehyden mit Jodphosphonium 727a.
- , A., Bestimmung der adstringirenden Bestandtheile der Weine 2393b; Zusammensetzung der Tresterweine 2393b.
- Giunti, M., Bestimmung von Kupfer im Fledermausguano 957a.
- Glaadding, Th. S., Ueber quantitative Scheidung des Harzes von Fetten 965a; Ueber die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure 1773b; Stickstoffbestimmungsapparat 2276b.
- Gladstone, J. H., und Tribe, A., Ueber die Zersetzung der Natriumalkoholate durch Hitze 359a.
- Gleichmann, L., Ueber das Verhalten von Dimethylphenylphosphin gegen Aethylenbromid 198a.
- , s. a. Michaelis, A.
- Glover, J., Brauchbarkeit der Bleilegirungen für Schwefelsäurekammern 927a.
- Goldschmidt, G., Vorkommen der Bornsteinsäure auf der Rinde von Morus alba 1080a.
- , u. Herzig, J., Ueber das Verhalten der Kalksalze der drei isomeren Oxybenzoesäuren und der Anissäure bei der trocknen Destillation 1081a.
- , H., Ueber Phosphorpentasulfid 303a; Synthese von Kohlenwasserstoffen 1066a; Notiz zur Synthese aromat. Kohlenwasserstoffe 1425a; Vorläufige Mittheilung über Strychnin 1977b.
- , H. u. Meyer, V., Ueber Gasdichtebestimmung 187a.
- , s. a. Meyer, V.
- Goldstein, M., Ueber die Siedetemperatur gesättigter Kohlenwasserstoffe von nicht normaler Struktur 724a; Apparat zum Auswaschen mit Wasser nicht mischbarer Flüssigkeiten 1213a.
- Goodwin, W. L., Ueber die Natur der Lösung 3039b.
- Gorgeu, A., Basische Manganoxysulfosalze 1572a; Ueber basische Mangansalze 2232b.
- Graanboom, J., Zusammensetzung einiger menschlicher Organe bei pathologischen Zuständen 2387b.
- Graebe, C., s. a. Brunck, H.

- Graebe, C., u. Ebrard, R., Ueber Euxanthon 1675*b*.
—, u. Mann, W., Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzol 1683*b*.
—, u. Schmalzigaug, H., Ueber Diphtalyl 1673*b*.
Graeff, Fr., Beiträge zur Kenntniss der Naphtalinreihe 1125*a*.
Grässer, F., Diazoazobenzolsulfosäure, Darst. u. Einw. auf Resorcin, Orcin und deren Sulfosäuren 95*a*.
Greenish, H. G., Die Kohlehydrate des *Fucus amylaceus* 2243*b*.
Gresly, J., und Meyer, F., Ueber Mesitylenphtaloylsäure 639*a*.
Griess, P., Ueber die Einwirkung von Cyan auf Pikraminsäure 447*a*; Ueb. die Constitution der Azimidverbindungen 1878*b*; Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen 2183*b*.
Griffiths, A. B., Ueber den Ursprung und die Bildung des Diamants in der Natur 2904*b*.
Grigorianz, Ter-, Ueber Hemialbumosurie 2628*b*.
Grigorjew, P., Neue Lager eines Mineräldüngers 3100*b*.
Grimaux, E., Stickstoffhaltige Colloide 2364*b*; Wirkung des Broms auf Chinolin u. Pyridin 2254*b*, 2371*b*.
Griswold, W. L., s. a. Chittenden, R. H.
Guareschi, J., Untersuchungen über die Derivate des Naphtalins 528*a*.
Guckelberger, G., Ueber Ultramarin 2234*b*.
Guinochet, E., Ueber aconitsaure Salze 942*a*.
Guthzeit, M., s. a. Conrad, M.
Guyard, A., Ueber die Bestimmung von Salpetrigsäure und Salpetersäure als Ammoniak 1211*a*.
Guyot, P., Untersuchungen über die Calcination des pulverförmigen Alaunsteins behufs Darstellung von Alaun und Aluminiumsulfat 3097*b*.
H.
Haas, B., Die Bestimmung der schwefligen Säure im Weine 154*a*; Prüfung der Weine auf Fuchsin, Persio und Orseille 397*a*; Methoden d. Alkoholbestimmung 1094*a*.
Habermann, J. und Koenig, M., Ueber Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten 2624*b*.
Hagen, A., s. a. Liebermann, C.
Hager, Weingeistmischprobe der ätherischen Oele 394*a*.
Haiss, A., Zur Kenntniss der α -Ditolylpropionsäure 1474*a*.
Haitinger, L., Vorläufige Mittheilung über Glutaminsäure u. Pyrrol 1342*a*; Organische Basen im käuflichen Amylalkohol 2625*b*.
Halberstadt, W., Vanadintrichlorid aus Vanadintrisulfid 1619*b*.
Haller, A., Ueber das ätherische Oel von *Satureja montana* 735*a*; Kohlen säureäther des Borneols 1085*a*; Ueb. Campholurethan 1200*a*; Neue Klasse von Cyanverbindungen 2244*b*.
—, u. Held, A., Acetylcyanessigäther und einige seiner Derivate 2363*b*.
Hammarsten, O., Metalbumin und Paralbumin 1208*a*.
Hammerl, H., Hydratbildung von Salzen 2226*b*.
Handl, A., s. a. Pribram, R.
Hanhart, U., Ueber die Einwirkung von Kupfer auf Benzotrichlorid 898*a*.
Hantzsch, A., Ueber die Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther u. Aldehydammoniak 2912*b*.
Harnack, E., und Zabrocki, R., Ueber Erytrophlein, den wirksamen Bestandtheil der Sassyrinde 2623*b*.
Hartley, W. N., Ueber Photographien des ultravioletten Spektrums 1432*a*; Ceriumverbindungen 1439*a*; Versuche üb. das Photographiren von Spektren in Rücksicht auf eine neue Methode quantitativer chem. Analyse 2924*b*.

- Hasebroek, K., Zur Kenntniss der Blutgerinnung 2386b.
- Hassenpflug, H., Absorptionsmittel für Kohlenwasserstoffe 2274b.
- Haswell, A. E., Zur Scheidung u. volumetrisch. Bestimmung d. Bleis 390a; Volumetrische Bestimmung d. Quecksilbers mit Kaliumpermanganat 1089a; Maassanalytische Bestimmung der Metalle 2754b; Ueber den veränderlich. Titerwerth der Uranlösung 2755b.
- Hautefeuille, P., u. Chappuis, J., Ueber den durch den elektrischen Strom bewirkten Rückgang in der Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon 1076a; Ueber die Uebersalpetersäure 1335a; Ueber die Verflüssigung des Ozons 1434a; Zusammensetzung und Aequivalentvolum der Uebersalpetersäure 1435a.
- Hebebrand, A., Ueber Verbindungen des Benzo- und Toluhydrochinons mit Aminen und über Verbindungen der Chinone mit Nitranilinen 1973b.
- Hecht, O., Wassergehalt und Löslichkeitscurve d. buttersauren Calciums 2248b.
- Heim, R., s. a. Weber, A.
- Rehner, O., Ueber die Beziehung zwischen dem specifischen Gewicht, dem Fettgehalt und dem Gehalte an Nichtfett in der Trockensubstanz der Milch 2934b.
- Held, A., s. a. Haller, A.
- Hell, C., u. Urech, Fr., Ueber eine neue Verbindung des Kohlenstoffs mit Schwefel und Brom 273a; Ueber die Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff 987a; Eine einfache Diagnose tertiärer Alkohole 1249a.
- Hempel, W., Ueber die Bestimmung des Stickoxydulgases 903a; Ueber d. Löslichkeit der Gase in Absorptionsmitteln 910a; Ueber die Löslichkeit der Gase in vulcanisirtem Gummi 912a; Die Conservirung von Gegenständen aus vulcanisirt. Gummi 914a.
- Henneberg, W., Ueber Fleisch- und Fettproduktion in verschiedenem Alter u. bei verschiedener Ernährung 955a.
- Henninger, A., s. a. Vogt, G.
- Henriques, R., s. a. Friedländer, P.
- Henry, L., Addition von unterchloriger Säure zu gechlortem Chlorallyl 1576a; Ueber den α -Chlorallylalkohol 3085b.
- Heppe, G., Nachweisung der Verfälschung des Orseilleextracts mit Anilinroth und Violet 88a.
- Herlandt, Zur Kenntniss der Niesswurz 544a.
- Herold, F., Ueber einige Derivate des Orthoanisidins 1684b.
- Hermann, L., Ein Beitrag zur Kenntniss der Milch 383a.
- Herrmann, F., Einwirkung von Alkalimetallen auf Bernsteinsäureäthyläther 931a.
- Herroun, E. F., Volumetrische Bestimmung von Antimon neben Zinn 966a.
- Herzig, J., Ueber die Constitution des Guajols 1085a.
- , s. a. Goldschmiedt, G.
- Hesse, O., Zur Kenntniss der Chinaalkaloide 854a; Ueber Phytosterin und Paracholesterin 938a; Studien über argentinische Quebrachorinden 938a; Die Methyläther des Morphins 2260b; Wasserfreier Traubenzucker aus wässriger Lösung 2349b; Ueber Hydrocinchonidin 2743b; Ueber Hydroconchinin u. Conchinin 3008b.
- Heumann, K., Die Nomenklatur complicirter Azoverbindungen 813a.
- , u. Köchlin, P., Verhalten der Chlorsulfosäure zu einigen Metalloiden und zu Zinn 416a; Bildung von Säurechloriden mittelst Chlorsulfosäure 1114a.
- , s. a. Bohn, R.
- , s. a. Köchlin, P.
- Hoyer, C., Zur Kenntniss der Oxidation des Rohrzuckers 2244b.
- Heyne, O., s. a. Bohlrig, E.
- Hiepe, C., s. a. Schmidt, C.

- Higgin, A., Dibenzoylanilin u. dessen Isomere 1451a.
—, s. a. Cross, C. F.
- Hill, H. B., Pyroxanthin 359a; Dibromacrylsäure 2907b.
—, u. Sanger, C. R., Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf die Mucobromsäure 1907b.
—, u. Andrews, A. W., Beziehungen zwischen Dibromacryl- u. Tribrompropionsäuren 2907b.
- Hinsberg, O., Ueber Oxalsäurederivate des *m*-Nitro-*p*-toluidins u. des *m-p*-Diamidotoluols 2690b.
- Hinteregger, F., s. a. Maly, R.
- Hjelt, E., Ueber das Caprolacton 617a; Einwirk. von Wasser auf Isodibromcapronsäure 619a; Oxypropylmalonsäure u. dessen Lacton 621a; Einwirkung von Brom auf Allylmalonsäure 624a; Ueber Dilactone 625a; Einwirkung von Bromwasserstoff u. Brom auf Diallylessigsäure 627a; Ueber die Siedepunkte der Lactone 629a; Ueber die Lactonbildung 629a.
—, u. Collan, Uno, Ueber die Zusammensetzung des sogen. Ledumcamphers 2500b.
- Hodgkin, J., s. a. Howard, D.
- Hölzer, A., Fehlerquelle beim Polarisiren 1932b; Verbindung von Schwefligsäureanhydrid mit Phenol 2249b.
- Hoenig, M., u. Berger, F., Ueber die Einwirkung von Chloroform auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 2620b.
- Hoermann, J. v., Ueber neue Farbstoffe 1541a.
- Hoesslin, H. v., Ueber den Einfluss der Nahrungszufuhr auf Stoff- und Kraftwechsel 3091b; Experimentelle Beiträge zur Frage der Ernährung fiebernder Kranker 3094b.
- Hoffmann, F. A., Globulinbestimmungen in Ascitesflüssigkeiten 3092b.
- Hofmann, A. W., Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide 407a. 752a. 762a; Ueber die Darstellung der Amide einbasischer Säuren der aliphatischen Reihe 977a; Ueber die Darstellung der Senföle 985a; Zur Geschichte des Conydrins 2313b; Vorlesungsversuche 2656b; Zur Kenntniss des krystallisirten Camidins 2895b.
- Holzner, G., Bestimmung des Alkoholgehalts gegohrener Flüssigkeiten 2392b.
- Hood, J. J., Ueber die Verzögerung chemischer Wirkung 2208b.
- Hoppe-Seyler, F., Ueber das Methämoglobin 538a; Einwirkung des Sauerstoffs auf Gährungen 2333b.
- Horbaczewski, J., Verhalten des Elastins bei der Pepsinverdauung 1769b; Synthese d. Harnsäure 2678b.
- Houdard, E., Neue Methode der Bestimmung v. Gyps im Weine 264a.
- Houzeau, A., Volumetrische Bestimmung der Carbonate der alkalischen Erden im Wasser 3097b.
- Howard, D., u. Hodgkin, J., Ueb. ein neues Chinaalkaloïd 734a.
- Hübner, H., Ueber Anhydroverbindungen 365a.
- Hübner, G., Weitere Beiträge zur Chemie der Galle 737a.
—, u. Otto, J., Ueb. krystallinisches Methämoglobin 2922b.
- Hummel, J. J., u. Perkin, A. G., Ueber einige neue Verbindungen des Hämatins und Brasileins 2337b.
- Hunt, B., s. a. Mills, E.
- Huntington, O. W., Revision des Atomgewichts des Cadmiums 80a; Reaktionen b. mexikanischen Amalgamirverfahren 2905b.
- Husemann, T., Die Ptomaine und ihre Bedeutung für die Toxicologie 261a; Die Ptomaine und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxicologie 1349a.

I.

- Ilosway, Physikal. Constanten des Kohlenoxysulfids 1186a; s. a. Berthelot.
 Isambert, Ammoniumsulfhydrat und Ammoniumcyanid 1184a.
 Istel, E., s. a. Claus, A.

J.

- Jackson, C. L., Ueber die relative Zersetzbarkeit gewisser Substitutionsprodukte des Benzylbromids 862a.
 —, u. Lowery, W., Ueber *p*-Brombenzylverbindungen 363a.
 —, u. Menke, A. E., Ueber Curcumin 1761b.
 Jacobsen, O., Ueber Isodurool, Isodurylsäuren und das dritte Trimethylbenzol 1853b.
 —, u. Neumeister, R., Ueber Bromchloral, Chlorobromal, Bromochloroform und Chlorobromoform 599a.
 Jacobson, P., s. a. Liebermann, C.
 Jahn, H., Ueber die Dampfdichte des Broms 1288a. 1334a; Zur Kenntniss d. Aminbasen secundärer Alkohole 1288a. 1340a.
 Jahns, E., Ueber das Vorkommen von Carvacrol im ätherischen Oel von *Satureja hortensis* 816a.
 Jaksch, R. v., Ueber das Vorkommen von Acetessigsäure im Harn 1496a; Ueber Acetonurie 2628b.
 Janny, A., Ueb. die Acetoxime 2778b.
 —, s. a. Meyer, V.
 Janowsky, J. v., Sulfosäuren des Azobenzols 1450a; Nitroderivate der Azobenzolparasulfosäure 2370b; Beiträge zur Kenntniss der direkten Substitutionsprodukte des Azobenzols 2575b.
 Japp, F. R., Constitution des Lophins, des Amarins u. des Glyoxalins 2410b.
 —, u. Robinson, H. H., Constitution des Lophins u. des Amarins 1268a.
 —, u. Streatfield, F., Anwendung der Reaktion von Aldehyden auf Chinone zur Bestimmung der Constitution der Letzteren 1451a; Einwirkung von Aldehyden auf Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Ammoniak 1452a; Einwirkung von Aceton auf Phenanthrenchinon 2868b.
 Jean, F., Ueber die Titirung des Oenolins u. Oenotannins im Wein 89a; Ueb. d. Bestimmung des Tannins u. der Oenogallussäure im Wein 1095a.
 Jessen, E., Photometrie d. Absorptionsspektrums der Blutkörperchen 952a.
 Joannis, Ueber die Bildungswärme der Ferricyanwasserstoffsäure 721a; Ueber die Ferricyanwasserstoffsäure 915a; Ueber die Bildungswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure u. einiger Ferrocyanüre 917a; Bildungswärme der Sulfoeyansäure u. einiger Sulfoeyanate 917a; Bildungswärme der häufigsten Palladiumverbindungen 2356b.
 Jodin, Studien üb. d. photochemische Reaktion des Ferrioxalats 1465a.
 Jörgensen, S. M., Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen 354a. 1561a; Beiträge zur Chemie der Rhodanammoniumverbindungen 1567a; Beiträge zur Chemie der Ammoniakverbindungen 2214b.
 Johanson, E., Zur Kenntniss d. Säuregehalts d. Vogelbeeren 543a; Untersuchung von Weidengallen 2271b.
 Johnstone, E., Darstellung v. Stickstoffoxyd 1434a.
 Joly, Ueber die Sättigung der Phosphorsäure durch Basen u. über die chemische Neutralität 922a.
 Jorissen, M. A., Bemerkungen zu d. Arbeit des Hrn. M. Foerster über die Anwesenheit des Furfurols in gegohrenen Flüssigkeiten 574a; Abscheidung kleiner Mengen Nickel neben Kobalt 1215a; Neues Reagens für salpetrige Säure 1217a.
 Juslin, V., Ueber normale α -Amidobaldriansäure 360a.
 Jutz, W., Ueber Monochlorzimmtsäuren 788a.

K.

- Kablukow, J., Eine neue Darstellungsmethode des Oxymethylens 1448a.
- Kachler, J., u. Spitzer, F. V., Ueb. zwei isomere Bibromcampher aus Monobromcampher 1343a; Einwirkung von Salpetersäure auf Oxycampher aus β -Bibromcampher 2336b.
- Kalantarow, A., Ueber die chemische Zusammensetzung einiger russischen Käse 1220a.
- Kalischer, S., Ueber die Molekularstruktur der Metalle 702a.
- Kappel, S., Ueber Bildung von Salpetersäure u. Salpetrigsäure 2359a.
- Kauffmann, G., Ueber β -Naphthaldehyd 804a.
- Kayser, E., Nitrite Kresyläther 1132a; Amidokresyläther 1134a.
- , R., Untersuchungen mehrerer Moste verschiedener Abstammung u. aus denselben dargestellter Weine u. Kunstweine 739a; Untersuchung der Mineralquelle Adelholzen 1093a; Untersuchung mehrerer Moste u. daraus dargestellter Weine 1094a; Ueber die Bestimmungsmethoden von Extrakt und Glycerin im Wein 1587a; Bestimmung des Weinsteins u. der Weinsäure im Wein 1589a; Einwirkg. von Wein auf Kaolin 2759b.
- Kelbe, W., Ueb. die Verdrängung d. Sulfogruppe durch Brom 39a.
- , und Warth, C., Ueber die im Harzöl vorkomm. Capronsäure 308a.
- Kennepohl, G., s. a. Weiske, H.
- Kessler, F., Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxyduls in salpetersaurer Lösung mittelst übermangansauren Kalis 2755b.
- Kienlen, Ueber einen an Selen reichen Rückstand aus der Industrie und über ein neues Extraktionsverfahren für dies Metallold 1753b.
- Kiliani, H., Ueber arabisches Gummi 34a; Darstellung v. Milchsäure 136a, 699a; Beitrag zur Kenntniss des Saccharins 701a; Ueber Saccharin und Saccharinsäure 2953b.
- Kinnicutt, L. P., Zersetzung d. Phenyltribrompropionsäure durch Wasser 1762b.
- Kircher, G., s. a. Müller, C. L.
- Kissel, J., Zur Frage üb. d. Struktur des Nitroäthans 727a; Ueber die Struktur der Nitroprodukte der Fettreihe 1574a.
- Kissling, R., Zur gewichtsanalytischen Bestimmung d. Phosphorsäure nach P. Wagner 389a; Beiträge zur Chemie des Tabacks 963a; Der Gehalt des Cigarrenrauches an Nikotin unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Verbrennungsprodukte des Tabacks 1771b.
- Klein, D., Constitution d. complexen aus Wolframsäure entstehenden Mineralsäuren 241b; Ueb. die colloidale Wolframsäure und ihre Analogie mit Parawolframsäure 241b; Eine neue Art von Borwolframat 923a; Ueb. eine Modifikation, das Gesetz des Isomorphismus zum Ausdruck zu bringen 2898b.
- Klepl, A., Lose Verbindg. d. Phenols mit Kohlensäure 2250b; Auflösung von entwässertem Kupfervitriol in Methylalkohol 2361b; Zwei Anhydride der Paroxybenzoesäure 2370b.
- Klingenberg, H., s. a. Stutzer, A.
- , W., Ueb. d. Nucleine 2630b; Ueb. den Gehalt der Futtermittel an Stickstoff in Form von Amidon, Eiweiss und Nuclein 537a.
- Klinger, H., Ueb. Sulfobenzol 861a; Ueber die Darstellung von Azoxybenzol 865a; Ueber eine Bildungsweise v. Trimethylaminjodür 881a.
- Kingzett, Ueber den aktiven Sauerstoff und die Entstehung v. Wasserstoffsuperoxyd 2750b.
- Kinnicutt, L. P., Indirekte Bestimmung v. Chlor u. Brom auf elektrolytischem Wege 1775b.

- Klinkhardt, A., Derivate und Zersetzungsprodukte der Schleimsäure und Dehydroschleimsäure 357a.
- Knapp, H. v., und Schultz, G., Ueb. d. Einwirkung v. Ammoniak u. Aminbasen auf gechlorte Chinone 371a.
- Knecht, E., Ueb. ein neues Isomeres des Orcins 298a; Zur Kenntniss der Fluoresceinreaktion 1068a; Ueber Mesorcin 1375a.
- Knorr, L., Ueb. Piperylhydrazin 859a.
- Knublauch, O., Bestimmung des Ammoniaks 1212a; Darstellung von Normalisäure 1212a; Methode z. Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas 2397b; Ueb. eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas 2757b.
- Köchlin, P., s. a. Heumann, K.
- , u. Heumann, K., Reaktionen des Sulfurylchlorids 1736b.
- König, s. a. Munk, J.
- , F., Darstellung der Bernsteinsäure aus Weinsäure durch Gährung 172a.
- , G. A., Wirkung v. Holzkohle auf Goldchlorid 1443a.
- , M., s. a. Habermann, J.
- Körner, G., Ueb. einige Umwandlungsprodukte des Chinolins 528a; Kaffeesäure aus Cinchona Cuprea 2624b.
- , u. Menozzi, A., Abscheidung des Stickstoffs aus dem Tyrosin 529a.
- Kohlrausch, W., Das elektrische Leitungsvermögen d. Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure 2351b.
- Kolbe, H., Bromadditionsprodukte d. Crotonsäuren und d. Methacrylsäure 2246b; Antiseptische Eigenschaften d. Kohlensäure 2746b; Berichtigende Erklärung 2907b.
- Kopp, H., Zur Kenntniss von Kristall-Überwachungen 1653b.
- Kossel, A., Ueb. Xanthin und Hypoxanthin 1770b; Zur Chemie des Zellkerns 2923b.
- Konya, S., Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Slanik in Rumänien 1775b.
- Kraaz, R., s. a. Tiemann, F.
- Krafft, F., Ueb. neunzehn höhere Normalparaffine $C_n H_{2n+2}$ u. ein einfaches Volumengesetz für den tropfbar flüssigen Zustand. I. 1687b u. 1711b.
- , u. Stauffer, B., Ueber d. Nitrile $C_n H_{2n+1} \cdot CN$ der höheren Fettsäuren 1728b.
- Kratschmer, Zur Bestimmung des Schmelzpunkts der Fette 2759b.
- , u. Sztankovský, Zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure 2928b.
- Krauch, C., Ueber Otto's Methode der Bestimmung des Fuselöls im Branntwein 396a; Chemische Zusammensetzung d. Ammenmilch 956a.
- Kraut, K., Jodwismuthverbindungen organischer Basen 375a; Zur Geschichte des Tropins 462a; Magnesia alba 1079a; Ueber Chlorkalk und Chlorkalium 2734b.
- Kreis, E., Ueber das Schicksal des Kohlenoxyds bei der Entgiftung nach Kohlenoxydeinwirkung 382a.
- Krofts, H. H., Das Gift d. Klapperschlange 2920b.
- Kroupa, G., Ein empfindl. Reagenspapier auf gasförmiges Ammoniak 88a.
- Krüss, G., Ueber die Constitution v. Lösungen 1243a.
- Krutwig, J., Nachweis von Spuren Silber im Bleiglanz auf nassem Wege 307a; Ueber das bleiigsaure Silbersalz und die quantitative Bestimmung des Silbers in Bleierzen 1264a; Ueb. Chloracetylchlorid 1340a.
- Kubel, W., Ueber basisch-essigsaures Magnesium 684a.
- Kuckein, F., Zur Kenntniss d. Stoffverbrauchs beim hungernden Huhn 2383b.
- Külz, E., Z. Kenntniss d. Glycogens 1300a; Notiz z. Kenntniss d. Cystins 1401a; Zur Abwehr 1538a.
- Kuharra, M., s. a. Romsen, J.
- Kupfferschläger, Ueber Bereitung und Verwendung d. Molybdänlösung

L.

- Laar, C., Ueber die Anwendung von Diphenylamin und Anilin in der qualitativen Analyse 2086.
- La Coste, W., Ueber die aus den Additionsprodukten von Chinolin u. Halogenalkylen entstehenden Basen 809 a.
- Ladenburg, A., Zur Geschichte des Atropins 133 a; Ueber das Pirylen 1024 a; Ueb. einige Tropeine 1025 a; Zerlegung d. Tropins 1028 a, 1140 a; Die Alkine 1143 a; Ueber Benzolformeln 1782 b.
- Ladureau, A., Die Phosphorsäure in der Ackerkruone d. nördlichen Frankreichs 727 a.
- Laligant, R., s. a. Sanlaville, M. E.
- Lambert, S. W., s. a. Chitenden, R. H.
- Lan, Einfluss d. Drucks auf d. Härte des Stahls 1192 a.
- Landerer, Gerinnung u. gelungene Transfusion nicht geschlagenen Blutes 2386 b.
- Landolt, H., Ueber die Molekularrefraktion flüssiger organischer Verbindungen 1031 a.
- Landrin, E., Untersuchungen über die Ammoniumcitrate 1341 a.
- Landsberg, L., s. a. Baeyer, A.
- Langer, C., Ueb. Gesetzmässigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine 1061 a, 1328 a.
- , u. Meyer, V., Neue Unters. über Chlor und Brom; vorläufige Mittheilung 2769 b.
- Lapraik, W., s. a. Russell, W. G.
- Latschinoff, P., Ueb. die Isocholan-säure 713 a.
- Lanbenheimer, A., Ueber Orthodinitroverbindungen 597 a.
- Laur, P., Reduktion von Silbererzen durch Wasserstoff auf nassem Wege 2235 b.
- Lebedeff, A., Ueber die Ernährung mit Fett 535 a; Ueb. Fettansatz im Thierkörper 1205 a.
- Le Bel, J. A., Geometrische Formeln der Fumar- und Maleinsäure 1201 a.
- Ledebur, A., Eine colorimetrische Manganbestimmung 2926 b.
- Leeds, A. R., Diphenylaminacrolein 1158 a; Acroleinuretid 1159 a; Ueber Verbindungen der aromat. Basen mit Metallsalzen; Notiz über Sulfo-carbanilid 1765 b.
- , u. Everhardt, E., Eine Methode zur Analyse des Senfs 2760 b.
- Leffmann, H., Wirkung organischer Substanz auf Silbersalze 957 a.
- Logler, L., Verbessertes Verfahren d. Theobrominbestimmung in Cacao und Chocolate 2938 b.
- Legros, E., s. a. Spring, W.
- Lehmann, S., Weitere Beiträge zur Vertheilung und Ausscheidung von Blei 2627 b.
- Leidie, E., Löslichkeitscurven der Weinsäuremodifikationen in Wasser 2248 b.
- Lellmann, E., Zur Kenntniss des Diphenylamins und des Paraditolyamins 825 a; Ueb. eine neue Klasse von Amidinen 832 a; Ueber Phenylenthioharnstoffe 2146 b; Ueber einen Fall von physikalischer Isomerie 2835 b; Ueb. einige Derivate des Diphenyls 2837 b; Ein Unterschied im chem. Verhalten der drei isomeren Phenylendiamine 2839 b.
- Lenz, W., Aloëreaktionen 1219 a.
- Leo, H., Untersuchungen zur Frage der Bildung vom freien Stickstoff im thierischen Organismus 381 a.
- Leon, M. A. Meudes de, Zusammensetzung der Frauenmilch 2265 b.
- Leone, T., Einwirkung v. Schwefelsäurechlorhydrin auf Nitrocymol 527 a; Ueb. das synthetische Amylnaphtalin 2236 b.
- Leplay, H., Chemische Studien über die Zuckerrübe 3095 b.
- Leube, W., Ueb. Veränderungen des Rohrzuckers im Magen d. Menschen 1347 a.

- Leuckart, R., Ueber das Verhalten der beiden isomeren Monobromzimmtsäuren gegen conc. Schwefelsäure 16a.
- Leuken, C., Verhalten des Kaliumpermanganats z. Benzoësäure 2391b.
- Levy, M., und Bourgeois, L., Dimorphismus der Zinnsäure 1442a.
- , S., und Schultz, G., Ueber Chlor- und Bromderivate des Chinons 372a.
- Lewes, V., Versuche über die Wirkung v. Kaliumamalgam, Schwefelwasserstoff und Kalihydrat auf tetrathionsaures u. pentathionsaures Kalium 2222b.
- Lewkowitsch, J., Darst. rechtsdrehender Mandelsäure aus inaktiver Mandelsäure 1505a.
- Leymann, H., Ueber einige Derivate des α -Dinitrochlorbenzols 1233a.
- Lidow, A., Löslichkeit des gallussäuren Aluminiums 1462a; Analyse eines Naphta-Koks 3099b.
- , u. Tichomirow, W., Ueber die Bildung von unterchlorigsäuren und chloresäuren Salzen dch. Einwirkung des Stromes auf Chlormetalle 1568a.
- Liebermann, C., Die Azoanthrolfarbstoffe 510a; Reduktionsversuche in der Anthrachinonreihe 1444a.
- , u. Bollert, A., Ueb. Anthramin 226a; Zur Kenntniss d. Anthramins 852a.
- , u. Hagen, A., Ueb. die Bildung der Alkyläther der Naphtole u. des Anthrols 1427a; Ueber Derivate des Anthroläthers 1794b; Ueb. die Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf Binitroanthrachinon 1801b.
- , u. Jacobson, P., Ueber Entst. und Const. des β -Naphtochinons und einiger seiner Derivate 527a.
- , L., Ueb. die trocknen Destillationsprodukte der Weinsäure 428a; Ein Apparat z. Bestimmung d. Schmelzpunktes leichtflüssiger Metalle und Legirungen 435a; Schweflige Säure im Wein 437a; Ueber den Nachweis der schwefligen Säure im Wein und anderen Flüssigkeiten 439a; Nachweis der schwefligen Säure im Wein 2553b; Ueb. den in d. Praxis zulässigen Entflammungspunkt des Petroleums 2758b; Eine neue Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes des Petroleums 2758b.
- Liebmänn, A., Synthese der homologen Phenole 150a; Einige Nachträge zur Kenntniss des Isobutyl- und Amylphenols 1990b.
- Lilly, J., *Aralia spinosa* 2746b.
- Limpricht, H., Ueber Azodisulfobenzolsäuren 1155a; Ueber Sulfosäuren des Oxyazobenzols 1295a.
- Lindo, D., Best. von Chlor mit Anwendung des Filters v. Gooch 1464a.
- Link, G., s. a. Seubert, K.
- Lipp, A., Normalbutylaldehydammoniak und Normalamidovaleriansäure 933a; s. a. Erlenmeyer, E.
- Lippmann, E., Ueb. die Anlagerung von Brom an Acetessigestor 2142b; Ueber Diamidocuminsäure 2144b.
- , u. Fleisner, F., Ueber die Azyline, eine homologe Reihe stickstoffhaltiger Basen 2136b.
- , E. O. von, Ueb. das Vorkommen v. α -Oxyglutarsäure in der Melasse 1156a.
- Ljubavin, N., Zur Uebersicht der Indigogruppe 247a; Eine Berichtigung 248a; Zur Uebersicht d. Verbindungen der Indigogruppe 728a; Ein Manganeisenerz aus der Umgegend von St. Petersburg 927a; Berichtigung 1448a; Ueber die Einwirkung des Cyanammoniums auf Glyoxal 3087b.
- Lloyd, R., s. a. Mabery, C. C.
- Loebisch, W. F., und Looss, A., Ueber die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mononatriumglycerat 380a; Darstellung des Dinatriumglycerats 380a.

- Loew, O., Ueber Veränderungen conservirter Milch 1482a; Ueber die chemische Natur der ungeformten Fermente 1583a.
- , u. Bokorny, Th., Ueb. das Absterben pflanzlichen Plasmas unter verschiedenen Bedingungen 383a; Ueb. die reducirenden Eigenschaften des lebenden Protoplasmas 695a; Einige Bemerkungen über Protoplasma 2753b.
- Löwe, J., Bestimmung des Alkoholgehaltes der Weine 2392b; Zur Verfälschung d. Cochenille 2636b; Ueb. den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung d. Arsens, Schwefels u. Phosphors, sowie einiger, in geringer Menge im gediegenen Kupfer des Handels vorkommender Metalle 2926b.
- Lombard de Bouquet, E., Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Alkalisulfocarbonaten 2933b.
- Longi, A., Ueber die Zersetzung der Oxalsäure durch Königswasser 391a; Ueber Krystalle, welche sich auf den Zinkpolen der Leclanché-Elemente ablagern 726a.
- Lorenz, N. v., Ueber die Einwirkung von metallischem Blei auf wässrige Bleinitratlösungen 354a.
- Lorin, Einfluss der Wärme u. Menge des Glycerins auf die Zersetzung der Oxalsäure 249a. 928a.
- Losanitsch, S. M., Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *p*-Nitränilin 470a; Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromanilin (gewöhnliches) 471a.
- Lossen, W., Untersuchungen über die specifischen Volumina flüssiger Verbindungen 2732b.
- Louguinine, W., Ueber die Verbrennungswärme einiger gesättigten Verbindungen 522a.
- Louise, E., Einwirkung von Chloraluminium auf Aceton 2732b.
- Ludewig, s. a. Munk, J.
- Ludwig, R., s. a. Tiemann, F.
- Lunge, G., Ueber das Verhalten der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure und über das Verfahren von Lasne und Benker in der Schwefelsäurefabrikation 488a; Ueber die Existenz d. Salpetrigsäureanhydrids im Dampfzustande 495a; Aufschliessung des Schwefelkieses, Anwendung d. Acetolins als Indicator, Bestimmung des Ferrocyans nach Hurter 1091a; Neuer Apparat zur schnellen Bestimmung d. Wasserstoffs neben anderen Gasen in Generatorgasen 1091a; Ueber die Analyse von Dynamiten 2931b.
- , u. Schoch, R. Ueber unterjodigsauren Kalk 1883b.

M.

- Mabery, Ch. C., u. Lloyd, R., Dibromjodaacrylsäure u. Chlorbromjodaacrylsäure 1755b.
- , Ch. F., u. Weber, H. C., Chlortribrompropionsäure 1756b.
- , u. Robinson, F. C., Vorläufige Mittheilung über *o*-Jodbenzylbromid 1757b.
- Macagno, J., Ueber einige Veränderungen des Citronensaftes und über die Bestimmung seines Handelswerthes 263a.
- Machetti, C. Ueber Aethylnaphtalin und einige seiner Derivate 251a.
- Mackintosh, J. B., Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege u. die Bildung u. Zusammensetzung des sogen. allotropisch. Kupfers 87a.
- Macphail, D., Aetherpercolator 1204a.
- Magaard, H., Ueber das Secret u. die Secretion d. menschlichen Thränen-drüse 3094b.
- Mahon, R. W., Zur maassanalytischen Bestimmung des Zinks mit Ferrocyankalium 1464a; Ueber einige Derivate der *p*-Oxy-*m*-toluylsäure 2912b; Benzoylderivate der Xylol-sulfamide 2919b.

- Mailfert, Abbé, Ueb. Ozon 1185a; Untersuchungen über Ozon 1434a.
- Mainzer, K., Ueber die Spaltungsverhältnisse gemischter aromatischer Schwefelharnstoffedch. Säuren 1412a.
- Mairhofer, J., s. a. Donath, E.
- Mallard, u. Le Chatelier, Ueber die spezifische Wärme der Gase bei hoher Temperatur 76a; Ueber die Verbrennungstemperatur und die Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes 349a.
- Mallet, J. W., Eigenschaften d. reinen Aluminiummetalles 2902b; Zur Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser 2930b; Arbeiten von Studirenden des chemischen Laborat. der Universität Virginia 3096b.
- Maly, R., Ueber die Dotterpigmente 1204a; Basen-Säureverhältniss im Blutsrum 2265b.
- , u. Andreasch, R., Studien über Caffein und Theobromin 1083a.
- , u. Hinteregger, F., Studien üb. Caffein und Theobromin 1083a.
- Mandelin, K., Vorkommen von Salicylsäure bei den Violaceen 1091a.
- Mann, W., s. a. Graebe, C.
- Maquenne, Einwirkung des Ozons auf Manganoxydulsalze 1076a.
- , s. a. Dehérein.
- Marcano, V., Direkte Gährung des Stärkemehls. Mechanismus dieser Umwandlung 3089b.
- Marcus, u. Oechsner de Coninck, Ueber die physiologische Wirkung des β -Collidins 1770b.
- Markownikoff, W., u. Ogloblin, W., Untersuchung des kaukasischen Petroleums 733a.
- Marpmann, G., Theorie der übersättigten Salzlösungen 75a.
- Marquardt, L., Quantitative Bestimmung des Fuselöls im Branntwein 1370a, 1661b.
- Marsh, Ch. W., Ueber Ammoniakbestimmung bei der Wasseranalyse 2930b.
- Matthews, A. E., u. Hodgkinson, W. R., Ueber Acetessigesterdarstell. 2679b.
- , F. E., s. a. Claisen, L.
- Maugini, F., Jodwismuth-Jodkalium als Reagens auf Alkaloide 2275b.
- Maumené, E., Ueber Inversion des Zuckers mit Hilfe von Kohlensäure 253a; Bestimmung d. Trockenrückstandes im Wein 397a; Theorie der Formiate 1088a; Synthese d. Chinins 1193a; Einwirkung v. Ammoniak auf Kupferoxyd 2357b; Ueb. schwarzen Phosphor 2733b; Ueber das Oonocyanin 3086b.
- Mauro, F., u. Panebianco, R., Molybdänbioxyd 526a; Fluor- u. Fluor-oxyverbindungen des Molybdäns 1567a; Ueber Fluoride und Oxyfluoride des Molybdäns 2509b.
- Mauthner, J., Drehungsvermögen d. Tyrosins und Cystins 2248b.
- Mayer, A., Ueber eine Verbesserung bei der aräometrischen Ablesung, zumal in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Butterfettes 258a; Einige Bedingungen der Pepsinwirkung quantitativ studirt 955a.
- Mazzara, G., Derivate des Benzylthymols 250a; Ueber Benzyloxyphenylelessigsäure u. Paramethylbenzyloxyphenylelessigsäure 250a; Synthesen mit wasserfreiem Chlormagnesium 1578a; Ueb. Benzyloxyphenyl- α -Propionsäure und die Benzyl- p -Methyloxyphenyl - α - Propionsäure 1758b.
- Meinert-Bünau, C. A., s. a. Jeserich, P.
- Meissl, E., Ueb. Maltose 944a; Ueb. die Veränderungen des Milchcaseins 1259a; Ueber den Nachweis v. Benzoesäure und Borsäure in der Milch 2941b.
- Meldola, R., Zur Geschichte der aromatischen Derivate der Methans 1580a.

- Melikoff, P., Ueber die Addition d. unterchlorigen Säure zu β -Crotonsäure (Isocrotonsäure) 2586b.
- Melville, W. H., Krystallform der α -Dichloracrylsäure 2907b.
- Mendelejew, D., Ueber Sulfurylhyperoxyd 242b; Ueber die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe 1555a.
- Menke, A. E., s. a. Jackson, C. L.
- Menzio, A., s. a. Körner, G.
- Menschutkin, N., Ueb. d. Aetherificirung der Oxy Säuren 162a; Anleitung zur Bestimmung von Alkoholen und Säuren mit Hilfe von Aetherifikationsdaten 243a; Ueber den Einfluss des Molekulargewichts der Homologen auf den Verlauf unvollständig. Umsetzungen 721a; Versuch einer Bestimmung d. Reaktionswerthes der Componenten d. Säuren 1445a; Ueber Bildung von Estern 1572a; Ueber die Bildung und Zersetzung des Acetanilids 1615b; Untersuchungen über Bildung u. Zerfall des Acetanilids 2237b; Ueber die Zersetzung des Acetanilids dch. Wasser 2502b; Ueber d. Zersetzung d. tertiären Amylacetats dch. Wärme 2512b; Ueber die Zersetzung des Acetats des tertiären Amylalkohols 2738b.
- v. Mering, Enthält der Kartoffelzucker gesundheitsgefährliche Stoffe? 955a; Zur Kenntniss der Reduktionsprocesse im Thierkörper 1019a.
- Merling, G., Ueber Tropin 287a.
- Merz, J., Bestimmung des Schmelzpunkts der Fette 543a.
- , V., u. Weith, W., Ueber synthetische Oxalsäure 1507a; Ueber einige Nitroderivate des Naphtalins 2708b.
- Meschtschersky, J., Ueb. die Scheidung des Baryums als Chromat von Calcium u. Strontium 1593a.
- Meulen, H. G. L. van der, s. a. Mulder, E.
- Meunier, J., Einwirkung des Kaliumcarbonats auf Benzyl- und Benzalchlorid 2909b.
- Meyer, A., Ueber Gentianose 530a.
- , F., Ueber die aus den Xylolen und Phtalsäureanhydrid entstehenden Säuren 936a.
- , s. a. Gresly, J.
- , L., Ueber die Bildung und Zersetzung des Acetanilids 1977b.
- , P. J., Ueber Senfölglycolid 516a.
- , R., Notiz über Tetrabrombenzol, Schmelzpunkt 175° 46a.
- , Zur Benzolformel 1823b.
- , u. Müller, E., Zur Constitution der Cuminsäure 496a; Synthese der *p*-Propylbenzoösäure 698a; Die Synthese der Cuminsäure 1903b.
- , V., Vorlesungsversuche 297a; Ueb. Nitrosokörper und die Ketinbildung 1047a; Bemerkungen über Dampfdichtebestimmung 2775b; Ueb. salzsaures Hydroxylamin 2789b; Ueber Benzole verschiedenen Ursprungs 2893b.
- , u. Goldschmidt, H., Zur Bestimmung des specifischen Gewichts permanenter Gase bei hoher Temperatur 1161a.
- , u. Janny, A., Ueber stickstoffhaltige Acetonderivate 1164a; Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aceton 1324a; Ueber eine neue Bildungsweise der α -Nitrosopropionsäure und die Wirkungsweise des Hydroxylamins 1525a.
- , u. Ceresole, M., Ueber die Constitution der Nitrosokörper 3067b.
- , u. Constam, E. J., Ueber die Azaurotsäuren 2742b.
- , s. a. Goldschmidt, H., s. a. Langer, C.
- Michael, A., Ueber die Synthese des Salicins und des Anhydrosalicylglucosids 1922b.
- Michaelis, A., Ueber Tolylmethylketon 185a.

- Michaelis, A., u. Becker, P., Ueb. Monophenylborechlorid u. einige Derivate desselben 180a.
- , u. Gleichmann, L., Ueber Di- und Triphenylphosphin 801a; Ueber aromatische Isophosphine 1961b.
- , u. Panek, C. L., Homologe des Phosphenylchlorids 1449a.
- , u. Reese, A., Ueber eine einfache Methode zur Darstellung von Triphenylphosphin 1610b; Ueber aromatische Antimonverbindungen und eine neue Bildungsweise aromatischer Arsenverbindungen 2876b.
- , u. Schulte, C., Ueber Arsenobenzol, Arsenonaphtalin und Phenylkakodyl 1952b.
- , u. Czimatis, L., Ueber Trimethylphosphorbenzobetaïn 2018b.
- , H., Automatischer Gasverschluss 1397a.
- Miller, W. v., Amerikanischer Storrax 2624b.
- , s. a. Doeblner.
- Millot, A., Oxydationsprodukte der Kohle durch Elektrolyse 1198a; Elektrolytische Bestimmung des Zinks 1215a.
- Mills, E. J., Ueber die Einwirkung von Oxyden auf Salze. IV. Kaliumchlorat und Eisenoxyd 351a; Ueber Schmelzpunkte 1182a, 2900b.
- , u. Pettigrew, J., Ueber das Einweichen der Gerste 736a.
- , u. Hunt, B., Untersuchungen über chemische Äquivalenz 915a.
- , u. Barr, R. L., Fällung der Alaune durch kohlensaures Natron 2360b.
- Mingioli, Wachs und butterartige Substanz von Epicarpium der Olivenfrucht 381a.
- Mixter, W. G., Ueber die Bildung von Harnstoff aus Ammoniak und Kohlensäure 1763b.
- Möhlau, R., Ueb. Bromacetophenon 2464b; Zur Kenntniss des Acetophenonanilids 2466b; Ueb. Diphenyldiisindol 2480b; Ueb. Diphenyldiisindolazofarbstoffe 2490b; Ueb. die Einwirk. des Bromacetophenons auf Phenole 2497b.
- Möhlau, R., u. Oehmichen, P., Ueb. Dibrom- u. Tribromorthoamidophenetol u. einige Derivate derselben 84a.
- Mohr, C., Notizen z. Phosphorsäurebestimmung 1214a.
- Moissan, H., Ueb. Chromeyankalium 243a; Darstellung u. Eigenschaften des Chromoxydsulfats 1187a.
- Moitessier s. a. Engel.
- Moltschanowsky, N., Azoxybenzol 1575a.
- Monger, R., Ueber die Einwirkung von Salz auf geschmolzenes Kupfer in verschiedenen Graden d. Uebergare 923a.
- Morin, H., Ueb. das ätherische Oel von Licari Kanali 1083a.
- Morley, E. W., Ueb. eine mögliche Ursache der im Sauerstoffgehalte der Luft beobachteten Schwankungen 391a; Ueber Jolly's Hypothese bezüglich der Ursache der Schwankungen im Sauerstoffgehalt der Luft 391a; Einige Schlüsse auf die Ursache der häufigen Schwankungen des Verhältnisses von Sauerstoff u. Stickstoff in der Luft 2226b; Jolly's Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs 2276b; Passendste Skala für Thermometer, welche bei der Gasanalyse gebraucht werden 2276b; Sauerstoffgehalt der Luft 2276b.
- , R. F., Oxypropyltoluidin 179a.
- Morris, H., Bestandtheile des leichten Harzöls 1581a.
- , J., Einfluss der Masse auf chemische Umsetzungen 2616b.
- Müller, C. L., Derivate der Para- u. Orthonitrozimmtsäure 1454a.
- , u. Kircher, G., Ueber die Einwirkung von Blei- und Manganhyperoxyd auf Halogenmetalle bei Gegenwart von Essigsäure 812a.
- , s. a. Erlenmeyer, E.
- , E., s. a. Meyer, R.

- Müller, W., Ueb. d. Verhalten d. Harnsäure zu Kupferoxydhydrat u. Alkali 532a; Ueb. das Verhalten des Kreatinins zu Kupferoxyd u. Alkali 532a; Ueb. d. Verhalten des menschlichen Harns dem Kupferoxyd und Alkali gegenüber und dadurch bedingte Modifikation der Trommer'schen Probe 532a; Ueb. das Verhalten d. entfärbten Harns zu Kupferoxyd u. Alkali und den Nachweis von Zucker in demselben 1219a.
- Müller-Erbach, W., Die nach dem Grundsatz d. kleinsten Raumerfüllung abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Metalle in ihren Kieselfluorverbindungen 1301a.
- Müntz, A., u. Aubin, E., Ueb. die Salpetetersäurebildung in der Atmosphäre 3081b.
- Muir, M. M. P., Die Einwirkung von Wasser auf Wismuthjodid als Vorversuchsversuch 395a; Auffindung von Zinn in Gegenwart v. Antimon 958a.
- , u. Robbs, C. E., Ueb. die volumetrische Bestimmung d. Wismuths als Oxalat 394a; Ueb. die Wirkung von Schwefelsäure auf Zink u. Zinn 921a.
- Mulder, E., Beitrag zur Kenntniss von Normalecyansäure u. Derivaten 69a.
- , u. van der Meulen, H. G. L., Beitrag z. thermochemischen Kenntniss des Ozon 511a.
- Munier, J., Zur Butterprüfung 2759b.
- Munk, J., König, Ludwig und Straube, Ueb. die Oxydation des Phenols beim Pferde 383a.
- Muntz, A., Ueb. das Galaktin 937a.
- Musculus, F., u. Amthor, C., Ueb. einige Weine des Jahrgangs 1879 1218a.
- Musgrave, R. N., Ueber das Vorkommen von Nitriten im menschlichen Speichel 3094b.
- Mylius, E., Referate 72a. 240a. 349a. 522a. 719a. 915a. 975a. 1182a. 1384a. 1432a. 1555a. 1749b. 2207b. 2351b. 2616b. 2732b. 2898b. 3080b; Beobachtungen über Styra^x 945a.

N.

- Naccari u. Pagliani, Ueber die Maximaltension der Dämpfe einiger Flüssigkeiten und über deren Ausdehnung durch Wärme 523a.
- Nachbauer, K., Untersuchung der Embryonen v. ungekeimtem Roggen, speciell auf ihren Gehalt an Diastase 2636b.
- Nasini, R., Studien üb. das optische Drehungsvermögen 531a; Ueb. die Atomrefraktion d. Schwefels 2878b.
- Natterer, K., Monochloraldehyd 2245b.
- Naudin, L., Ueb. das ätherische Oel der Angelica 254a; Darstellung von Cymol 936a; Einwirk. v. Zinkstaub auf Terpendichlorid 936a.
- Naylor, W. H. A., Ungefähre Analyse der Frucht von Omphalocarpum Procera 377a.
- Nencki, M., Bemerkungen zu zwei chemischen Publikationen 1200a; Verbindungen ein- u. zweibasischer Fettsäuren mit Phenolen 1578b; Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine 1593a; Zur Geschichte d. basischen Fäulnisprodukte 2749b.
- , u. Sieber, N., Ueb. d. Zersetzung des Traubenzuckers und der Harnsäure durch Alkalien bei der Brüttemperatur 85a; Ueb. zwei Derivate des Sulfoharnstoffs 357b; Ueber das Urorosein, einen neuen Harnfarbstoff 3087b; Untersuchungen über die physiologische Oxydation 2747b; Ueber das Vorkommen von Milchsäure im Harn bei Krankheiten und die Oxydation in den Geweben der Leukämischen 2749b.

- Nesbit, A. A., Nachweisung v. Chlorkalk in Wasser 2931*b*.
 Nessler, J., u. Barth, M., Beiträge zur Weinanalyse 959*a*. 1218*a*.
 Neumeister, R., Bromdichloressigsäure u. Chlordibromessigsäure 602*a*.
 —, s. a. Jacobsen, O.
 Nevile, R. H. C., u. Winther, A., Ueb. Orcin und einige andere Dioxytoluole 2976*b*.
 Nichols, E. L., Bemerkungen über den elektrischen Leitungswiderstand und die Ausdehnung glühenden Platins 524*a*.
 Nicol, W. W. J., Einwirk. der Hitze auf Thioformanilid 211*a*; Ueb. den Ausdehnungscoefficient v. Natriumsulfatlösungen 1931*b*.
 Niederhäusern, H. v., Ueber die Entstehungsverhältnisse einiger aromatischer Aether 1119*a*.
 Niederstadt, Argentinisches Fleischextrakt 2396*b*.
 Nietzki, R., Ueber Naphtylschwefelsäure 305*a*.
 Nilson, L. F., Untersuchungen über Thorit und über das Aequivalent des Thoriums 2519*b*; Ueber metallisches Thorium 2537*b*; Ueber Thoriummetall und das Aequivalent d. Thoriums 2906*b*; Untersuchungen über den Thorit v. Arendal 2906*b*.
 Nölting, E., Rosanilinderivate 1453*a*; Dissociation d. Trichlormethylsulfochlorids 1454*a*.
 —, u. Bourcart, R., Einwirkung der Schwefelsäure auf Protocatechusäure 1454*a*.
 —, u. Salis, E. von, Ueber Nitroderivate der Kresole 1858*b*.
 Noyes, W. A., s. a. Remsen, J.
- O.
- Obach, E., Ueb. Schwefelkohlenstoff, insbesondere dessen Verhalten zu Kaliumpermanganat 3085*b*.
 Oechsner de Conineck, Ueber die Bildung der Chinolinbasen bei der Destillation von Cinchonin mit Kali 948*a*; Ueber das vom Cinchonin stammende Chinolin 948*a*; Ueb. die aus Brucin stammenden Pyridinbasen 2378*b*.
 Oechsner de Conineck, s. a. Marcus.
 Oehler, H., s. a. Claus, A.
 Oehmichen, P., s. a. Möhlau, R.
 Oekonomides, S., s. a. Baeyer, A.
 Ogier, J., Thermische Untersuchungen über die Oxychlorüre des Schwefels 720*a*; Ueber die Dampfdichte des Pyroschwefelsäurechlorids 726*a*; Ueb. ein Schwefeloxychlorür 921*a*.
 —, s. a. Berthelot.
 Oglobin, W., s. a. Markownikoff, W.
 Oliveri, V., Ueb. Dixylol und seine Oxydationsprodukte 1577*a*; Ueber Paraxylol 1577*a*.
 —, s. a. Paternó, E.
 Olivier, L., s. a. Etard, A.
 O'Neill, E. C., s. a. Stillmann, J. M.
 Oppenheim, H., Untersuchung über den Einfluss der Muskelarbeit auf Zucker- und Harnstoffausscheidung bei Diabetes mellitus 384*a*.
 Orłowsky, A., Entdeckung v. Kupferoxydul neben Kupferoxyd 1214*a*; Entdeckung von Cadmium neben Kupfer 1215*a*.
 Orth, A., Ueb. mechanische u. chemische Bodenanalyse 3025*b*.
 —, H., Benzyl-*m*-Kresyläther 1129*a*; Nitro-*m*-Kresole 1130*a*; Dinitrobenzylalkohol 1136*a*.
 Osmond, F., s. a. Witz, G.
 Ostermayer, E., Ueb. den Mangan-gehalt der Weine 542*a*.
 —, H., s. a. Friedländer, P.
 Ostwald, W., Chemische Affinitätsbestimmungen 76*a*; Calorimetrische Studien 349*a*; Anfertigung v. Büretten 2275*b*.
 Ott, A., Ueber den Einfluss des kohlensauren Natrons und Kalks auf den Eiweissumsatz im Thierkörper 257*a*.

- Otto, J., Ueber das Oxyhämoglobin des Schweines 2922*b*.
 —, s. a. Huofner, G.
 —, J. G., Die Darstellung d. Traubenzuckers und seine Titirung mit Knapp'scher Flüssigkeit 2943*a*.
 —, R., Synthese der sogenannten Alkyldisulfoxyde 121*a*.
 d'Ottreppe de Bouvette, Ueb. die Einwirkung von Chlor auf tertiären Butylalkohol 946*a*.
- P.**
- Paal, C., Ueb. die Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub 1818*b*.
 Pabst, A., Ueber Indophenol und Violet solide des Hrn. A. Köchlin 2910*b*.
 Palm, R., Eine Methode, das Pikrotoxin aus seiner Lösung als unlösliches Salz auszuscheiden 2758*b*.
 Palmer, Ch., Oxydation von *m*-Toluolsulfamid 1757*b*; Ueb. die Sulfosulfonsäuren 2911*b*.
 Palmieri, G., Reduktion der Silbersalze durch Glycerin 2276*b*.
 Panebianco, R., s. a. Mauro, F.
 Pank, C. L., s. a. Michaelis, A.
 Papasogli, G., s. a. Bartoli, A.
 Parmentier, A., Einwirkung von Kaliumbimolybdat auf einige Oxyde. Entstehung von Korund und Eisenglanz 2232*b*.
 —, F., Ueber Kiesel-molybdänsäure 725*a*; Ueb. ein Hydrat der Molybdänsäure 3084*b*.
 Parsons, H. B., Analyse v. *Ustilago Maidis* 1578*a*; Aconitsäure in den Krusten der Sorghumzuckerpfannen 1763*b*; Untersuchung der Wurzel von *Berberis aquifolium* var. *repens* 2745*b*.
 Paschkis, H., Ueber den Nachweis des Quecksilbers in thierischen Substanzen 2626*b*.
 Pastrovich, P., Notiz über künstlich gefärbte Rothweine 808*a*.
- Paternó, E., Untersuchungen über Usninsäure und andere aus Flechten gewonnene Substanzen 2240*b*.
 —, u. Oliveri, V., Untersuchungen über Fluorbenzoesäuren, Fluoranisäure und Fluortoluylsäure 1197*a*.
 —, u. Spica, E., Untersuchungen üb. Entstehung der Ptomaine 1199*a*.
 Pattinson, J., Bestimmung des Arsens im Kupfer 1349*a*.
 Paul, B. H., u. Cownley, A. J., Ein eigenthümliches Alkaloid aus der Rinde der *Cinchona cuprea* 379*a*.
 Pauleau, s. a. Varenne, E.
 Pavel, O., Ueber Nitrososulfide und Nitrosocyanide 2600*b*.
 Pawlewski, Br., Ueb. die kritischen Temperaturen flüssiger Körper 460*a*; Ueb. die kritischen Temperaturen der zusammengesetzten Ester 2460*b*; Ueb. die Beständigkeit d. Trimethylcarbinols 3034*b*.
 Pebal, L., Ueb. die Anwendung von Elektromagneten zur Scheidung von Mineralien 1350*a*.
 Pechmann, H. v., Ueb. Condensationsprodukte zweibasischer Fettsäuren 881*a*.
 Peckolt, Th., *Jacaranda procera* 1578*a*.
 Pekarharing, C. H., Weiteres über Peptone 531*a*.
 Pellizzari, G., s. a. Tommasi, D.
 Pemberton, H., Eine neue Methode der Bestimmung der Phosphorsäure 2635*b*.
 Penzoldt, F., und Fleischer, R., Experimentelle Beiträge zur Pathologie des Stoffwechsels 1344*a*.
 Perkin, A. G., s. a. Hummel, J. J.
 —, W. H., Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure 1072*a*; Ueber Circular-Polarisation durch chemische Körper unter dem Einfluss der Magneten 1363*a*; Einige Beobachtungen über die leuchtende unvollkommene Verbrennung des Aethers und anderer organischen

- Substanzen 2155*b*; Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure 2362*b*.
- Perkin, W. H. jun., Condensationsprodukte des Oenanthols 2802*b*.
- Pernolet, Diffusion v. Kohle 1077*a*.
- Perrey, A., Ueb. den Ursprung der Zucker in den Pflanzen 1347*a*.
- Pesci, L., Untersuchungen über das Atropin 529*a*; Wirkung des nasirenden Wasserstoffs auf Apotropin 530*a*; Ueber Daturin 1198*a*.
- Peter, Ueber Oxalsäure 1444*a*.
- Petraczek, J., Ueber die Aldoxime 2783*b*.
- Pettersson, O., Luftthermometer 958*a*; Ueber die Volumina der Alaune 1739*b*.
- Pettigrow, J., s. a. Mills, E.
- Pfaundler, L., Explosion einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Glasröhre 2360*b*; Explosion eines Sauerstoffgasometers aus Zinkblech 2360*b*.
- Pfeiffer, T., u. Tollens, B., Ueber die Verbindungen v. Kohlehydraten mit Alkalien 374*a*.
- Pflüger, E., Zur Erklärung gegen Prof. Carl v. Voit 382*a*; Antwort auf Erklärung von S. Wolffberg 385*a*.
- Pfordten, O. Freih. v. d., Zur Reduktion der Molybdänverbindungen 1925*b*; Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure 1929*b*; Notiz zur Reduktion der Wolframverbindungen 2975*b*.
- Philipp, J., Ueber Wolframbronzen 499*a*.
- Phipson, T. L., Weitere Notizen über Actinium und das Aequivalent des Zinks 526*a*.
- Piccini, A., Oxydation der Titansäure 2221*b*.
- Pickering, S. U., Ueber die Veränderlichkeit der Lösungen unterschwefligsaurer Salze 80*a*; Aluminiumsulfate 1189*a*.
- Pictet, A., Untersuchungen über die Aether der Rechtsweinsäure 2242; Untersuchungen üb. d. Lutidin 2377*b*.
- Piest, K., s. a. Tiemann, F.
- Pillitz, W., Studien über das Silberoxydul 243*a*. 2901*b*.
- Pinner, A., Die Condensation des Acetons 576*a*. 586*a*.
- Piutti, A., Harnstoffderivate der Phtalsäure 2739*b*.
- Plagemann, A., Ueber die Einwirkung von Aminen auf das Dichlor-naphtochinon 484*a*.
- Plöchl, J., Zur Constitution der Halogenzimmtsäuren 1945*b*.
- Plosz, Ueber einen neuen, krystallisierten, farbigen Bestandtheil des Harns 2626*b*.
- Podwyssotzki, V., Ueber die wirksamen Bestandtheile des Podophyllins 377*a*.
- Pöhl, Bestimmung des Mutterkorns im Mehl und Brod 543*a*.
- Pojatzki u. Co., s. a. Schwarz, H.
- Ponomareff, J., Ueber Cyan- und Cyanursäureäther 513*a*.
- Post, J., Ueber das sogenannte Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten 2928*b*.
- Potilitzin, A., Ueber den Einfluss der Masse bei der gegenseitigen Ersetzung der Halogene 918*a*; Zusammensetzung des die Naphta begleitenden u. aus Schlammvulkanen ausströmenden Wassers 3099*b*.
- Pott, R., und Preyer, W., Veränderungen des Hühnereies während der Bebrütung 2335*b*.
- Precht, H., und Wittgen, B., Löslichkeit von Salzgemischen der Salze der Alkalien u. alkal. Erden b. verschiedener Temperatur 1666*b*.
- Preyer, W., s. a. Pott, R.
- Příbram, R., u. Handl, A., Ueber die spezifische Zähigkeit d. Flüssigkeiten u. ihre Beziehung zur chem. Constitution 240*a*.
- Prinz, O., Zur Kenntniss der Opian-säure 81*a*.

Pröpper, M., Einwirkung von rother Salpetersäure auf Acetessigäther u. Monochloracetessigäther 1154a.

Prud'homme, M., u. Binder, F., Ueber Chromsäure und ihre Salze 925a.

R.

Radulowitsch, W., Bedingungen d. Bildung v. Wasserstoffsuperoxyd bei der Oxydation der Terpene 1461a.

Radziszewski, B., Ueber die Constitution des Lophins u. verwandter Verbindungen 1493a; Ueber Glyoxalin und seine Homologe 2706b.

—, u. Wispek, P., Ueber einige Derivate der drei isomeren Xyole 1743b.

Raimondl, C., s. a. Bertoni, G.

Rammelsberg, C., Kaliumdithalliumchlorid 2228b; Phosphate des Thalliums und Lithiums 2228b.

Raoult, F. M., Einwirkung von Ammoniak auf Ammoniumnitrat 1339a; Gesetzmässigkeit des Gefrierpunkts wässriger Lösungen von organischen Substanzen 1749b; Gefrierpunkt v. Benzollösungen verschiedener Substanzen 2356b.

Rasinsky, F., Ueber die Condensationsprodukte aus Phenolen und Essigsäure 2907b.

Reboul, E., Einwirkung v. Triäthylamin auf das symmetrische Trichlorhydrin und auf die beiden isomeren Dichlorhydrine 3089b.

Reese, A., s. a. Michaelis, A.

Regnard, P., s. a. Bert, P.

Reichardt, E., Chemische Untersuchung von Torfmoor 262a.

Reingruber, F., s. a. Emmert, E.

Reinherz, H., s. a. Birnbaum, K.

Reinitzer, B., Verhalten d. Acetate v. Chrom, Eisen u. Aluminium 1465a.

—, F., Analyse eines vegetabilischen Fettes 1464a.

Reinke, J., Die reducirenden Eigenschaften lebender Zellen 107a; Beitrag zur Kenntniss der leicht oxy-

dirbaren Verbindungen im Pflanzenkörper 1203a.

Reise, A., s. a. Michaelis, A.

Rémont, A., Erkennung und Bestimmung von Seide, Wolle, Leinen und Baumwolle in Geweben 88a; Eine Methode zur schnellen Bestimmung der Salicylsäure in Getränken 2944b.

Remsen, I., Ueber die Umwandlung des Ozons in Sauerstoff durch Hitze 1755b.

— J., und Kuhara, M., Verhalten des Nitro-*m*-cymols gegen Oxydationsmittel 950a.

—, und Noyes, W. A., Ueber die Oxydation v. Substitutionsprodukten aromat. Kohlenwasserstoffe 2910b.

Renard, A., Destillationsprodukte des Colophoniums 1086a. 2257b. 2368b.

—, und Girardin, Bestimmung des Klebers im Mehl 396a.

Rennie, E., Notiz über die Einwirkung von Aethylchlorcarbonat auf Benzol in Gegenwart v. Aluminiumchlorid 363a; Ueber Benzylphenol u. Derivate desselben 363a. 1581a.

Reyer, E., Hartbronze der alten Völker 1339a.

Reynolds, J. E., Apparat zur Verflüssigung des Ammoniaks 2276b.

Rhoussopoulos, O., Ueber Darst. von Aethylendiamin 1449a; Ueber einige Chinolinderivate 2006b.

Riban, J., Ueber die Zersetzung der Ameisensäuren Salze bei Gegenwart von Wasser 77a, 246a; Ueber die Zersetzung einiger essigsauren Metallsalze bei Gegenwart von Wasser; Erzeugung mancher Mineralien in Krystallen 246a.

Ricciardi, L., Ueber die Aetnaasche vom 23. Juni 1882 (?) 1193a; Zusammensetzung der Banane in verschiedenen Zuständen d. Reife 2369b.

Richardson, Cl., Abscheidung und direkte Bestimmung von Kali und Natron in Pflanzenaschen u. s. w. 966a; Ueber die Bestimmung von

- sogenannter zurückgegangener Phosphorsäure 2929*b*.
- Richter, M., Titrimetrische Bestimmung der Chromsäure in zweifach chromsauren Alkalien 88*a*; Alkalität des einfach chroms. Kalis 1216*a*; Neue titrimetrische Bestimmung des zweifach chromsauren Kalis u. Verwendung desselben als Titersubstanz für Alkalien 1217*a*; Ueber d. Einwirkung d. doppelchromsauren Kalis auf Jodkalium 2757*b*.
- , u. Richter, P., Die Quecksilberoxydulchromate 1489*a*.
- Ritthausen, H., Ueb. die Zusammensetzung des krystallisierten Eiweiss aus Kürbissamen 953*a*; Zusammensetzung der Eiweisskörper aus Hanfsamen u. Ricinussamen 953*a*; Verhalten des Bleichromats bei Verbrennungen 964*a*.
- Rizza, R., Ueber das Verhalten von Chloral zu Zinkmethyl 358*a*; Ueb. die Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloral 943*a*.
- Robbs, E. E., s. a. Muir, M. M. P.
- Robinson, F. C., s. a. Mabery, C. C.
- , H. H., s. a. Japp, F. R.
- , T., s. a. Hargreaves, J.
- Rodwell, E. F., Ueber die Ausdehnungscoefficienten von Bleijodid und einer Verbindung von Blei- und Silberjodid 524*a*; Ueber die Coefficienten der Contraction u. Expansion dch. Wärme für Jodsilber, Kupferjodür und für Mischungen dieser Jodide 1182*a*.
- Rödiger, W., Unters. des Schmalzes und Talges 543*a*.
- Roemer, H., Ueber Anthracylamin 223*a*; Ueb. ein neues Nitroanthrachinon u. Amidoanthrachinon, sowie eine neue Darstellungsweise d. Erythrooxyanthrachinons 1786*b*.
- , u. Schwarzer, M., Ueb. Desoxyisoanthraflavinsäure 1040*a*; Ueber Tetranitroisoanthraflavins. 1045*a*.
- Rösler, L., Methoden der Weinuntersuchung 1093*a*.
- Romanese, s. a. Belloti, M.
- Romburgh, P. van, Ueb. β -Chlorallylchlorür ($\text{CHCl}:\text{CH}.\text{CH}_2\text{Cl}$) und einige Derivate desselben 244*a*; Ueb. β -Chlorpropylidenchlorid 929*a*.
- Roscoe, H. E., Ueber einige im Samarskit vorkommende Erdmetalle 1274*a*; Ueber das Aequivalent des Kohlenstoffs, durch Verbrennen von Diamant bestimmt 1435*a*.
- , und Schuster, A., Ueber das Spectrum des Terbiums 1280*a*.
- Rosenfeld, M., Vorlesungsversuche 160*a*.
- Rosenstiehl, A., u. Gerber, M., Homologe und isomere Rosaniline 1453*a*; Bedingungen der Rosanilinbildung 2367*b*.
- Roser, W., Zur Kenntniss der Terebinsäure 293*a*; Ueber Pyrocinchonsäure und ihre Bildung aus Terpeninöl 1318*a*; Ueber die Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls 1322*a*; Zur Kenntniss der Xeronsäure und Pyrocinchonsäure 2012*b*; Notizen (Pyrocinchonsäureanhydrid u. Hydromuconsäureanhydrid. Ueb. einige Isomeriefälle. Zur Const. des Benzols) 2347*b*.
- Ross, W. A., Ueber die Ursache der blauen Färbung von Saphir, Lazulith und Lapis Lazuli, der grünen von Smaragd und der purpurnen des Amethyst 2635*b*; Pyrological Notes 3096*b*.
- Roth, C. F., Ueber Glycoline und Glycoleine 1149*a*.
- Rotondi, E., Ueber einige Phosphate 1441*a*.
- Rousseau, G., Ueber einen aus β -Naphtol dargestellten zweiatomigen Alkohol 732*a*; Einw. des Chloroforms auf β -Naphtol 2251*b*; Die Aether des Glycols $\text{C}_{72}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 2364*b*.
- Rubner, M., Ueb. den Stoffverbrauch im hungernden Pflanzenfresser 257*a*.

- Rudolph, C., s. a. Fischer, O.
Rügheimer, L., Künstliches Piperin 1890a; Ueber die Diphenylfumar- und Diphenylmaleinsäure 1625a.
Runeberg, J. W., Zur Frage der Filtration von Eiweißlösungen dch. thierische Membranen 2627b.
Russell, W. G., u. Lapraik, W., Eine spektroskopische Studie des Chlorophylls 2746b.
- S.
- SaARBACH, L., Ueber die Wirkung des Azobenzols auf den Thierkörper, sowie über einige Veränderungen des Blutfarbstoffs 383a; Ueber das Methämoglobin 2752b.
SABATIER, P., Ueber Siliciumsulfide 2900b.
SACC, Unters. verschiedener Produkte aus Uruguay 142a.
SAINT-CLAIRE DEVILLE, H., und DEBRAY, H., Ueb. einige explosive Verbindungen von Zink mit den Metallen der Platingruppe 1751b.
SAKURAI, J., Organometalle mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen 2737b.
SALIS, E. von, s. a. Nölting, E.
SALKOWSKI, E., Ueber Ausscheidung der Alkalisalze und des Harnstoffs 1348a; Notiz zur chem. Kenntniss der acuten gelben Leberatrophie 1348a; Ueber die Aldehydreaktion mit ammoniakalischer Silberlösung 1738b.
SALOMON, F., Zur Kenntniss der Elementarzusammensetzung der Reisstärke und der quantitativen Bestimmung derselben 3100b.
SALZER, Th., Ueber Unterphosphorsäure 524a.
SANGER, C. R., s. a. Hill, H. B.
SAPPER, E., Einwirkung d. Halogenwasserstoffe auf zusammengesetzte Aether 934a.
SARAUW, A., Einwirkung v. Phosgen auf Diazoamidkörper 42a.
SCHAARE, H., s. a. Claus, A.
SCHACHERL, G., Dampfdichte d. Unterchlorsäure 2226b.
SCHACHT, C., Verhalten der Benzoösäuresorten des Handels zu Permanganat 262a.
SCHAEPPi, H., Bestimmung kleiner Mengen Arsen im Schwefel 395a.
SCHAEER, E., Benzoösäure 2274b; Ueb. Oleum Foliorum Cinnamomi Zeylanici 2624b.
SCHALFOJEW, M., Ueb. die specifischen Volumina der Elemente in flüssigen und festen Körpern 2209b.
SCHEFFER, J. D. R., Untersuchungen über die Diffusion einiger organischen und anorganischen Verbindungen 738a.
SCHEPPER, H. Issel de, u. Geitel, A., Beiträge zur Untersuchung der Fette 2933b.
SCHERTEL, A., Das Volumgewicht des Schwefelsäuremonohydrats 2734b.
SCHIEHILONE, S., Ueber das Orcendiazoorthotolidin 2236b.
SCHIFF, H., Ueber Amidosäuren mit bivalenten Alkoholradikalen u. über Aldehydsulfite d. Amine u. Amidosäuren 244a; Ueber Acroleinharnstoff 1393a; Methylarbutin 1841b; Ueber Protocatechugersäure und über Anhydride aromatischer Oxy-carbonsäuren 2538b.
—, M., Ueber die Labung des Magens 2751b.
—, R., Ueber das aus Bromcamphor durch Chlorzink entstehende Phenol 530a; Beziehungen der Molekularvolumina z. Atomverkettung 1270a; Ueb. die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte 2965b.
SCHLICKUM, O., Untersuchung des Perubalsams 2392b.
SCHLÖSING, Th., Absorption flüchtiger Stoffe mit Hilfe höherer Temperatur 1443a.
SCHMALZIGANG, H., s. a. Graebe, C.

- Schmid, W., Ueber eine neue Bildungsweise des Resocyanins 364a.
- Schmidt, C., u. Hiepe, C., Methode zur Bestimmung der fixen organischen Säuren im Wein nebst einer genauen, auf einer neuen Grundlage beruhenden Methode zur Bestimmung der freien Weinsäure 2941b.
- Schmidt-Mülheim, Untersuchungen über fadenziehende Milch 2631b; Findet in der Milch eine Caseinbildung auf Kosten des Albumins statt? 2751b; Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper der Kuhmilch 2751b.
- Schmiedeberg, O., Ueber Spaltungen und Synthesen im Thierkörper 255a. 256a.
- Schmitt, R., Apparat zum Aufsaugen und Messen von Gasen, speciell von Stickstoff bei dessen directer Bestimmung 89a.
- , u. Andresen, M., Trichlorechinonchlorimid und seine Umsetzungen 82a.
- Schneebeli, M. H., Das Luftthermometer für die Messung hoher Temperaturen zum Gebrauche in der Praxis eingerichtet 2925b.
- Schneider, C., Officinelle Benzoesäure 2274b.
- Schoch, R., s. a. Lunge, G.
- Schorlemmer, s. a. Dale.
- Schotten, C., Beitrag zur Kenntniss des Piperidins 421a; Zur Kenntniss des Coniins 1947b; Ueber das Verhalten des Tyrosins und der aromatischen Oxyssäuren im Organismus 2920b.
- Schreder, J., s. a. Barth, L.
- Schreiner, L., s. a. Damm, G.
- Schröder, H., Fernere Untersuchungen üb. die Abhängigkeit der Molekularrefraktion flüssiger Verbindungen von ihrer chemischen Constitution 994a.
- , J., s. a. Connelley, C.
- Schröder, M., Thallium als Indikator bei der Zinktitrimethode 262a.
- , W. v., Bildungsstätte des Harnstoffs 2388b.
- Schrötter, H., s. a. Gerichten, E. v.
- Schubert, St., Ueber Diisobutylhydrochinon 2621b.
- Schüler, G., Ueber Dioxanthracen aus der α -Anthrachinondisulfosäure 1807b.
- Schützenberger, Eine chemische Anomalie 958a.
- , P., u. Colson, A., Ueb. Silicium 2231b.
- Schuller, A., Ueb. die Bildung von Wasserstoffsperoxyd während der Verbrennung 719a; Erwiderung in Angelegenheit der Bildungswärme des Wassers 719a.
- Schulte, C., Ueb. Phenylarsensulfide 1955b.
- , s. a. Michaelis, A.
- Schulten, A. de, Künstliche Darstellung von Analcim 1754b; Künstliche Herstellung eines wasserhaltigen Silicats 1755b.
- Schultz, G., Ueber die molekulare Umlagerung einiger Hydrazoverbindungen 1539a.
- Schulz, H., Ueber die Einwirkung von Säurechloriden u. Bromiden auf Chinone 652a; Zur Theorie der Arsenwirkungen 1388a; Schwefelarsen in wässriger Lösung 2219b; Zerlegung der Chloride durch Kohlensäure 2385b; Ein neuer Hilfsapparat zur Spectralanalyse 2754b.
- Schulze, A., Ausdehnung der Titrirflüssigkeiten durch Wärme 1212a.
- , B., s. a. Weiske, H.
- , K. E., Phoron aus Glycerin 64a.
- , E., Ueber die Bestimmung des aus Amidon abspaltbaren Ammoniaks in Pflanzenextracten 538a; Vorkommen von Hypoxanthin im Kartoffelsaft 2383b; Abscheidung des Asparagins aus Flüssigkeiten 2855b.
- , s. a. Wallach, O.

- Schulze, E., u. Barbieri, J., Zur Kenntniss der Cholesterine 953a; Ueb. das Vorkommen von Allantoin u. Asparagin in jungen Baumblättern 955a.
- , u. Engster, E., Beiträge zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kartoffeln 1090a.
- Schuster, A., s. a. Roscoe, H. E.
- Schwanert, H., Vorkommen grosser Krystalle von Ammon-Magnesiumphosphat in einem etwa 100 Jahre alten Harn 37a.
- Schwarz, H., Ueber neue Körper aus dem Steinkohlentheer, α -, β -, γ -Isomeren des Pyrocressols 2201b; Vorlesungsexperimente mit Zinkstaub und Schwefel 2505b.
- Schwarzer, M., s. a. Roemer, H.
- Schwebel, P., Ueber das optische Drehungsvermögen einiger Salze des Nicotins 2850b.
- Seichilone, S., Ueber die Thymolmilchsäuren 1087a; Ueber Oxyazobenzol und einige seiner Derivate 1196a.
- Seamon, W. H., Untersuchungen von Gold-, Silber- u. s. w. Legirungen, welche in Begleitung von gediegenem Platin in Columbia, Südamerika gefunden worden sind 3096b.
- Sear, Fr., Ueber die Bestimmung von neutralem Fett, Palmitinsäure und Oelsäure im Palmöl 395a.
- Seegen, J., Pepton als Material für Zuckerbildung in der Leber 2750b.
- Selezniew, W., Ueb. die Einwirkung von Schwefel auf Glas 1191a.
- Selmi, Diastatisches Ferment in Eieralbumin 386a; Ueber die pathologischen Basen 533a.
- Senderens, s. a. Filhol, E.
- Senhofer, C., Ueber Naphtalinsulfosäure 1080a.
- Sestini, F., u. Danesi, L., Ueber die Derivate der Photosantonsäure 1200a.
- Sestini, F., u. Funaro, A., Einw. d. Wasserstoffs auf Sulfoeyanwasserstoff 2223b.
- Setterberg, O., Ueber die Darstellung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen und über die Gewinnung der Metalle selbst 526a.
- Seubert, K., u. Link, G., Analysen einiger Pfahlbau-Nephrite 219a.
- Sexton, A. H., Bestimmung des Arsens in Kupfer 2273b.
- Shimer, P. W., s. a. Drown, T. M.
- Sieber, N., s. a. Nencki, M.
- Silber, P. P., s. a. Ciamician, G. L.
- Silvestri, O., Vorkommen von krystallisirtem Paraffin in Hohlräumen einer Basaltlava 926a; Ueb. die chemische Zusammensetzung von Flüssigkeitseinschlüssen 927a.
- Simand, F., Zur Gerbstoffbestimmung nach Löwenthal 1773b; Zur Gerbstoffbestimmung 2942b. 2943b.
- Simon, S. E., Ueb. eine neue Darstellungsweise von Alizarinorange 692a.
- Singer, M., Beiträge zur näheren Kenntniss der Holzsubstanz 2272b.
- Skalweit, J., Einwirkung von Aether und Alkohol auf Taback 957a; Extractbestimmungen in Kaffee 2938b.
- Skraup, Z. d. H., Ueber Chinolinderivate 893a; Berichtigung 1507a; Synthetische Versuche in der Chinolinreihe 2255b.
- , u. Vortmann, G., Derivate des Dipyridyls 2378b.
- Smith, W., Ueber Sulfosäuren des Isodinaphtyls 365a.
- Smith, J. L., Ueber die Bestimmung des Phosphors im Eisen 1463a; Darstellung von Diäthylnaphtylamin 1579a; Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Diäthylnaphtylamin bei hoher Temperatur 1579a; Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Diäthylnaphtylamin 1580a.
- , W., und Takamatsu, T., Ueber Phenylaphtalin 365a; Pentathionsäure 1440a.

- Söllscher, C., Ueber einige Homologe des Desoxybenzols u. Benzophenons 1680*b*.
- Sokoloff, N. W., Ein neuer Apparat für Gasanalyse 1167*a*.
- Soldaini, A., Einige Untersuchungen über die Destillation der Cadaveralkaloide 542*a*.
- Solthien, Abscheidung des Silbers aus Legirungen 1091*a*.
- Soxhlet, Die Anwendung der aräometrischen Fettbestimmung auf Margermilch 392*a*.
- Speck, Untersuchungen über die Beziehungen der geistigen Thätigkeit zum Stoffwechsel 1210*a*.
- Spica, G., Ueber ein Polymeres des Toluchinons 2239*b*; s. a. Paternó, E. und Canzoneri, F.
- , P., Angebliches Reagens zur Unterscheidung von Ptomainen und Pflanzenalkaloiden 263*a*.
- Spiegel, A., Ueber die Vulpinsäure 1546*a*; Ueber die Euxanthinsäure 1964*b*.
- Spitzer, F. V., s. a. Kachler, J.
- Spring, W., Bildung von Legirungen durch Druck 595*a*; Ueber die Ausdehnung der Alaune 1254*a*; Ueber die Ausdehnung isomorpher Salze 1940*b*; Nichtexistenz der Pentathionsäure 2618.
- , und Legros, E., Ueber Aetherunterschwefligsäuren 946*a*; Ueber Aetherunterschwefligsäuren und über einige organische Bisulfide 1938*b*.
- , und Winssinger, C., Einwirkung von Chlor auf Sulfoverbindungen und organische Oxyulfide 445*a*.
- Spruck, L., s. a. Claus, A.
- Stadelmann, G., Ueber Gallenfarbstoffbildung 2387*b*.
- Staedel, W., Beziehungen zwischen Siedepunkten und specifischen Volumen 2559*b*; Zur Geschichte der Metanitrile 2864*b*.
- Stammer, K., Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds 394*a*.
- Stauffner, B., s. a. Krafft, F.
- Stebbins, J. H., Zur Kenntniss der α -Thymolsulfosäure und einiger Salze derselben (I) 1764*b*; Neue Salze und Eigenschaften der α -Thymolsulfosäure (II) 1764*b*; Verbindungen von Diazokörpern mit α -Thymolsulfosäure 1764*b*.
- Steiger, E., s. a. Treadwell, F. P.
- Steiner, A., Quantitative Umsetzung der Persulfocyanosäure mit Cyankalium 1603*b*; Die Zersetzungsprodukte des Nitroacetessigäthers 1604*b*; Wirkung des Chlors auf Amide 1606*b*.
- Steinmann, A., Ueber ein basisches Kupfersulfat 1411*a*.
- Stempnewsky, N., Ueber die isomeren Körper der Formel $C_4H_{10}SO_4$ 947*a*.
- Stephan, R., s. a. Tiemann, F.
- Stendemann, H., s. a. Gabriel, S.
- Stillmann, J. M., u. O'Neill, E. C., Ueber das Vorkommen einer neuen Fettsäure in der Nuss des California Bay-tree 2919*b*.
- Stoddard, J. T., Zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum 2555*b*.
- Stohmann, F., Ueber die quantitative Bestimmung v. Säuren in pflanzlichen u. thierischen Fetten 89*a*.
- Strasser, H., und Schultz, G., Ueber eine neue Bildungsweise des Diphenylins und ein neues Isomeres desselben 364*a*.
- Straube, s. a. Munk.
- Streatfeild, F., s. a. Japp, F.
- Strecker, K., Ueber die specifische Wärme der gasförmigen, zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom und Jod unter sich und mit Wasserstoff 2352*b*.
- , O., Beiträge zur Kenntniss der isomeren Säuren: Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure 1639*b*.
- Strype, W., s. a. Weldon, W.
- Stünkel, C., Wetzke, T., u. Wagner, P., Zur Bestimmung der

- Phosphorsäure nach der Molybdänmethode 2755*b*.
- Stutzer, Ueber das Vorkommen von Nuclein in den Schimmelpilzen und in der Hefe 2630*b*.
- , A., Fassbender, G., und Klingenberg, H., Die Bestandtheile der wichtigsten Nahrungsmittel für Kranke u. Kinder u. zur Ernährung empfohlenen Geheimmittel 1592*a*.
- O'Sullivan, C., Ueb. α - u. β -Amylan, Bestandtheile gewisser Cerealien 735*a*.
- Sutton, H., Neue elektr. Batterie 394*a*.
- Swarts, T., Ueber bromhaltige Campherderivate 1621*b*; Zur Geschichte der Isomerie der Bibromcampher 1622*b*. 2135*b*.
- Sztankovský, s. a. Kratschmer.
- T.**
- Takamastu, T., s. a. Smith, W.
- Tappeiner, W., Ueber Celluloseverdauung 999*a*; Vergleichende Untersuchungen der Darmgase 2267*b*.
- Taylor, J., Sulfo-carbonate des Magnesiums und Natriums 1186*a*.
- Than, C. v., Ueber die Bestimmung des Leuchtgases 2790*b*.
- Thate, A., Verhalten der Orthonitro-oxyphenyllessigsäure gegen Reduktionsmittel 1453*a*.
- Thenard, P., Ueber schwarzen Phosphor 2617*b*.
- Thomsen, J., Brechungsvermögen u. Verbrennungswärme 66*a*; Benzol, Dipropargyl und Acetylen, Constitution des Benzols 328*a*; Methode zur Bestimmung der Bildungswärme von schwer verbrennbaren, flüchtigen, organ. Körpern 2996*b*; Die Bildungswärme des Kohlenstoff-tetrachlorids und des Perchloräthylens 3000*b*; Thermochemische Untersuchung über die Chlorverbindungen des Jods 3021*b*; Thermochemische Untersuchungen über die Chlorverbindungen des Schwefels, des Selen und des Tellurs 3023*b*.
- Thomsen, J. M., und Popplewell Bloxam, W., Ueber die Krystallisation von Doppelsalzen aus übersättigten Lösungen 2899*b*.
- , T., Das optische Drehungsvermögen der Aepfelsäure u. ihrer Salze b. verschiedenen Temperaturen 441*a*.
- Thorne, L. T., Ueber Dimethylmalonsäure und Dimethylbernsteinsäure 358*a*.
- Thorpe, T. E., Notiz über die Einwirkung der Oxychloride des Schwefels auf salpetersaures Silber 2223*b*; Ueber das Verhalten von Zink, Magnesium u. Eisen als Reduktionsmittel gegen angesäuerte Eisenoxyd-lösungen 2223*b*.
- , und Dyson, S., Ueber die Wirkung von Thiophosphorylchlorid auf Silbernitrat 2221*b*.
- Thresh, J. C., Untersuchung der warmen Mineralquelle von Buxton 1349*a*.
- Thudichum, L. W., Ueber d. Phrenosin, einen neuen stickstoffhaltigen Gehirnstoff 533*a*; Bemerkungen zu der Abhandlung: »Ueber einige neue Gehirnstoffe« von Eug. Parcus 534*a*; Würde und Würdigung. Antwort auf den Angriff des Hrn. E. Drechsel 2389*b*.
- Tichomirow, W., s. a. Lidow, A.
- Tiemann, F., Ueb. α -Anilidoisobuttersäure, ihr Amid und Nitril 2039*b*; Ueber den dreibasischen Phenylameisensäureäther 2685*b*.
- , u. Kraaz, R., Zur Constitution des Eugenols 2059*b*; Ueber einige Abkömmlinge der Homoferulasäure 2070*b*.
- , u. Ludwig, R., Ueber d. Metoxybenzaldehyd und einige seiner Derivate 2043*b*; Bemerkungen zu den isomeren Nitrometoxybenzaldehyden 3052*b*.
- , u. Piest, K., Ueb. Phenylanilidoessigsäure, ihr Amid u. Nitril 2028*b*.

- Tiemann, F., u. Stephan, R., Ueb. d. Nitrile d. α -Anilido-, α -*p*-Toluido- u. α -*o*-Toluidopropionsäure u. die diesen Nitrilen entsprechend. Amide und Säuren 2034*b*.
- , u. Will, W., Zur Constitution des Aesculetins 2072*b*.
- Tobias, G., Ueber die Bildung und Zersetzung des Formanilids und anderer formylierter Amine der aromatischen Reihe 2443*b*; Ueber das Verhalten der Alkaliphosphate zu einigen Indikatoren 2452*b*; Z. Kenntniss der Anilidbildung 2866*b*.
- Tollens, B., Ueb. Formaldehyd oder Oxymethylen 1629*b*; Ueber ammon-alkalische Silberlösung als Reagens auf Aldehyd 1635*b*; Ueber ammon-alkalische Silberlösung als Reagens auf Formaldehyd 1828*b*.
- Tommasi, D., Ueber die Beständigkeit des Kupferoxydhydrates 924*a*; Ueber die Elektrolyse des Wassers 1183*a*; Reduktion von Bromsilber durch Licht 1185*a*; Ueber Elektrolyse 1334*a*; Einwirk. d. Aluminiums auf Kupferchlorid 1753*b*; Numerische Beziehungen zwischen thermischen Daten 2355*b*; Ueber das Gesetz d. thermischen Constanten der Substitution 2732*b*; Ueber Ferrihydrate 2901*b*; Ueb. d. nascirenden Wasserstoff 2901*b*; Ueber Elektrolyse der Salzsäure 2904*b*.
- , u. Pellizzari, G., Allmähliche Veränderung des Eisenoxydhydrats 926*a*.
- Traube, J., Ueber die Einwirkung des Chloretyans auf Amidosäuren 2111*b*; Z. Kenntniss d. *m*-Uramido-benzoësäure u. d. Harnstoffdibenzoësäure 2122*b*.
- , M., Ueber Aktivierung des Sauerstoffs 222*a*. 659*a*. 2421*b*. 2434*b*; Ueber die Oxydation des Kohlenoxyds durch Palladiumwasserstoff u. Sauerstoff 2325*b*; Ueber das Verhalten von Platin oder Palladium gegen Kohlenoxyd oder Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser 2854*b*.
- Troost, L., Ueber neue Verbindungen der Salpetersäure und Essigsäure m. Ammoniak 1078*a*; Ueber die Siedetemperatur des Selens 1751*b*; Einfluss der Zusammendrückbarkeit der Elemente auf die Zusammendrückbarkeit d. Verbindungen 2212*b*; Molekulargröße d. Phosphorjodüre 2357*b*.
- Treadwell, E. P., Zur Bestimmung des Chroms 1392*a*.
- , u. Steiger, E., Ueber Nitrosoaceton und Ketin 1059*a*.
- , u. Westenberger, B., Z. Kenntniss der Nitrosoketone 2736*b*.
- Tschirikow, A., Ueber die Anwendbarkeit des Palladiums zur Absorption von Wasserstoff 742*a*.
- U.**
- Ulex, G., Ueber die Bestimmung der Verunreinigung v. Rapskuchen 742*a*; Untersuchung v. Rapskuchen 2274*b*.
- Ulm, G., s. a. Eder, J. M.
- Urbain, s. a. Fremy, E.
- Urech, F., Zur strobometrischen Bestimmung der Invertirungsgeschwindigkeit von Rohrzucker u. d. Uebergangs der Birotation v. Milchzucker zu seiner constanten Drehung 2130*b*; Ueber Massenwirkung und Zeitverbrauch bei der Inversion von Saccharose 2457*b*; Messungen der Ausscheidungsgeschwindigkeit v. Kupferoxydul dch. Invertzucker aus Fehling-scher Kupferlösung 2685*b*.
- , s. a. Hell, C.
- V.**
- Varenne, E., u. Paulcau, Ueb. d. Löslichkeit der Sulfate des Baryts und Strontians in concentr. Schwefelsäure 79*a*.
- Veley, V. H., Ueber einige höhere Oxyde des Mangans und deren Hydrate 725*a*.

Versammlung behufs Berathung der Methoden zur Bestimmung d. Phosphorsäure 388a.

Vetlesen, H. J., Ueber eine eigenthümliche reducirende Substanz im Harn bei innerem Gebrauch von Terpentin 2752b.

Vieille, Nitrirungsgrenze der Cellulose 2258b.

—, s. a. Berthelot.

Villiers, A., Ueber Tetranitroäthylbromid 1339a.

Violle, J., Ueber die Diffusion der Kohle 725a; Ueber den Siedepunkt des Zinks 1078a.

Vitali, D., Neue Methode der Aufsuchung von Chloroform in Vergiftungsfällen 541a.

Vogel, A., Untersuchung v. Spermaflecken 396a; Ueber Ameisensäure 2271b; Zur Bodenanalyse 2636b.

Vogt, G., u. Henninger, A., Ueber ein Isomeres des Orcins, das Lut-
orcin 1081a.

Vortmann, G., Zur Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod 1106a;
Z. Kenntniss d. Krbaltsulfats 1888b;
Zur Kenntniss d. Kobaltammonium-
verbindungen 1890b.

—, s. a. Skraup, Z. H.

Voswinckel, H., Ueber einige neue Abkömmlinge des Salicylaldehyds 2021b.

Vrau, G., s. a. Bleunard, A.

Vry, J. E. de, Beiträge zur Kenntniss von Thevetia nereifolia 253a; Quantitative Bestimm. d. Chinins 1091a; Bestimmung des Gesamttalkaloidgehaltes der Chinarinden 1092a.

Vulpinus, Chlorwasserstoffsäures Chinin 2274b.

W.

Waage, A., Einwirkung v. Ammoniak auf Propionaldehyd 2619b.

Waas, E., Ueber die Einwirkung v. Dichloräther auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 1128a.

Wagner, A., Zersetzung des Stickstoffoxyduls und eines Gemenges v. Stickstoffoxydul u. Stickoxyd in der Glühhitze 2756b; Ueber d. Ursachen des Chlorgehalts des aus chlorsaurem Kali bereiteten Sauerstoffgases 2930b.

—, G., Gesetzmässigkeit bei der Oxydation der Ketone 1194a.

—, P., s. a. Stünkel, C.

Walitzky, E., Ueber Terpin 1086a.

Walder, H., Beiträge zur Kenntniss des β -Dinaphtols 2166b.

Wallach, M., Kohlensäureäther des Isohydrobenzoes 1452a.

—, O., Zur Geschichte der Azofarbstoffe 22a; Zur Basenbildung aus Säureamiden 208a; Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide 2737b; Zur Nomenklatur complicirter Azoverbindungen 2812b; Ueber einen Weg zur Gewinnung neuer Azo- und Diazoverbindungen 2825b; Ueber die Ueberführung von Toluylendiamin in ein neues Amidocresol und in γ -Orcin 2831b.

—, u. Fischer, B., Zur Geschichte der Azofarbstoffe 2814b.

—, u. Schulze, E., Ueber einige vom Phenylendiamin abgeleitete Azo- u. Dis-Azoverbindungen 3020b.

Walton, E. M., Verflüssigung und Kälte, erzeugt durch gegenseitige Einwirkung fester Körper 78a.

—, G. L., Physiologische Wirkung von Methylcyanäthin 2389b.

Waltz, G., Ueber Propyl- und Isopropylbernsteinsäure 608a.

Wanklyn, J. A., s. a. Bolton, F. J.

Warden, C. J., Ein blauer Farbstoff der Thevetia nereifolia 253a; Notiz über einen Giftstoff in Thevetia nereifolia 2745b; Heberöhre zum Abheben von Aether 958a.

Warder, R. B., Ueb. Wroblewsky's Bemerkung zur Benzolformel 1411a.

Warrington, R., Bestimmung der Salpetersäure als Stickoxyd 2390b; Be-

- stimmung der Salpetersäure im Boden 2391 *b*.
- Warth, C., s. a. Kelbe, W.
- Wartha, V., Zur Abwehr 1398 *a*.
- Wassilieff, N. P., Ueber die Wirkung des Calomel auf Gährungsprocesse 535 *a*.
- Watson, G., Neue katalytische Reaktion 2235 *b*.
- Watts, Fr., Analyse von Eisen und Stahl 2275 *b*.
- Weber, A., Ueb. Chlorcalcium 2316 *b*.
- , H. C., s. a. Mabery, C. F.
- , R., Ueber Verhalten des Tellurs zu Schwefelsäureanhydrid 1336 *a*; Verhalten des Jods zu Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydraten 1336 *a*; Ueber Patinabildung 2359 *b*; Ueber salpetersaures Zinn 2617 *b*.
- , u. Heim, R., Ueber die Darstell. v. aromatischen Phosphorsäureäthern 639 *a*.
- Wegscheider, R., Derivate d. Opian-säure und Hemipinsäure 2256 *b*.
- Weidel, H., Beiträge zur Kenntniss der Tetrahydrocinchoninsäure 731 *a*.
- , u. Brix, R., Zur Kenntniss der Cinchonsäure und Pyrocinchonsäure 2381 *b*.
- Weil, u. Zeitler, Ueber die saure Reaktion des thätigen Muskels und über die Rolle der Phosphorsäure beim Muskeltetanus 2629 *b*.
- Weinberg, A., s. a. Friedländer, P.
- Weiske, H., Ueber Schwefelbestimmungen im Harn d. Herbivoren 956 *a*.
- , Kennepohl, G., u. Schulze, B., Bedeutung des Asparagins für die Ernährung 2261 *b*.
- Weith, W., s. a. Merz, V.
- Weller, A., Zur Erkennung und Bestimmung des Titans 2592 *b*; Notiz über eine höhere Oxydationsstufe des Titans 2599 *b*; Zur Bestimmung und Scheidung von Antimon und Zinn 2632 *b*.
- Werner, H., Ueb. den Stärkemehlgehalt v. Radix Belladonnae 2635 *b*.
- Wernich, A., Praktisches Desinfektionsverfahren mit Bromdampf 1210 *a*.
- Weselsky, P., u. Benedikt, R., Nitroprodukte aus der Reihe des Bronzocatechins 2255 *b*.
- West, Ueb. die Bestimmung d. Kalis im schwefelsauren Kali 260 *a*.
- Westenberger, B., s. a. Treadwell, F. P.
- Wethered, E., Ueb. die chemische Zusammensetzung des Pennant.Grits 922 *a*.
- Wetzke, T., s. a. Stänkel, C.
- Weyl, Th., Ueb. die Darstellung von metallischem Kupfer für die Elementaranalyse 1139 *a*.
- Widmann, O., Ueber eine Synthese v. Thymol aus Cuminol 166 *a*; Ueb. α -u. ϵ -Dichlornaphthaline 2160 *b*; Ueb. eine Synthese von Indol aus Cuminol 2547 *b*.
- Wiedemann, Ueber einige von den Herren J. W. Brühl und V. Zenger aufgestellte Beziehungen zwischen physikalischen Constanten chemischer Verbindungen 467 *a*.
- Wiegand, E., Zur Bestimmung der Titansäure 2927 *b*.
- , s. a. Beilstein, F.
- Whiffen, W. G., Ein neues China-alkaloid 379 *a*.
- Wilber, F. A., s. a. Austen, P. T.
- Will, W., Ueb. die aus Sulfocarbanilid durch Addition von Jodalkylen entstehenden Verbindungen 338 *a*; Beitrag zur Kenntniss der Thiuretane 1303 *a*.
- , s. a. Tiemann, F.
- , u. Bielschowski, O., Einwirkung von Jodalkylen auf Ditolythioharnstoffe 1309 *a*.
- Willgerodt, C., Ueber die Einwirk. alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen auf Paranitrochlorbenzol 1002 *a*; Ueberführung d. Acetonchloroforms in die Oxyisobuttersäure 2305 *b*; Ueb. Nebenprodukte bei der Darstellung d. Acetonchloroforms 2308 *b*.

- Williams, C. Gr., Ueber β -Lutidin 373a.
- , M. W., s. a. Cleaver, E. L.
- Wilm, Th., Ueb. die Oxydation der Platinmetalle 2225b; Zur Chemie d. Platinmetalle 2411b.
- Wilson, E., Die Molekularvolume fester Körper 523a.
- Winkler, C., Absorptionsapparat für die Elementaranalyse 2925b.
- Winssinger, C., s. a. Spring, W.
- Winther, A., s. a. Nevile, R. H. C.
- Wislicenus, J., Schätzung der Haftenergie der Halogene und des Natriums an organischen Resten 1447b.
- Witt, O. N., s. a. Köchlin, H.
- Wittenberg, M., Ueber Resocyanin 2908a.
- Wittjen, B., s. a. Precht, H.
- Wiedel, S., Zur Kenntniss des Nitrosoacetessigäthers 1050a; Ueber Nitrosobuttersäure 1057a.
- Witz, G., Ueb. Anilinschwarz 1462a.
- , u. Osmond, F., Zur Industrie des Vanadiums 2358b.
- Wolffberg, S., Erklärung 385a.
- Woodcock, R. C., Gelatiningallerte als Dialysator 957a.
- Wood, C. H., u. Barret, E. L., Notiz über eine Verbindung von Chinin und Chinidin 380a.
- Wooldridge, L., Zur Chemie d. Blutkörperchen 385a.
- Wormley, Th. G., Quantitative Bestimmung von Harnstoff durch alkalische Hypochlorite und Hypobromite 387a.
- Wortmann, J., Untersuchungen üb. das diastatische Ferment d. Bakterien 2269b.
- Worm Müller, Nachweis v. Zucker im Harn mittels Kupferoxyd u. alkalischer Seignettesalzlösung 1218b; Die Darstellung des Traubenzuckers nach Neubauer's Vorschrift mittels der Schwarz'schen Methode und seine Reinheit 2943b.
- Worms, R., Zur Constitution d. Nitronaphtole 1813b.
- Wright, A. W., Apparat z. Destillation von Quecksilber im Vacuum 394a.
- Wroblewsky, E., Ueb. d. Oxydation d. symmetrischen Nitroxyls 1021a; Zur Frage üb. d. Benzolformel 1023a.
- , S., Ueb. d. Verbindung d. Kohlensäure mit Wasser 726a; Zusammensetzung d. Kohlensäurehydrats 1188a; Löslichkeit d. Kohlensäure in Wasser unter hohem Druck 1434a.
- Wurtz, A., Ueber die Art der Einwirkung löslicher Fermente 255a; Untersuchungen üb. die Einwirkung v. Aethylenchlorhydrin auf die Pyridinbasen und auf Chinolin 2376b.
- Wynter Blyth, A., Verbessertes Verfahren zur Entdeckung von Alaun in Mehl u. Brod 1349a; Bemerkung zu der Berechnung von Milchfett nach der Formel von Clausnitzer u. Mayer 2938b.
- Y.
- Yoshida, H., s. a. Atkinson, R. W.
- Young, J., Darstellung von Calciumsulfat 2647b.
- Z.
- Zabrocki, R., s. a. Harnack, E.
- Zabudsky, G., Ueber das aus dem Kohlenstoff des Gusseisens erhaltene Kohlehydrat 946a.
- Zander, A., Notiz üb. das spezifische Volumen von Flüssigkeiten 1430a.
- Zanoni, E., Synthese des β -Methylpyridins (β -Picolin) 528a.
- Zatzek, E., Zur Kenntniss d. Bienenwachses 2625b.
- Zecchini, M., Ueber Unterscheidung von Baumwollen- u. Olivenöl 1220a.
- Zeitler, s. a. Weil.
- Zepharovich, V. von, Formen des Bibromcamphors 1461a.
- Ziegler, Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure 262a.

- | | |
|--|--|
| <p>Zimmermann, Cl., Die Eigenschaften
u. das Atomgewicht des Urans 847<i>a</i>;
Ueber Uran 2616<i>b</i>.
—, J., Einwirkung v. Chloroessigsäure-
äther auf Phenylendiamin 518<i>a</i>.
Zincke, Th., Ueber die Einwirkung
von Aminen auf Chinone 279<i>a</i>.
481<i>a</i>.
—, u. Brauns, F., Einwirkung von
Aminen auf Chinone 1969<i>b</i>.</p> | <p>Zorn, W., Ueber die Basicität der
untersalpitrigen Säure 1258<i>a</i>.
Zulkowsky, C., Bestandtheile des
Corallins 2366<i>b</i>.
Zuntz, N., Ueber den Stoffwechsel
iebernder Thiere 1586<i>a</i>.
Zweifel, R., Untersuchungen üb. die
wissenschaftliche Grundlage d. Anti-
sepsis und die Entstehung des sep-
tischen Giftes 2270<i>b</i>.</p> |
|--|--|
-

Sachregister.

A.

- Absorption flücht. Stoffe bei höherer Temperatur *T. Schlösing* 1443 *a*.
- Absorptionsmittel, Verwendbar. von Petroleum für Kohlenwasserstoffe in Ozokeritbergwerken *H. Hassenpflug* 2274 *b*.
- Absorptionsspektrum der Blutkörperchen, Photometrie *E. Jessen* 952 *a*.
- Acetamid, Uebf. in Acetbromamid *A. W. Hofmann* 408 *a*; in Acetchloramid *ders.* 410 *a*; Verh. geg. Jod *ders.* 411 *a*; Uebf. in Acetnatriumbromamid *ders.* 414 *a*; Darst. aus Ammoniumacetat durch Erhitzen *ders.* 980 *a*.
- p*-Acetamidobenzylcyanid, Entst., Eig., Anal., Uebf. in *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzylcyanid *S. Gabriel* 835 *a*; in Bromacetamidobenzylcyanid *ders.* 840 *a*.
- p*-Acetamido-*m*-brom-*m*-nitrobenzylcyanid, Entst. aus *p*-Acetamido-*m*-bromphenylelessigsäure, Eig., Anal., Ueberf. in Amidosäure *ders.* 1994 *b*.
- p*-Acetamidohydrozimmtsäure, Entst. aus *p*-Amidohydrozimmtsäure, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Nitro-*p*-acetamidohydrozimmtsäure *ders.* 844 *a*; Uebf. in *m*-Brom-*p*-acetamidozimmtsäure *ders.* 2293 *b*.
- m*-Acetamido-*o*-kresol, Entst. aus Toluyldiamin, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Amidoverb. *O. Wallach* 2831 *b*.
- p*-Acetamidophenylelessigsäure, Entst. aus *p*-Amidophenylelessigsäure, Eig., Uebf. in *m*-Brom-*p*-acetsäure, *m*-Brom-*p*-amidosäure *S. Gabriel* 841 *a*.
- Acetamyläther (tert.), Zers. durch Hitze *N. Menschutkin* 2738 *b*.
- Acetanilid, Uebf. in Diphenylacetamidin dch. Salzsäure u. dch. Anilinchlorhydrat *O. Wallach* 208 *a*; Uebf. in Flavanilindch. Chlorzink *O. Fischer* u. *C. Rudolph* 1500 *a*; Bildung und Zersetzung *N. Menschutkin* 1615 *b*; *L. Meyer* 1977 *b*; *N. Menschutkin* 2237 *b*, 2502 *b*, 2739 *b*; Entst. dch. verd. Essigsäure *G. Tobias* 2868 *b*.
- Acetbarbitursäure, Entsteh. aus Malonsäure dch. Harnstoff u. Phosphoroxchlorid, Anal. *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 2845 *b*.
- Acetbromamid, Entst. aus Acetamid dch. Brom, Eig., Anal., Ueberf. in Methylacetylharnstoff, Methylamin, Acetmonochloramid, Verh. geg. Ammoniak, Anilin, Phenol; Ueberf. in Cyansäuremethyläther, Acetdibromamid; Verh. geg. Wasser *A. W. Hofmann* 408 *a*.
- Acetchloramid, Entsteh. aus Acetbromamid dch. Salzsäure, Eig., Anal.,

- Entsteh. aus Acetamid durch Chlor
A. W. Hofmann 410a.
- Acetdibromamid, Entst. aus Acetbromamid dch. Brom, Eig., Anal., Uebf. in Acetamid, Acetmonobromamid dch. Acetamid *A. W. Hofmann* 413a.
- Acet-*m*-cumarsäure, Entsteh. aus *m*-Oxybenzaldehyd, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Cumarsäure *F. Tiemann* u. *R. Ludwig* 2048b.
- Acetessigäther, Verh. gegen Thioharnstoff *M. Nencki* u. *N. Sieber* 357a; Uebf. in Propylacetessigester durch Propyljodid u. Natrium *B. J. Burton* 949a; Uebf. in Nitrosoessigäther dch. Salpetersäure *M. Pröpper* 1154a; Ueberf. in Bromacetessigäther, Par-amidoacetessigäther, Carbacetessigäther *C. Duisberg* 1879a; Uebf. in Nitrosoacetessigester u. Nitrosoaceton, in Acetessigsäure *M. Ceresole* 1326a; Halogensubstituierte *M. Conrad* 2133b; Dibromadditionsprodukt *E. Lippmann* 2142b; Entst. aus Acetonchlorid *A. E. Matthews* u. *W. R. Hodgkinson* 2679b; Einwirk. von Hydroxylamin *A. Janny* 2782b; Ueberf. in Acetoximsäure dch. Natriumnitrit *F. P. Treadwell* u. *B. Westenberger* 2786b; Einw. auf Pyrogallol oder Orcin dch. Schwefelsäure *M. Wittenberg* 2909b; Uebf. in Hydrocollidindicarbonsäureäther durch Aldehydammoniak *A. Hantzsch* 2913b.
- Acetessigsäure, Entst. aus Acetessigester dch. Kali, Eig. *M. Ceresole* 1327a; Vorkommen im Harn bei diabetischer Acetonurie *ders.* 1328a; *R. v. Jacksch* 1496a; Entsteh. aus Acetessigsäureäther, Eig., Baryumsalz, Anal. *M. Ceresole* 1872b.
- α -Acetnaphthalid, Entst. aus α -Naph-tol dch. Ammoniumacetat, Ueberführung in α -Naphtylamin *A. Calm* 615a.
- β -Acetnaphthalid, Entst. aus β -Naph-tol dch. Ammoniumacetat, Uebf. in β -Naphtylamin *ders.* 610a.
- Acetnatriumbromamid, Entst. aus Acetamid, Brom und Natronlauge, Eig., Anal., Entst. aus Acetbromamid Brom und Natronlauge, Constitution *A. W. Hofmann* 414a.
- Acetochlorhydrose, Einwirk. auf Salicylsäure *A. Michael* 1922b.
- Acetolin, Anw. bei Best. von freien und kohlensaur. Alkalien *G. Lunge* 1091a.
- Aceton, Uebf. in Mesitylchlorid dch. Acetylchlorid *F. Beilstein* u. *E. Wiegand* 358a; Uebf. in Mesitonsäure, Mesitylsäure *A. Pinner* 576a; Verh. geg. Blausäure, Ueberf. in Acetoncyanhydrin *F. Tiemann* 2039b, 2041b; Vorkommen in normalem Harn *R. v. Jacksch* 2628b; Condensat. dch. Aluminiumchlorid *E. Louise* 2732b; Einw. auf Pyrogallol und Phosphoroxychlorid *M. Wittenberg* 2909b.
- Acetonchloroform, Uebf. in Oxy-i-buttersäure, Constitut. *C. Willgerodt* 2305b; Nebenprodukte bei d. Darst. *ders.* 2308b.
- Acetophenon, Ueberf. in Methylphenylacetoxim dch. Hydroxylamin *A. Janny* 2781b.
- Acetophenonanilid, Entsteh. aus Bromacetophenon dch. Anilin, Eig., Anal., Acetyl-, Benzoylderivat, Nitrosoverbind. *R. Mühlau* 2466b; in Acetophenondinitranilid *ders.* 2479b; Uebf. in Diphenyldi-*i*-indol durch Anilin *ders.* 2481b.
- Acetophenondinitranilid, Entst. aus Acetophenonanilid, Eig., Anal., Uebf. in Triamidobenzol, Constitut., *ders.* 2479b.
- Acetophenonnitrilanilid, Entst. aus Nitrosoacetophenonnitrilanilid durch Salzsäure, Eig., Anal., Uebf. in Benzoesäure, *p*-Phenylendiamin, Const. *ders.* 2475b.

- Acetophenon-*p*-nitrophenyl-äther, Entst. aus *p*-Nitrophenol dch. Bromacetophenon, Eig., Anal. *ders.* 2498*b*.
- Acetophenonphenyläther, Entst. aus Acetophenon dch. Phenolnatrium, Brom-, Eig., Anal. *ders.* 2498*b*.
- Aceto-*m*-phenylendiamin, Entst. aus Phenylendiamin, Eig., Chlorhydrat, Uebf. in Phenol-azo-acet-*m*-amidobenzol *O. Wallach* u. *E. Schulze* 3020*b*.
- Acetoxim, Entst. aus Aceton dch. Hydroxylamin, Eig. *V. Meyer* und *A. Janny* 1324*a*; Definition, Eig. *A. Janny* 2778*b*.
- Acetoximsäure, Entst. aus Dichloraceton durch Hydroxylamin, Eig., Anal., Entst. aus Nitrosoaceton dch. Hydroxylamin *V. Meyer* u. *A. Janny* 1165*a*; Entsteh. aus Acetessigester dch. Natriumnitrit *F. P. Treadwell* u. *B. Westenberger* 2786*b*.
- α*-Acetthialdin, Entst. aus Thialdin dch. Schwefelsäure *L. J. Erickson* 2362*b*.
- Acetylalylendiamin, Uebf. in Phenol-*o*-azo-*p*-amidotoluol, Toluol-disazophenol, *β*-Naphthol-azo-acetamidotoluol *O. Wallach* 2826*b*.
- Acetylacetophenonanilid, Entst., Eig., Anal., *R. Möhlau* 2470*b*.
- Acetyl-*o*-amidobenzaldehyd, Entst., Eig. *P. Friedländer* 2574*b*.
- Acetylanthracylamin, Entst., Eig., *H. Roemer* 225*a*; *C. Liebermann* u. *Bollert* 228*a*.
- Acetylanthranilsäure, Entst. aus Chinaldin dch. Kaliumpermanganat, Eig., Anal., Silbersalz *O. Doebner* u. *W. v. Miller* 3078*b*.
- Acetylbenzylthymol, Entst., Eig., *G. Mazzara* 250*a*.
- Acetylbromisatin, Entst. aus Bromisatin dch. Essigsäureanhydrid, Eig., Anal. *A. Baeyer* u. *S. Oekonomides* 2096*b*; Const. *dies.* 2100*b*.
- Acetylchloranisidinthioharnstoff, Entst., Eig. *F. Herold* 1687*b*.
- Acetylcyanessigäther, Entst. aus Natriumacetessigäther durch Chlorcyan, Eig., Salze *A. Haller* u. *A. Held* 2363*b*.
- Acetyldibromstickstoff, s. Acetdibromamid.
- Acetyldiphenylamin, Einw. von Phosphorpentachlorid *A. Claus* 464*a*.
- Acetyldithiurethan, Entsteh. aus Sulfocyanäthyl durch Thiacetsäure, Eig., Verhalt. geg. Baryt, Salzsäure *M. Chanlaroff* 1987*b*.
- Acetylen, Zersetz. dch. Knallquecksilberexplosion *Berthelot* 72*a*; Verbrennungswärme *J. Thomsen* 328*a*.
- Acetylen-carbonsäure (Propargylsäure), Entst. aus propargylsaurem Kali, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Propionsäure, Chloracrylsäure, Jodacrylsäure, Dibromacrylsäure *E. Bandrowski* 2698*b*.
- Acetylendicarbonsäure, Uebf. in Acetylen-carbonsäure (Propargyls.) *ders.* 2698*b*.
- Acetylendicarbonsäuredimethylester, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Chlorfumarsäure, Brom-, Jodfumarsäure *ders.* 2694*b*.
- Acetylmesityonsäureäthyläther, Entst. aus Mesityonsäure, Eig., Anal. *A. Pinner* 579*a*.
- Acetylpiiperidin, Entsteh., Eigen., *C. Schotten* 426*a*.
- Acetylpiiperpropylalkoïn, Entst. aus Piperpropylalkin durch Acetylchlorid, Goldsalz, Anal. *A. Ladenburg* 1144*a*.
- Acetylverbindungen, s. a. die Verbindungen selbst.
- Aconitsäure, Salze *E. Guinochet* 942*a*; Vorkommen in den Sorghumzuckerpfannen *H. B. Parsons* 1763*b*.
- Aconitum paniculatum, Isolirung v. Alkaloid *C. L. Cleaver* u. *M. W. Williams* 1090*a*.

- Acrolein, Darst., Uebf. in β -Chlorallylchlorid *P. v. Romburgh* 244a; Einw. auf Diphenylamin *A. R. Leeds* 1158a; auf Harnstoff *ders.* 1159a.
- Acroleinureid, Entst. aus Acrolein durch Harnstoff, Eig., Anal. *ders.* 1159a; *H. Schiff* 1393a.
- Actinium *T. L. Phipson* 526a.
- Adipinsäure, Entst. aus Tropilendeh. Oxyd. *A. Ladenburg* 1028a.
- Adonis vernalis, Isolirung von Adonidin *V. Cervello* 2259b.
- Apfelsäure, optisches Drehungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen *T. Thomsen* 441a.
- Aequivalentgewicht v. Zink *T. L. Phipson* 526a; d. Thorium *L. F. Nilsson* 2527b; 2531b; Beziehung zw. Blei u. Zink, Demonstration in Vorlesungen *A. W. Hofmann* 2676b.
- Aequivalenz, chemische, I. Sulfate v. Mangan u. Nickel *E. J. Mills u. J. H. Bicket* 915a; II. Sulfate von Nickel u. Cadmium *E. J. Mills u. B. Hunt* 915a.
- Aesculetin, Uebf. in Methyl-dimethyl-aesculetin *F. Tiemann und W. Will* 2075b.
- Aethenteträthyl-diamin, Entst. aus Triäthylalkiniodür durch Silberoxyd, Eig., Anal. *A. Ladenburg* 1149a.
- Aethenyl-*i*-diphenylamidin, Uebf. in Base $C_{14}H_{11}N$ dch. Ammoniakabspalt. *A. Bernthsen* 3015b.
- Aethenyltricarbonsäureester, Uebf. in Propyl- u. *i*-Propylbernsteinsäure *G. Waltz* 609a.
- Aether, zusammengesetzte, Einw. d. Halogene *E. Sapper* 934a.
- Aetherificirung der Säuren d. Glycolsäurereihe, der Essigsäure und innere lactidartige der Oxyssäuren *N. Menschutkin* 162a; v. Alkoholen u. Säuren, Anw. z. Best. d. Isomerie *ders.* 248a; v. Säuren *ders.* 1572a.
- Aetherisches Oel der Angolicasamen *Naudin* 254a; Best. durch Löslichkeit in Alkohol *H. Hager* 394a; Von *Asclepias tuberosa* *A. Clabaugh* 544a; Von *Satureia montana* *A. Haller* 735a; Von *Satureja hortensis*, Gehalt an Carvacrol, Cymol und Terpen *E. Jahns* 816a; Von *Licari canali*, Uebf. in Terpen, Licaren *H. Morin* 1088a.
- Aetherunterschwefligsäuren, *W. Spring u. E. Legros* 1938b.
- Aethobromcodein, Entstehung aus Bromcodein, Uebf. in Bromphenanthrenderiv. *E. v. Gerichten und H. Schrötter* 1484a.
- Aethocodein, Uebf. in Phenanthren *dies.* 1486a.
- Aethoxyäthyltricarbonsäure, Entst. aus Chloräthyltricarbonsäureester durch alkohol. Kali; Baryumsalz *C. A. Bischoff u. A. Emmert* 1108a.
- Aethoxychinolin (Aethylcarbostyryl), Entst. aus Amidozimmtsäure-äthyläther durch alkohol. Chlorzink *P. Friedländer u. A. Weinberg* 2103b.
- Aethylacetessigäther, Uebf. in Nitrosobuttersäure *S. Wiegand* 1057a.
- Aethyläther, leuchtende, unvollkommene Verbrennung *W. H. Perkin* 2155b.
- Aethylaldehyd, Entst. aus Aldehyd durch Hydroxylamin, Eig., Anal. *J. Petraczek* 2784a.
- Aethylalkohol, Einw. von Chlorsulfosäure *N. Stempnewsky* 947a.
- Aethyl-*o*-amidotoluol, Entst. aus *o*-Toluidin durch Aethylalkohol und Chlorzink, Eig., Anal., Salze, Acetylverbindung *G. Benz* 1650b.
- Aethylamidozimmtsäure, Darst. Verh. *P. Friedländer u. A. Weinberg* 1423a.
- Aethylamin, Entst. aus Propionbromamid durch Alkali *A. W. Hofmann* 753a. 767a.
- Aethylanilin, Einw. auf β -Naphthochinon *L. Elsbach* 691a; Verh. geg. verd. Ameisensäure, Anilidbildung *G. Tobias* 2866b.

- Aethylazauronsäure, Verh., Uebf. in Aethylleukazon, Const. *V. Meyer* u. *E. J. Constan* 2742 *b*.
- Aethylbarbitursäure, Entst. aus Aethylmalonsäure dch. Harnstoff u. Phosphoroxchlorid, Eig. *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 2845 *b*.
- Aethylbenzol, Entst. aus Benzol durch Aluminiumchlorid u. Aethylchlorocarbonat *E. Rennie* 363 *a*; Entst. aus Benzol durch Aethylalkohol u. Chlorzink *H. Goldschmidt* 1067 *a*; Entst. aus Benzol dch. Chlorkohlen-säureäthyl und Aluminiumchlorid *C. Friedel* und *J. M. Crafts* 1451 *a*; Uebf. in Aethyldesoxybenzoin dch. Phenyllessigsäurechlorid und Aluminiumchlorid in Aethylbenzophenon dch. Benzoylchlorid u. Aluminiumchlorid *C. Söller* 1680 *b*.
- Aethylbenzophenon, Entst. aus Aethylbenzol dch. Benzoylchlorid u. Aluminiumchlorid, Eig., Reduktion *ders.* 1682 *b*.
- Aethylbromisatin, Entst. aus Bromisatinsilber durch Jodmethyl, Eig., Anal., Uebf. in Aethylbromisatoïd *A. Baeyer* u. *S. Oekonomides* 2095 *b*.
- Aethylbromisatoïd, Entst. aus Aethylbromisatin, Eig., Anal. *dies.* 2095 *b*.
- Aethylbromtarconinsäure, Entst. aus Bromtarconin, Eig., Salze, Uebf. in Tarconsäure *E. von Gerichten* 1460 *a*.
- Aethylcarbostyryl, Entst. aus Chlorchinolin, Eig., Platinsalz, Anal., Uebf. in Carbostyryl, Dihydroäthylcarbostyryl *P. Friedländer* u. *H. Ostermaier* 335 *a*; Const. *dies.* 337 *a*; Entst. aus Carbostyrylsilber dch. Jodäthyl, Uebf. in Hydro- u. Dihydroäthylcarbostyryl, Brommethylcarbostyryl *P. Friedländer* u. *A. Weinberg* 1422 *a*; Entst. aus Amidozimmtsäureäther durch Chlorzink, Constitution *dies.* 2103 *b*.
- Aethylchloroacetat, Verh. geg. Aluminiumchlorid *E. Rennie* 363 *a*.
- Aethylchlorocarbonat, Einw. auf Benzol durch Aluminiumchlorid *ders.* 363 *a*.
- Aethylcurcumin, Entst., Uebf. in Aethylvanillin *C. L. Jackson* u. *A. E. Mencke* 1762 *b*.
- Aethyldesoxybenzoin, Entst. aus Aethylbenzol dch. Phenyllessigsäurechlorid u. Aluminiumchlorid, Eig., Dampfdichte, Const., Uebf. in Aethyldibenzyl, Aethylstilben *C. Söller* 1680 *b*.
- Aethyldibenzyl, Entst. aus Aethyldesoxybenzoin, Eig. *ders.* 1681 *b*.
- Aethyldibromisatin, Entst. aus Dibromisatinsilber dch. Jodäthyl, Eig., Anal., Verh. geg. alkoh. Kali *A. Baeyer* u. *S. Oekonomides* 2099 *b*.
- Aethyldisulfid, Entst. aus Thioäthylsulfonsäureäthyläther, Eig. *R. Otto* 125 *a*.
- Aethyldisulfoxyd, s. Thioäthylsulfonsäureäthyläther.
- Aethylenbromid, Uebf. in Glykol dch. Silbercarbonat, in Bromäthylschwefelsäure durch Silbersulfat *F. Beilstein* u. *E. Wiegand* 1868 *a*.
- Aethylenchlorhydrin, Einw. auf Aldehydin, α -Collidin, Chinolin *A. Wurtz* 2376 *b*.
- Aethylen-diäthylketon, *A. Emmert* u. *R. Friedrich* 1851 *b*.
- Aethylen-diamin, Darst. aus Aethylenchlorid durch viel Ammoniak *O. Rhoussopoulos* u. *F. Meyer* 1449 *a*.
- Aethylenhexaphenyldiphosphoniumbromid, Entst. aus Triphenylphosphin durch Aethylenbromid, Eig. *A. Michaelis* u. *L. Gleichmann* 804 *a*.
- Aethylen-tetramethyldiphenylphosphin, Entst. aus Bromäthyl-dimethylphenylphosphoniumbromid dch. Dimethylphenylphosphin, Eig., Anal., Bromadditionsprodukt *L. Gleichmann* 199 *a*.

- Aethylhydrocarbostyryl, Entst. aus *o*-Nitrohydrozimmtsäureäther *P. Friedländer u. A. Weinberg* 2103*b*.
- Aethylhydrocarbostyryl, isomer, Entst. aus Hydrocarbostyryl durch Jodäthyl u. Kali oder aus Aethylamidozimmtsäure durch Natrium, *Const. dies.* 2103*b*.
- Aethylimidodiäthylcarbaminthiäthyl *A. Bernthsen u. G. Friese* 565*a*.
- Aethylindoxylnitrosamin, Entst., *Eig., Anal. A. Baeyer* 781*a*.
- Aethylindoxylsäure, Uebf. in Nitrosoindoxyl *ders.* 782*a*.
- Aethylindoxylsäureäther, Verh. geg. salpetrige Säure *ders.* 781*a*.
- Aethyleukazon, Entst. aus Aethylazurolsäure durch Salzsäure, *Eig. Salze V. Meyer u. E. J. Constan* 2742*b*.
- Aethylmalonsäure, Uebf. in Aethylbarbitursäure, Bromäthylbarbitursäure *M. Conrad u. M. Guthzeit* 2845*b*.
- Aethylmethylketon, Entst. aus Methylacetessigsäure *M. Ceresole* 1874*b*.
- Aethylnaphtalin, Darst., Uebf. in Aethylnaphtol *C. Marchetti* 251*a*.
- Aethylnaphtol, Entst. aus Aethylnaphtalin, *Eig. ders.* 251*a*.
- Aethylnitrosoindoxyl, Entst. aus Nitrosoindoxyl dch. Jodäthyl, *Eig., Const. A. Baeyer* 784*a*.
- Aethyloxalanthranilsäure, Entst. aus Jndoxanthinsäureäther dch. Oxydation, *Eig., Anal., Uebf. in Anthranilsäure u. Oxalsäure, Const. ders.* 777*a*.
- Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol, Entst. aus Pikraminsäure dch. Cyan u. Alkohol, *Eig., Anal., Chlorhydrat, Uebf. in Amidocarbimidamidodinitrophenol, Const. P. Griess* 447*a*.
- Aethyloxysulfid, Uebf. in Aethylsulfonchlorid dch. Chlor *W. Spring u. C. Winssinger* 447*a*.
- Aethylphenyldisulfoxyd, s. Thio-benzolsulfonsäureäthyläther.
- Aethylphenyldithiurethan, Entst. aus Phenylimidoäthylphenylcarbaminthiäthyl dch. Schwefelkohlenstoff, *Eig., Anal., Einw. v. Brom, Salzsäure, Jodmethyl A. Bernthsen u. G. Friese* 568*a*; Verh. gegen Jodmethyl u. Jodäthyl *A. Bernthsen* 1533*a*.
- Aethylpropionylharnstoff, Entst. aus Propionamid durch alkalische Bromlösung, *Eig., Anal. A. W. Hofmann* 754*a*.
- Aethylstilben, Entst. aus Aethyldesoxybenzoin, *Eig. C. Söllscher* 1681*b*.
- Aethylsulfosäure, Verh. geg. Chlor, Trichlorjod, Uebf. in Dichloräthylsulfosäure *W. Spring u. C. Winssinger* 445*a*.
- Aethyltheobromin, Entst. aus Bromtheobromin durch Jodäthyl, Uebf. in Hydroxyäthyltheobromin 33*a*.
- Aethylvanillin, Entst. aus Aethylcurcumin, Identität *C. L. Jackson u. E. Mencke* 1762*b*.
- Aetnaasche, *Anal. L. Ricciardi* 1193*a*.
- Affinität, Constante zw. Oxalsäure, Chlorcalcium u. Salzsäure *W. Ostwald* 76*a*.
- Alanin, Verh. gegen Chloreyan *J. Traube* 2110*b*.
- Alaun, Entdeckung im Mehl *A. W. Blyth* 1349*a*.
- Alaune, Ausdehnungscoefficient *W. Spring* 1254*a*; Volumina *O. Pettersson* 1739*b*; Fällung dch. Natriumcarbonat *E. J. Mills u. R. L. Barr* 2360*b*.
- Alaunstein, Calcination von pulverförmigem, zur Darst. von Alaun u. Aluminiumsulfat *P. Guyot* 3097*b*.
- Albumin, der Eier, diastatisches Ferment *Selmi* 386*a*; Erzeugung pto-mainartiger Substanzen bei Magen- u. Pankreasverdauung *A. Béchamp*

- 1584a; Verhalten in der Milch *Schmidt-Mühlheim* 2751b; s. a. Eiweiss.
- Aldehyd, Verb. m. Campher *P. Cazeneuve* 252a; Verh. zu Chloral *V. Meyer* u. *A. Janny* 1325a; Entst. aus Aethylenbromid dch. Silberoxyd *F. Beilstein* u. *E. Wiegand* 1368a; Uebf. in Aethylaloxim durch Hydroxylamin *J. Petraczek* 2784b; Nachweis dch. ammonalkalische Silberlösung *B. Tollens* 1635b; *E. Salkowsky* 1738b; *B. Tollens* 1828b.
- Aldehydammoniak. Uebf. v. Acetessigester in Hydrocollidindicarbonsäureäther *A. Hantzsch* 2912b.
- Aldehyde, aromatische, Einw. von Phosphorpentachlorid auf nitrirte — *O. Widmann* 166a; Verb. mit Jodphosphonium *J. de Girard* 727a; Aromatische, Einw. auf aromatische Monamine *O. Fischer* 676a.
- Aldehydin, Uebf. in Oxäthylaldehydin dch. Aethylenchlorhydrin *A. Wurtz* 2376b.
- Aldoxim, Definition *A. Janny* 2778b.
- Alizarinamid s. Amidooxyanthrachinon.
- Alizarinblau, lösliches, Entst. aus Alizarin dch. Natriumbisulfit, Eig., Anal. *H. Brunck* u. *C. Graebe* 1783b.
- Alizarinorange, Entst. aus Dinitrooxyanthrachinon dch. Alkali *S. E. Simon* 692a.
- Alkali, Best. Anw. v. Acetolin *G. Lunge* 1091a; Anw. v. Kaliumbichromat als Tittersubstanz bei Best. *M. Richter* 1217a.
- Alkalisalze, Löslichkeit von Gemischen *H. Precht* u. *B. Wittjen* 1666b.
- Alkaloide, Jodwismuth—, Jodkalium als Reagens *F. Maugini* 2275b; — der Pflanzen, Vorh. geg. Kaliumferricyanid *P. Spica* 263a; — aus der Rinde von *Cinchona cuprea* *B. H. Paul* u. *A. J. Cowenley* 379a; *W. G. Whiffen* 379a; *C. H. Wood* u. *E. L. Barret* 380a; — der Chinarinde, Quant., Best., s. a. Chinarinde *J. E. de Vry* 1092a; — in *Aconitum paniculatum* *C. L. Cleaver* u. *M. W. Williams* 1090a; — der Pflanzen, Farbenreaktionen mit Phosphorsäure *C. Arnold* 2391b; Erythrophlein, Isolirung aus Sassyride *E. Harnack* u. *R. Zabrocki* 2623b; Zweiter Giftstoff aus *Thevetia Nerifolia* *Warden* 2745b; Isolirung aus *Berberis aquifolium repens* (Wurzel) *H. Parsons* 2745b.
- Alkaloide der Leichen, Destillation *A. Soldani* 542a; Unterscheid. v. Pflanzenalkaloiden *H. Beckurts* 957a; Entst. *E. Paternó* u. *P. Spica* 1199a; Verhalten bei Ausschüttelung organischer Gifte *Drugendorff* 2632b.
- Alkohol, Best. in weingeistigen Flüssigkeiten *B. Haas* 1094a; Best. in gegohrenen Flüssigkeiten *G. Holzner* 2392b; Best. in Wein *J. Löwe* 2392b.
- Allantoin, Isolirung aus jungen Baumblättern *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 955a.
- Allentetrachlorid, Entst. aus Allylchlorid *L. Henry* 1576a.
- Alloxan, Uebf. von Dimethyldialursäure in Dimethylalloxanthin *R. Andreasch* 2247b.
- Allylchlorid, Uebf. in Allentetrachlorid *L. Henry* 1576a.
- Allylcyanamid, Uebf. in Allylthiohydantoin durch Thioglycolsäure *R. Andreasch* 381a.
- Allylentrinosorcin, cfr. *M. Wittenberg* 2909b.
- Allylidenchlorid, Entst. aus Acrolein *P. v. Romburgh* 244a.
- Allylmalonsäure, Uebf. in Oxypropylmalonlactonsäure *E. Hjelt* 621a; Einw. von Brom *ders.* 624a.
- Allylpyrrol, Entst. aus Pyrrolkalium dch. Allylbromid, Eig., Anal., Salze *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 2581b.
- Allylthioharnstoff, Uebf. in Allylthiohydantoin *R. Andreasch* 326a.
- Allylthiohydantoin, Entst. aus Allylthioharnstoff durch Thioglycolsäure, Chlorhydrat, Eig., Anal., Uebf.

- in Allylsulfocarbonylsäure *ders.* 326a; Entst. aus Allylcyanamid dch. Thio-glycolsäure, Identität *ders.* 381a.
- Aloë, Reaktionen *W. Lenz* 1219a.
- Aloëtin, Identität mit Chrysophan-säure *ders.* 1219a.
- Aluminium, Eig. *J. W. Mallet* 2902b; Einw. auf Kupferchlorid *D. Tom-masi* 1753b.
- Aluminiumalkoholate, Zers. bei Erhitzen *J. H. Gladstone* u. *A. Tribe* 359a.
- Aluminiumnitrat Wärmeabsorption bei Vermischen mit Natriumcarbonat *E. M. Walton* 78a.
- Aluminiumsulfat, Verh. *S. U. Pickering* 1189a.
- Amalgamirung, mexikanische, Re-aktionen *Huntington* 2905b.
- Amalinsäure, Entst. aus Dimethyl-alloxan, Anal. (Tetramethylalloxan-tin), Uebf. in Dimethyldialursäure, Dimethyloxamid *R. Matj* u. *R. An-dreasch* 1084a; Uebf. in Cyamido-amalinsäure dch. Cyanamid *R. An-dreasch* 2247b.
- Amarin, Entst. aus Benzoin durch Benzaldehyd und Ammoniak. Const. *B. Radziszewski* 1495a; Uebf. in Benzoësäure u. *p*-Nitrobenzoësäure dch. Salpetersäure *A. Claus* 2331b; Const. *F. R. Japp* 2410b.
- Ameisennest, Analyse *E. Baumann* 1768b.
- Ameisensäure, Verh. bei Erhitzen *J. Riban* 77a; Salze, Verh. bei Er-hitzen *ders.* 77a, *Berthelot* 349a; Salze, Zers. bei Gegenw. v. Wasser *J. Riban* 246a; Entst. aus Oxalsäure u. Glycerin *Lorin* 249a; Salze, Verh. *Maumené* 1089a; Doppelsalz v. Yttrium u. Terbium, Krystallformen *H. E. Roscoe* 1278a; Uebf. in Oxalsäure *V. Merz* u. *W. Weith* 1507a; Vork. im Honig *A. Vogel* 2271b.
- Ameisensäureäthyläther, Tension des Dampfes bei verschiedenen Tem-peraturen *Naccari* u. *Pagliani* 523a.
- o*-Ameisensäurephenyläther, Entst. aus Phenol durch Chloroform u. Kali, Eig., Anal. *F. Tiemann* 2685b.
- Amethyst, Ursache der Purpurfarbe *W. A. Ross* 2635b.
- Amide, einbasischer Säuren der ali-phatischen Reihe, Darst. *A. W. Hof-mann* 977a; Umwandl. in Amine dch. einen Alkohol *Baubigny* 2737b.
- o*-Amidoacetophenon, Entst. aus *o*-Nitroacetophenon, Eig., Salze, Acet-verb. (Ident.) *H. Gevekoht* 2085b; Entst. aus *o*-Amidophenylpropiol-säure oder aus *o*-Nitrophenylacety-lon, Eig., Salze, Anal., Acetylverb. *A. Baeyer* u. *F. Bloem* 2153b.
- p*-Amidoacetophenon, Entst. aus *p*-Nitroacetophenon, Eig., Salze *V. B. Dreusen* 1457a. 1458a.
- p*-Amidoäthylbenzol, Entst. aus Anilin dch. Alkohol und Chlorzink, Identität *G. Benz* 1646b.
- Amidoamylbenzol, Entst. aus Anilin durch Amylalkohol und Chlorzink, Anal., Siedp., Salze, Benzoylderiv., Identität *A. Calm* 1643b.
- Amido-*i*-amylphenyläthyläther, Entst. aus Nitroäther *A. Liebmam* 1991b.
- Amidoanthrachinon, Uebf. in An-thracylamin *H. Roemer* 224a; Entst. aus Anthracylamin *C. Liebermann* u. *Bollert* 229a.
- o*-Amidoanthrachinon, Entst. aus *o*-Nitroanthrachinon, Eig., Analyse, Acetderiv., Uebf. in Erythrooxyan-thrachinon *H. Roemer* 1790b.
- α -Amidoanthrachinonsulfo-säure, Entst. aus α -Nitrosäure, Eig., Salze *A. Claus* 1519a.
- β -Amidoanthrachinonsulfo-säure, Entst. aus β -Nitrosäure, Eig., Salze *A. Claus* 1520a.
- Amidoazobenzol, Verh. *G. Schults* 1539a.
- p*-Amidoazobenzoldisulfosäure, Entst. aus *p*-Amidoazobenzol-*p*-sulfo-säure, Eig., Reduktion, Baryumsalz,

- Uebf. in Diazoazobenzoldisulfosäure *P. Griess* 2187b.
- p*-Amidoazobenzol-*p*-sulfosäure, Entstehg. aus Anilin durch *p*-Diazobenzolsulfosäure, Baryumsalz, Uebf. in Diazoazobenzolsulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure *P. Griess* 2185b.
- o*-Amidobenzaldehyd, Entstehung aus *o*-Nitrosomethylanilin *S. Gabriel* 2004b; Darst., Eig., Acetylverbindung, Uebf. in Chinolin *P. Friedländer* 2572b.
- m*-Amidobenzaldehyd, Entst. aus Benzaldehyd, Uebf. in *m*-Oxybenzaldehyd *F. Tiemann* u. *R. Ludwig* 2045b.
- m*-Amidobenzoësäure, Ueberf. in Harnstoffbenzoësäure dech. Phosgen gas *A. Sarauw* 43a; Uebf. in Cyanamidobenzoësäure durch Chloreyan *J. Traube* 2113b.
- o*-Amidobenzylalkohol, Entst. aus *o*-Nitrobenzaldehyd, Eig., Analyse *P. Friedländer* u. *R. Henriques* 2105b.
- p*-Amidobenzyleyanid, Entst. aus *p*-Nitrobenzyleyanid, Diacetylderiv. *S. Gabriel* 835a.
- Amidobromchinolin, Entst. aus Nitrobromchinolin, Eig., Anal., Salze, Acetverb. *W. La Coste* 1920b.
- Amido-*i*-butylphenyläthyläther, Entst. aus Nitroäther, Eig. *A. Liebm ann* 1991b.
- p*-Amidodibromphenol, Entst. aus *p*-Diazodibromphenol, Uebf. in Diazodibromphenol (isomer) *C. Böhm er* 84a.
- Amidocarbimidamido dinitrophenol, Entst. aus Äthylloxycarbimidamidodinitrophenol durch Ammoniak, Eig., Chlorhydrat *P. Griess* 450a.
- Amidocressol, Entst. aus Nitrocressol, Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Uebf. in Cresorcin *E. Knecht* und *Bull* 300a.
- Amidodimethylanilin, Erzeugung von Farbstoff dech. α -Naphtol (Indophenol) oder Resorcin (blau) oder Orcin (blau) *A. Pabst* 2910b.
- p*-Amidodiphenyl, Uebf. in Phenylchinolin dech. Nitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure *W. La Coste* 562a.
- m*-Amidodiphenylmethan, Entst. aus *m*-Nitrodiphenylmethan, Eig., Anal., Acetverb. *P. Becker* 2092b.
- Amidoerythrooxyanthrachinon, Entst. aus Dinitroanthrachinon dech. Schwefelsäure *C. Liebermann* und *A. Hagen* 1804b.
- Amidohemipinsäure, Barytsalz, Entst. aus Azopiansäure *O. Prinz* 81a.
- m*-Amidohydrozimmtsäure, Entstehung aus *m*-Nitrohydrozimmtsäure, Eig., Anal., Chlorhydrat *S. Gabriel* 846a.
- p*-Amidohydrozimmtsäure, Entstehung aus *p*-Nitrosäure, Uebf. in *m*-Amidohydrozimmtsäure *ders.* 843a.
- γ -Amidoisophtalsäure, Entstehg., Eig., Salze, Äthyläther, Methyläther, Uebf. in Diazo-, Chlor-, Oxyisophtalsäure *B. Beyer* 2369b.
- m*-Amido-*p*-Kresol, Eig. *O. Wallach* 2834b.
- Amido-*o*-kresyläthyläther, Entstehung aus Nitroäther, Eigenschaft *R. Kayser* 1134a.
- Amido-*m*-kresyläthyläther, Entstehung aus Nitroäther, Eig. *ders.* 1134a.
- Amido-*p*-kresyläthyläther, Entstehung aus Nitroäther, Eig. *ders.* 1134a.
- Amidomalonylamid, Entstg. aus Chlormalonsäureester oder Chlormalonylamid, Eig., Anal. *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 607a.
- Amidomesitol, Entst. aus Nitromesitol, Eig., Anal., Uebf. in Mesorcin *E. Knecht* 1876a.
- Amidonaphtalin, s. Naphtylamin.

- Amido- β -naphthol, Const. *H. E. Armstrong* 206a.
- p*-Amido-*m*-nitro-*m*-bromphenyllessigsäure, Entst. aus *m*-Brom-*p*-acetamidobenzyleyanid, Const., Uebf. in *p*-*m*-Diamido-*m*-bromphenyllessigsäure *S. Gabriel* 1994b; Verh. geg. Amylnitrit *ders.* 1997b.
- Amidonitrophenol, Entstehg. aus *m*-Nitrobenzoyl-*p*-amidonitrophenol, Eig., Salze *Morse, Güssefeldt* und *H. Hübner* 370a.
- o*-Amido-*p*-oxytoluol, Entst. aus *o*-Nitro-*p*-oxytoluol, Chlorhydrat, Ueberf. in *o*-*p*-Dioxytoluol *R. H. C. Neville* u. *A. Winther* 2981b.
- m*-Amido-*o*-oxytoluol, Entst. aus Nitro-*o*-oxytoluol, Anal., Chlorhydrat, Uebf. in Dioxytoluol *dies.* 2979b.
- s*-Amidooxytoluol, Entstehg. aus *s*-Nitrooxytoluol, Chlorhydrat, Uebf. in *s*-Dioxytoluol *dies.* 2987b.
- m*-Amido-*p*-oxytoluol, Entst. aus *m*-Nitro-*p*-oxytoluol, Chlorhydrat, Ueberf. in *m*-*p*-Dioxytoluol *dies.* 2983b.
- o*-Amidophenetol, Verh. zu Trichlorchinonchlorimid *R. Schmitt* u. *M. Andresen* 83a; Uebf. in Dibrom-*o*-amidophenetol *R. Mühlau* und *P. Oemichen* 84a.
- Amidophenol, Uebf. in Oxychinolin durch Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure *Z. D. Skraup* 893a.
- o*-Amidophenol, Uebf. in Dibenzoyl-*o*-amidophenolat *Morse, Güssefeldt* u. *H. Hübner* 370a.
- p*-Amidophenol, Uebf. in Trichlor-*p*-amidophenol und Trichlorchinonimid *R. Schmitt* und *M. Andresen* 82a; Ueberf. in Benzoyl-*p*-amidophenol *dch. Benzoylchlorid Morse, Güssefeldt* u. *H. Hübner* 369a.
- p*-Amidophenolbenzoat, Entstehg. aus *p*-Nitrophenolbenzoat, Eig. *dies.* 370a.
- Amidophenoldisulfosäure, Entst. aus Oxyazobenzoltrisulfosäure, Eig., Salze, Diazoverb., Uebf. in Hydrochinonsulfosäure (isomer) *H. Limpricht* 1295a.
- o*-Amidophenylacetylen, Entst. aus Nitrophenylacetylen, Eig., Chlorhydrat (Anal.), Acetylderivat, Uebf. in *o*-Diamidodiphenyldiacetylen *A. Baeyer* u. *L. Landsberg* 60a.
- p*-Amidophenyllessigsäure, Uebf. in *p*-Acetamidophenyllessigsäure, *m*-Bromacetamidophenyllessigsäure, *m*-Brom-*p*-amidophenyllessigs. *S. Gabriel* 841a.
- o*-Amidophenylglycolsäureanhydrid, Entst. aus *o*-Nitrophenylglycolsäure, Uebf. in Azo-*o*-oxyphenyllessigsäure *A. Thate* 1453a.
- o*-Amidophenylpropionsäure, Uebf. in Chlorcarbostyryl *dch. Salzsäure A. Spiegel* 337a; Entst. aus *o*-Nitrosäure durch Ammoniak und Eisenvitriol, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Amidoacetophenon, Äthyläther, γ -Chlorcarbostyryl, γ -Bromcarbostyryl, γ -Oxycarbostyryl, *o*-Amidoacetophenon *A. Baeyer* u. *F. Bloem* 2147b.
- Amidopurpuroxanthin, Entst. aus Dinitroanthrachinon *dch. Schwefelsäure C. Liebermann* u. *A. Hugen* 1804b.
- p*-Amidostyrol, Entst. aus *p*-Amidozimmtsäure durch Erhitzen, Eigenschaft *A. Bernthsen* u. *F. Bender* 1982b.
- o*-Amidotoluoldi-*m*-sulfosäure, Entst. aus *o*-Amidotoluolsulfosäure, Eig., Uebf. in Toluoldi-*m*-sulfosäure, Orcin *R. H. C. Neville* u. *A. Winther* 2992b.
- m*-Amidotoluol, Uebf. in *m*-Toluchinolin *dch. Nitrotoluol, Glycerin* u. Schwefelsäure *Z. D. Skraup* 893a.
- Amidotoluol, s. a. Toluidin.
- o*-Amidotoluol-*m*-sulfosäure, Uebf. in *o*-Amidotoluoldi-*m*-sulfo-

- säure (Dinitro-*o*-kresol), Toluoldi-*m*-sulfosäure, Orcin *R. H. C. Nevile* u. *A. Winther* 2992*b*.
- p*-Amidotoluoldi-*m*-sulfosäure, Entst. aus *p*-Toluolsulfosäure, Uebf. in Orcin *dies.* 2993*b*.
- β -Amidouramidobenzoëssäure, Uebf. in Azimidouramidobenzoëssäure *P. Griess* 1882*b*.
- δ -Amidouramidobenzoëssäure, Uebf. in Azimidouramidobenzoëssäure *ders.* 1881*b*.
- α -Amidovaleriansäure, Entst. aus Bromvaleriansäure, Eig. *V. Justin* 360*a*.
- norm*-Amidovaleriansäure, Entstehung aus *norm*-Butylaldehyd, Eig., Salze *A. Lipp* 933*a*.
- β -Amido-*i*-valeriansäure, Entst. aus β -Nitro-*i*-valeriansäure, Ident. *J. Bredt* 2320*b*.
- Amidooxyanthrachinonäther, Entst. aus d. Nitroäther, Eig., Anal. *C. Liebermann* u. *A. Hagen* 1796*b*; Uebf. in Amidooxyanthrachinon (Alizarinamid), Const. *dies.* 1799*b*.
- o*-Amidozimmtsäure, Entst. aus *o*-Nitrosäure, Uebf. in *o*-Diazozimmtsäure, *o*-Bromzimmtsäure *S. Gabriel* 2294*b*.
- m*-Amidozimmtsäure, Entst. aus *m*-Nitrosäure, Uebf. in *m*-Diazosäure, *m*-Bromsäure *ders.* 2296*b*.
- p*-Amidozimmtsäure, Entst. aus *p*-Nitrosäure, Uebf. in *p*-Diazosäure, *p*-Bromzimmtsäure *ders.* 2299*b*.
- o*-Amidozimmtsäureäther, Entst., Eig., Anal., Acotverb., Red. *P. Friedländer* u. *A. Weinberg* 1423*a*; Uebf. in Aethylcarbostyryl dch. Chlorzink *dies.* 2103*b*.
- Amine, aromatische, Gesetzmässigkeiten bei Substitutionen *C. Langer* 1061*a*; secundärer Alkohole, Verh. *H. Jahn* 1288*a*, 1340*a*.
- Ammoniak, Reagenzpapier auf gasförmiges — *G. Kroupa* 88*a*; Verbrennung in Sauerstoff *M. Rosenfeld* 164*a*; Bestimmung in Pflanzenextrakten *E. Schulze* 538*a*; Verb. mit Salpetersäure u. mit Essigsäure *L. Troost* 1078*a*; Best. dch. Destillation *O. Knublauch* 1212*a*; Verbindungen mit Salpetersäure *Raoult* 1339*a*; Verflüssigungsapparat *J. E. Reynolds* 2276*b*; Uebf. in Salpetersäure dch. Kupfer u. Luft *S. Kappel* 2359*b*; volumetrische Analyse, Vorlesungsvers. *A. W. Hofmann* 2664*b*; volumetrische Beziehung des Gases zu dem darin enthaltenen Stickstoff, Vorlesungsversuch *ders.* 2666*b*; Verflüssigung zu Vorlesungsversuchen *ders.* 2668*b*; Best. bei Wasseranal. *C. W. Marsh* 2930*b*.
- Ammoniumcarbonat, Dissociation *Engel* u. *Moitessier* 77*a*.
- Ammoniumcyanid, Tension *Isambert* 1184*a*.
- Ammoniummagnesiumphosphat, Vork. in altem Harn *H. Schwanert* 37*a*.
- Ammoniumplatin diammoniumverbindungen *E. Drechsel* 3084*b*.
- Ammoniumsulfat, Anw. zur Herst. v. Normalsäure *O. Knublauch* 1212*a*.
- Ammoniumsulfhydrat, Tension *Isambert* 1184*a*.
- Ammoniumsulfid, Einw. auf Natriumnitrit *O. Pavel* 2601*b*, 2605*b*.
- Amphibole, Analysen *F. Berwerth* 1442*a*.
- Amylacetat (tert.), Zers. dch. Wärme *N. Menschutkin* 2512*b*.
- Amylalkohol, Verh. in gegohrenen Flüssigkeiten *M. A. Jorissen* 574*a*; Einw. auf Anilin und Chlorzink, Uebf. in Amidoamylbenzol *A. Calm* 1643*b*; Vorkommen organ. Basen *L. Haitinger* 2625*b*.
- Amylalkohol, tert., Zers. d. Acetats durch Hitze *N. Menschutkin* 2738*b*.
- Amylamin, Entst. aus *norm*. Capronamid durch alkalisches Brom, Eig., Platinsalz, Anal. *A. W. Hofmann* 770*a*.

- Amylan, Darst. aus Gerste, Eigenschaft *C. O'Sullivan* 735 a.
- Amylanhydrobenzamidobenzol, Entst., Eig., Salze *Sennewald* u. *H. Hübner* 367 a.
- Amylanilin, Verh. beim Erhitzen mit Chlorzink, Uebf. in Amidoamylbenzol *A. Cahn* 1645 b.
- Amylcaproylharnstoff, Entstg. aus Capronamid durch alkalisches Brom, Eig., Anal. *A. W. Hofmann* 758 a.
- Amyl-*i*-caproylharnstoff, Entst. aus *i*-Capronamid durch alkalisches Brom, Eig., Anal. *ders.* 758 a.
- Amyldisulfide, Eigensch., Analyse *W. Spring* u. *E. Legros* 1940 b.
- Amylglyoxalin, Entst. aus Glyoxalin dch. Amylbromid, Eig., Platinsalz, Quecksilberverb., Verh. geg. Jodmethyl *O. Wallach* 651 a.
- Amylnaphthalin, isomer, Entstehg. aus α -Bromnaphthalin, Bromamyl, Natrium, Eig. *T. Leone* 2236 b.
- Amylodextrin, Verh. geg. Alkali *T. Pfeiffer* u. *B. Tollens* 374 a.
- Amylphenol, Darst. durch Zinkchlorid, Eig. *A. Liebmann* 151 a.
- i*-Amylphenoläthyläther, Sdp., Uebf. in Nitro- und Amidoäther *ders.* 1991 b.
- Amylpiperidin, Eig., Uebf. in Methylamylpiperidin *C. Schotten* 421 a.
- Amylunterschwefligsäure, Entstehung aus Amyljodid, Eig., Anal. *W. Spring* u. *E. Legros* 1938 b.
- Analcim, Darst. aus Natriumsilicat dch. Natriumaluminat *A. de Schulten* 1754 b.
- Analyse, quantitative, Anwendung v. Faltenfiltern *L. Cohn* 88 a; neue quantitative *W. N. Hartley* 2924 b.
- Angelica Archangelica, äther. Oel der Samen v. — *Naudin* 254 a; Oel der Wurzeln, Anal. *F. Beilstein* u. *E. Wiegand* 1741 b.
- Anhydroamidooxalytoluidsäure, Entst. aus *m*-Nitrooxalytoluidsäure dch. Reduktion, Eig., Salze, Const. *O. Hinsberg* 2692 b.
- Anhydrobenzamidophenol (Benzenylamidophenol), Entstehung aus *o*-Nitrophenolbenzoat oder Benzoyl-*o*-amidophenol, Eig. *Morse*, *Güssefeldt* u. *H. Hübner* 370 a.
- Anhydrobenzamidobenzol, Verh. geg. Jod *Pichler*, *Simon* und *H. Hübner* 367 a.
- Anhydrolupinin, Entst. aus Lupinin dch. Phosphorsäure, Eigensch., Platinsalz (Krystallformen *O. Lüdecke*), Anal. *G. Baumert* 634 a.
- Anhydrooxalyl-*m-p*-diamidotoluol, Entstehg. aus *m-p*-Oxalyl-diamidotoluol, Eig., Salze *O. Hinsberg* 2692 b.
- Anhydrosalicyldiamidobenzol, Entst. aus Salicyl-*o*-nitranilid, Eig. *Schack*, *Krische* u. *H. Hübner* 367 a.
- Anhydrosalicyldiamidophenanthren, Entst. aus Phenanthrenchinon dch. Salicylaldehyd u. Ammoniak, Eig. *F. Japp* u. *F. Streatfield* 1452 a.
- Anhydrosalicylglucosid, Entst. aus Acetochlorhydrose dch. Salicylsäure, Eig. *A. Michael* 1922 b.
- Anhydrotoluyldiamidobenzol, Entst. aus *p*-Toluychlorid u. *o*-Nitranilin od. *o*-Phenylendiamin, Eig., Salze *Hannemann* und *H. Hübner* 365 a.
- Anhydrotoluyldiamidotoluol, Entst. aus *p*-Toluychlorid dch. Nitrotoluidin *Plate* u. *H. Hübner* 366 a.
- Anhydro-*p*-toluyldiamidoxyldid, Entst. aus *p*-Toluylnitroxylidid, Eig., Salze *Fricke* u. *H. Hübner* 366 a.
- Anilidbildung *G. Tobias* 2870 b.
- α -Anilidobuttersäure, Entst. aus dem Amid, Eig., Anal., Salze *F. Tiemann* 2042 b.
- α -Anilidobutyramid, Entst. aus dem Nitril, Eig., Anal., Uebf., in Säure *ders.* 2042 b.

- α -Anilido-*i*-butyronitril, Entst. aus Acetonecyanhydrin dch. Anilin, Eig., Anal., Uebf. in Amid u. Säure ders. 2040*b*.
- α -Anilidopropionamid, Entst. aus dem Nitril, Eig., Anal., Uebf. in α -Anilidopropionsäure *F. Tiemann* u. *R. Stephan* 2033*b*.
- α -Anilidopropionitril, Entst., Eig., Anal., Uebf. in α -Anilidopropionsäureamid, α -Anilidopropionsäure dies. 2034*b*.
- Anilin, Verh. zu Trichlorchinonchlorimid *R. Schmitt* u. *M. Andresen* 82*a*; Verh. geg. Benzotrichlorid *O. Doebner* 233*a*; Einw. auf Benzaldehyd, *p*-Nitrobenzaldehyd *O. Fischer* 676*a*; Uebf. in Lepidin dch. Nitrobenzol, Crotonaldehyd *Z. D. Skraup* 898*a*; Verh. geg. Epichlorhydrin *J. von Hoermann* 1541*a*; Uebf. in Itaconanilid, Citraconanilid, Mesaconanilid *O. Strecker* 1640*b*; Uebf. in Amidomethylbenzoldch. Amylalkohol u. Chlorzink, in Amidomethylbenzol, Äthyl-*o*-amidotoluol *A. Calm* 1643*b*; Verbindungen mit Metallsalzen *A. R. Leeds* 1765*b*; Verbindung m. Hydrochinon, Toluhydrochinon *A. Hebebrand* 1973*b*; Anw. in der qual. Analyse *C. Laar* 2086*b*; Einw. auf *p*-Diazobenzolsulfosäure *P. Griess* 2184*b*; Verh. bei Rosanilinbildung *A. Rosenstiehl* u. *M. Gerber* 2367*b*; Verh. geg. verd. Essigsäure *G. Tobias* 2868*b*.
- Anilin-*o*-*p*-disulfosäure, Entst. aus Azobenzol-*o*-*p*-disulfosäure *H. Janovsky* 2577*b*.
- Anilinroth, Nachweis im Orseille-Extrakt *G. Hepp* 88*a*.
- Anilinschwarz m. Vanadin, Behandlung von Möbelstoffen *G. Witz* 1462*a*.
- Anilin-*m*-sulfosäure, Entst. aus Azobenzoldi-*m*-sulfosäure, Eig. *H. Janovsky* 2577*b*.
- Anilinviolet, Nachweis im Orseille-Extrakt *G. Hepp* 88*a*.
- o*-Anisidin, Einw. auf *p*-Nitrobenzaldehyd *O. Fischer* 680*b*; Platinsalz, Acetylderiv., Uebf. in Chloranisidin *F. Herold* 1684*b*.
- Anissäure, Kalksalz, Uebf. in Anisol, Anissäuremethylether dch. Erhitzen *G. Goldschmidt* u. *J. Herzig* 1081*a*.
- α -Anthrachinondisulfosäure, Uebf. in Anthrachinondisulfosäure *C. Liebermann* 511*a*; *G. Schüler* 1307*b*.
- Anthrachinonsulfosäure, Einw. von verd. Natronlösung unter Druck *G. Auerbach* 2920*b*.
- Anthracylamin, Entst. aus Anthrachinonsulfosäure, Eig., Anal., Salze, Acetylderiv. *H. Roemer* 223*a*; Entstehung aus Anthrol, Eigensch., Salze, Acetylderiv. *C. Liebermann* u. *Bollert* 226*a*; (Anthramin) Entst. aus Anthrol, Uebf. in Anthracylaminsulfosäure, Anthracylaminhydrür dies. 852*a*.
- Anthracylaminhydrür, Entst. aus Anthracylamin, Eig., Anal. dies. 853*a*.
- Anthracylaminsulfosäure, Entst. aus Anthracylamin dies. 853*a*.
- i*-Anthraflavinsäure, Uebf. in Desoxy-*i*-anthraflavinsäure, in Tetranitro-*i*-anthraflavinsäure *H. Roemer* u. *M. Schwarzer* 1042*a*.
- Anthraflavinsäurediäthyläther, Uebf. in Anthraflavinsäure durch Schwefelsäure *C. Liebermann* u. *A. Hagen* 1799*b*.
- Anthragallol, Entst. aus Phtalsäureanhydrid, Gallussäure u. Chlorzink *G. Auerbach* 2918*b*.
- Anthramin, Entst. aus Anthrachinonsulfosäure, Ident. mit Anthracylamin s. a. dieses *C. Liebermann* u. *Bollert* 226*a*.
- Anthranil, Entst. aus *o*-Nitrobenzaldehyd, Eig., Anal., Quecksilberchloridverb., Uebf. in Anthranilsäure, Const. *P. Friedländer* u. *R. Henriques* 2105*b*; *P. Friedländer* 2575*b*.
- Anthrol, Anw. zur Darst. von Azofarbstoffen *C. Liebermann* 510*a*; Entst.

- aus Anthrachinonsulfosäure, Uebf. in Anthracylamin (Anthramin) *C. Liebermann* u. *Bollert* 226*a*; 852*a*; Uebf. in Anthroläthyläther, —methyläther *C. Liebermann* und *A. Hagen* 1427*a*.
- Anthroläthyläther, Entst., Ident., Schmp., Uebf. in Dinitroanthroläthyläther *dies.* 1427*a*; Uebf. in Oxyanthrachinonäther *dies.* 1798*b*.
- Anthrolmethyläther, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Dinitroanthrolmethyläther *dies.* 1427*a*.
- Anthrolsulfosäure, Entsteh. aus Flavanthracendisulfosäure, Natrium-, Baryumsalz, Anal. *G. Schüler* 1808*b*.
- Antimon, Atomgewicht *J. P. Cooke* 80*a*; Verh. gegen Chlorsulfosäure *K. Heumann* u. *P. Köchlin* 419*a*; volumetrische Best. neben Zinn *E. F. Herroun* 966*a*; Uebf. in Antimontrichlorid durch Sulfurylchlorid *P. Köchlin* und *K. Heumann* 1737*b*; Trennung von Zinn *A. Weller* 2632*b*.
- Antimonjodid, Siedepunkt *W. Z. Bennett* 80*a*.
- Antimontrichlorid, Entst. aus Antimon deh. Sulfurylchlorid *P. Köchlin* u. *K. Heumann* 1737*b*.
- Antisepsis, Chlorzinklösung *C. Boillat* 1768*b*; Wesen *R. Zweifel* 2270*b*.
- Antiseptische Mittel, Calcium u. Natriumglyceroborat *G. Le Bon* 2270*b*.
- Apatit, Entst. aus Calciumphosphat deh. Chlornatrium *A. Ditte* 1750*b*.
- Apoatropin, Entst. aus Atropin deh. Salpetersäure, Eig., Salze, Uebf. in Tropin, Isatropasäure, Atropasäure, Const.: Hydroapoatropin *L. Pesci* 529*a*; Entst. aus Daturin *ders.* 1198*a*.
- Apocaffeïn, Uebf. in Caffursäure *R. Maly* u. *R. Andreasch* 1034*a*.
- Apotheobromin, Entst. aus Theobromin, Eig. *dies.* 1034*a*.
- Apparat zum Auffangen u. Messen von Gasen, speciell von Stickstoff bei dessen Best. *R. Schmitt* 89*a*; zur Gasdichtebest. *H. Goldschmidt* u. *V. Meyer* 137*a*; zur Best. des Schmelzpunktes leichtflüssiger Metalle u. Legierungen *L. Liebermann* 435*a*; zur Bestimmung der Schmelzpunkte *C. F. Cross* u. *E. J. Revan* 966*a*; zur Gasanalyse *N. W. Sokoloff* 1167*a*; zur Best. der Schmelzpunkte *E. J. Mills* 1182*a*; zum Percoliren von Aetherextrakten *D. Macphail* 1204*a*; zur Best. des Ammoniaks deh. Destillation *O. Knublauch* 1212*a*; zum Auswaschen mit Wasser nicht mischbarer Flüssigkeiten *M. Goldstein* 1213*a*; zum Filtriren *Casamajor* 1349*a*; zum automatischen Gasverschluss *H. Michaelis* 1397*a*; zur Kälteerzeugung *L. Cuilletet* 1433*a*; für ätzende Flüssigkeiten, Bürette *N. H. Darton* 1463*a*; Gooch'sche Filtration *D. Lindo* 1464*a*; zur Best. der Dampfdichte in Glasballons bei dem Sdp. des Selen *L. Troost* 2213*b*; zur Best. d. Stickstoffs *T. S. Gladding* 2276*b*; für genaue Gasanalysen *E. W. Morley* 2276*b*; zur Verflüssigung des Ammoniak *J. E. Reynolds* 2276*b*; zur Best. des Sauerstoffs der Luft nach Jolly *E. W. Morley* 2276*b*; zur Gasanalyse *J. Geppert* 2403*b*; zur Best. des Entflammungspunktes von Petroleum *J. T. Stoddard* 2555*b*; zur Demonstration d. Volumgewichts des Wassergases *ders.* 2651*b*; zur Demonstration d. Beziehung zwischen flüssigem und gasförmigem Wasser *ders.* 2662*b*; zur Verflüssigung von Gasen *A. W. Hofmann* 2667*b*; zur Demonstration der Schwefelsäurebildung *ders.* 2670*b*; zur experimentellen Demonstration des Dulong-Petit'schen Gesetzes *ders.* 2672*b*; zur Elektrolyse des Chlorwasserstoffs, volumetr. Analyse des Ammoniaks u. s. w. *ders.* 2665*b*; zur Demonstration von Verbrennungserscheinungen *ders.* 2659*b*, 2661*b*; zur Spectralanalyse *H. Schulz* 2754*b*; zur Best. der Entfl. des Petroleums

- L. Liebermann* 2758*b*; zur Best. des Leuchtgases im Gemenge mit Luft *C. von Than* 2790*b*. 2880*b*; zur Absorption des Wassers bei Elementaranalyse *C. Winkler* 2925*b*.
- Aprikosenkern, Gehalt an Vascu-lose, Cellulose u. Paracellulose *E. Fremy* u. *Urbain* 87*a*.
- Aralia spinosa*, Rinde, Isolirung des Glycosids Araliin *J. Lilly* 2746*b*.
- Arsen, haltende Tapeten, Wirkungs-weise *T. Husemann* 261*a*; Best. kleiner Mengen im Schwefel *H. Schaeppi* 395*a*; Verh. geg. Chlorsulfosäure, Entst. v. Arsenrichlorid u. Schweflige Säure *K. Heumann* u. *P. Köchlin* 418*a*; Best. im Kupfer *J. Pattinson* 1349*a*; Theorie der Wirkungen *H. Schulz* 1388*a*; Uebf. in Arsenrichlorid dch. Sulfurylchlorid *P. Köchlin* u. *K. Heumann* 1736*b*; Best. im Kupfer *A. H. Sexton* 2273*b*; Nachweis u. quant. Best. *J. Löwe* 2926*b*.
- Arsenchlorür, Uebf. in Triphenylarsin *A. Michaelis* u. *A. Reese* 2876*b*.
- Arsenobenzol, Entst. aus Phenylarsinsäure, Eig., Uebf. in Phenylarsensulfide, Jodarsenbenzol *A. Michaelis* u. *C. Schulte* 1952*b*.
- Arsenonaphthalin, Entst. aus Naphtylarsenoxyd, Eig., Anal. dies. 1954*b*.
- Arsensäure, Verh. im thierischen Körper und geg. Eiweiss *J. Dogiel* 572*a*; Salze, Verh. geg. Lackmus, neutrale *E. Filhol* u. *Senderens* 2358*b*.
- Arsenrichlorid, Entst. aus Arsen durch Sulfurylchlorid *K. Köchlin* u. *K. Heumann* 1736*b*.
- Arsentrisulfid, Löslichkeit in Wasser, Verhalten *H. Schulze* 2220*b*.
- Arsenwasserstoff, Zersetzung dch. Knallquecksilberexplosion *Berthelot* 73*a*.
- Ascitesflüssigkeiten, Globulinbest. *F. A. Hoffmann* 3092*b*.
- Asparagin, Isolirung aus jungen Baumblättern *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 955*a*; Bedeutung für die thierische Ernährung *H. Weiske*, *G. Kennepohl* u. *B. Schulze* 2261*b*; Abscheid. aus Flüssigkeiten *E. Schulze* 2855*b*.
- Asparaginsäureanhydrid, Uebf. in Polyasparaginharnstoff dch. Harnstoff *E. Grimaux* 2365*b*.
- Aspidium rigidum*, Anal. *W. J. Boemann* 377*a*.
- Aspidosamin, Isolirung aus Quebrachorinde, Eig. *O. Hesse* 940*a*.
- Aspidospermatin, Isolirung aus Quebrachorinde, Eig. ders. 939*a*.
- Aspidosperm in, Isolirung aus Quebrachorinde, Eig. ders. 939*a*.
- Atmosphäre, Salpeterbildung *A. Müntz* u. *E. Aubin* 3031*b*.
- Atomgewicht, Beziehung zw. den chemischen u. physikalischen Eigenschaften d. Elemente *T. Bailey* 523*a*; von Uran *C. Zimmermann* 847*a*.
- Atomgewichte *A. Butlerow* 1559*a*.
- Atomwärme, Demonstration des Dulong-Petit'schen Gesetzes *A. W. Hoffmann* 2672*b*.
- Atranorsäure, Zersetzung *M. Cappola* 1093*a*.
- Atrolactyltrop ein, Entst. aus Atrolactinsäure u. Tropin, Eig., Anal. *A. Ladenburg* 1027*a*.
- Atropin, Zur Geschichte, *A. Ladenburg* 133*a*; Uebf. in Apotropin dch. Salpetersäure, Hydroapotropin *L. Pesci* 529*a*; Verhältniss zum Stärkemehlgehalt der Belladonnawurzel *F. Buddel* 2274*b*.
- Aurin, Entst. aus Phenol, Ameisensäure u. Chlorzink *M. Nencki* 1578*a*; Einw. v. Brom *C. Zulkowsky* 2366*b*.
- Ausdehnungscoefficient von Jodsilber, Kupferjodür u. ihren Mischungen *G. F. Rodwell* 1182*a*; — der Alaune *W. Spring* 1254*a*; — von Natriumsulfatlösungen *W. W. J. Nicol* 1931*b*; — isomorpher Salze *W. Spring* u. *E. Legros* 1940*b*.
- Auswaschapparat, selbstthätiger continuirlicher — für Niederschläge *L. Cohn* 88*a*.

- Azimidobenzol, Entst. aus *o*-Phenylendiamin dch. *p*-Diazobenzolsulfosäure *P. Griess* 2195*b*.
- β -Azimidobenzoësäure, Entst. aus β -u. δ -Nitrouramidobenzoësäure *ders.* 1880*b*; Entst. aus β -Diamidobenzoësäure dch. *p*-Diazobenzolsulfosäure, *Eig.*, *ders.* 2198*b*.
- γ -Azimidobenzoësäure, Entst. aus γ -Nitrouramidobenzoësäure *ders.* 1882*b*; Entst. aus γ -Diamidobenzoësäure dch. *p*-Diazobenzolsulfosäure *ders.* 2199*b*.
- Azimidouramidobenzoësäure, Entst. aus β - u. δ -Amidouramidobenzoësäure, *Eig.* *ders.* 1881*b*.
- γ -Azimidouramidobenzoësäure, Entst. aus γ -Nitrouramidobenzoësäure *ders.* 1882*b*.
- Azimidoverbindungen *ders.* 1878*b*.
- o*-Azoäthylbenzol, Schmp., Uebf. in Diamidodiäthylidiphenyl *ders.* 1540*a*.
- p*-Azoäthylbenzol, Entst., Schmp. *G. Schultz* 1540*a*.
- Azobenzoësäure, Entst. aus Dibenzylamarin durch Salpetersäure *A. Claus* 2331*a*.
- o*-Azobenzoësäure, Entst. aus Isatogensäureäther u. aus Diisatogen durch Barytwasser *A. Baeyer* 55*a*.
- Azobenzol, Entst. aus Bromanilin dch. Natrium *A. Claus* 315*a*; Verh. im Thierkörper *L. Saarbach* 383*a*; Krystallform *P. Alexjew* 1574*a*; Uebf. in Azobenzolmono- u. disulfosäuren *H. Janovsky* 2575*b*.
- α -Azobenzoldisulfosäure, Uebf. in Sulfanilsäure, Const., *H. Limpricht* 1155*a*.
- β -Azobenzoldisulfosäure, Const. *ders.* 1155*a*.
- Azobenzol-*o-p*-disulfosäure, Entst., *Eig.* *J. V. Janowsky* 1450*a*.
- Azobenzoldi-*m*-sulfosäure, Entst., Const. *ders.* 1450*a*.
- Azobenzoldi-*p*-sulfosäure, Entst., Const. *ders.* 1450*a*; Uebf. in *p*-Azo-
- phenol durch Kalischmelze *R. Bohn* u. *K. Heumann* 3037*b*.
- Azobenzol-(*o, p*)-disulfosäure, Entst. aus Azobenzol, Const. *H. Janovsky* 2577*b*.
- Azobenzol-(*p-p*)-disulfosäure, Entst. aus Azobenzol, Const. *ders.* 2577*b*.
- Azobenzol-(*m-m*)-disulfosäure, Entst. aus Azobenzol, Const. *ders.* 2577*b*.
- Azobenzoldisulfosäure, Entst. aus *p*-Diazobenzoldisulfosäure *P. Griess* 2188*b*.
- Azobenzolresorcin, Acetylderivat, Verh. geg. Diazobenzol *O. Wallach* 24*a*; Verh. gegen *p*-Diazotoluolchlorid *ders.* 27*a*.
- Azobenzolresorcinazonaphthalin, Entst., *Eig.*, Ident. mit Azonaphthalinresorcinazobenzol *ders.* 29*a*.
- p*-Azobenzolsulfosäure, Const., Uebf. in Dinitroazobenzoldisulfosäure *J. V. Janowsky* 1450*a*; Entst. aus *p*-Diazobenzol-*p*-sulfosäure *P. Griess* 2186*b*; Uebf. in Nitroazobenzolsulfosäure, 2 isomere, Dinitroazobenzolsulfosäure, Trinitroazosäure *J. V. Janovsky* 2370*b*; Entst., Const. *H. Janovsky* 2576*b*.
- Azobenzol- α -thymolsulfosäure, Entst., *Eig.*, Baryumsalz *J. H. Stebbins* 1764*b*.
- Azofarbstoffe, Zur Geschichte der — *O. Wallach* 22*a*.
- Azonaphthalinresorcin, Entst., *Eig.*, Anal., Uebf. in Azonaphthalinresorcinazobenzol *ders.* 28*a*.
- Azonaphthalinresorcinazobenzol, Entst. aus Azonaphthalinresorcin dch. Diazobenzol, *Eig.*, Ident. mit Azobenzolresorcinazonaphthalin *ders.* 28*a*.
- Azoopiansäure, Entst. aus Nitroopiansäure, Schmp., Uebf. in Amidohemipiansäure *O. Prinz* 81*a*.
- Azoxy-*i*-propylbenzoësäure, Entst. aus Nitrooxy-*i*-propylbenzoë-

- säure, Eig., Natriumsalz, Analyse *O. Widmann* 2550*b*.
- p*-Azophenol, Entst. aus Oxyazobenzolsulfosäure od. aus *p*-Azobenzol-disulfosäure, Eig., Anal., Uebf. in Dinitrophenol, *p*-Azophenolsulfosäure *R. Bohn* u. *K. Heumann* 3073*b*.
- p*-Azophenolsulfosäure, Entst. aus *p*-Azophenol, Eig., Baryumsalz *ders.* 3039*b*.
- Azophenylglyoxylsäure, Entst. aus Isotogensäureäther durch Baryt *A. Baeyer* 55*a*.
- Azoresorcin *H. Brunner* 177*a*.
- p*-Azotoluol, Uebf. in *p*-Azotoluolresorcin *deh.* Resorcin *O. Wallach* 26*a*.
- Azotoluol, unsymm., Entst. aus *o*-Toluidin *deh.* salp. rige Säure *G. Schultz* 1839*b*.
- p*-Azotoluolresorcin, Entst., Eig., *O. Wallach* 26*a*; Verh. geg. *p*-Diazotoluol *ders.* 27*a*.
- Azotoluolresorcinazotoluol (2 isomere), Entst., Eig., Anal. *ders.* 26*a*.
- p*-Azotoluol- α -thymolsulfosäure, Salze *J. H. Stebbins* 1765*b*.
- Azoverbindungen, Nomenklatur v. complicirten — *K. Heumann* 813*a*; *O. Wallach* 2812*b*; s. a. die Verbindungen selbst:
- Azoxybenzol, Entst. aus Nitrobenzol, Natriummethylat *H. Klinger* 865*a*; Uebf. in Mono-, Di-, Tri- u. Tetrasulfosäure des Oxyazobenzols *H. Limpricht* 1295*a*; Darst. aus Nitrobenzol *N. Moltchanowsky* 1575*a*.
- Azoxyloresorcin, Entst. aus Diazoxylochlorid durch Resorcin und Natriumacetat, Eig. *O. Wallach* 27*a*.
- p*-Azoxylo- α -thymolsulfosäure, Salze *H. Stebbins* 1765*b*.
- B.**
- Bakterien, diastat. Ferment *J. Vortmann* 2269*b*.
- Banane, Zus. in verschiedenen Zuständen d. Reife *L. Ricciardi* 2389*b*.
- Bankalnüsse, Gehalt an Vasculoose, Cellulose u. Paracellulose *E. Fremy* u. *Urbain* 87*a*.
- Barbitursäure, Silbersalz, Uebf. in Dimethyl- und Diäthylbarbitursäure *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 2848*b*.
- Baryum, Trennung als Chromat von Strontium und Calcium *J. Meschtschersky* 1593*a*; Trennung v. Strontium und Calcium *deh.* chromsaures Kali *ders.* 2755*b*.
- Baryumnitrat, Wärmeabsorption b. Vermischen mit Natriumcarbonat *E. M. Walton* 78*a*.
- Baryumsulfat, Löslichkeit in conc. Schwefelsäure *E. Varenne* u. *Pauleau* 79*a*.
- Baumwolle, Erkennung und quant. Best. in Geweben *Remont* 88*a*.
- Baumwollöl, Erkenn. neb. Olivenöl *M. Zecchini* 1220*a*.
- Baumwollsamem, amerik. Nuclein *W. Klinkenberg* 2630*b*.
- Belladonnawurzel, Stärkemehlgeh. in Beziehung z. Atropin *F. Buddel* 2274*b*; Stärkemehlgehalt *H. Werner* 2635*b*.
- Benzalchlorid, Verh. geg. Kaliumsulfhydrat *H. Klinger* 861*a*; 864*a*; Uebf. in Benzaldehyd *deh.* Kaliumcarbonat *J. Meunier* 2909*b*.
- Benzaldehyd, Einw. auf Anilinsulfat u. Chlorzink *O. Fischer* 676*a*; Uebf. in kohlen-saures Isohydrobenzoin *deh.* Chlorkohlensäureäther *M. Wallach* 1452*a*; Einw. v. Acetylchlorid *deh.* Zinkstaub *C. Paal* 1818*b*; Uebf. in Phenyl- α -chlorpropionsäure *deh.* chlor-essigsäures Natrium und Essigsäureanhydrid *J. Plöchl* 1945*b*; Uebf. in *m*-Oxybenzaldehyd *F. Tiemann* u. *R. Ludwig* 2044*b*; Uebf. in Benzylal-doxim *deh.* Hydroxylamin *J. Petracsek* 2785*b*; Entst. aus Benzalchlorid *deh.* Kaliumcarbonat *J. Meunier* 2909*b*; Einwirk. auf Diphenylamin durch Chlorzink *A. Bernthsen* 3015*b*.

- Benzalsulfid, Identität m. Benzyl-
disulfid *H. Klinger* 862a.
- p*-Benzchlorchinolin, Entstehung,
Schmp. *H. Tennebaum* 894a.
- Benzenylamidochrysol, Entst. aus
Chrysochinon deh. Benzaldehyd und
Ammoniak *F. Japp* u. *F. Sreatfeild*
1451a.
- Benzenyl- α -amido- β -naphthol,
Entst. aus α -Nitroso- β -naphtholben-
zoyläther, Eig., Anal. *R. Worms*
1817b.
- Benzenyl- β -amido- α -naphthol,
Entst. aus Benz- β -nitroso- α -naphthol,
Eig., Anal. *ders.* 1816b.
- Benzenyldiphenylamidin, Darst.,
Pikrat, Verh. gegen Salzsäure
O. Doebner 233a.
- Benzfuril, Entst. aus Benzfuroin deh.
Oxydation, Eig., Uebf. in Benzfuril-
tetrabromid, Benzfurilsäure *E. Fischer*
936a.
- Benzfurilsäure, Entst. aus Benz-
furil *ders.* 936a.
- Benzfuriltetrabromid, Entst., Eig.
ders. 936a.
- Benzfuroin, Ueberf. in Benzfuril,
Benzfurilsäure *ders.* 936a.
- Benzhydrylpropionsäure, Entst.
aus Benzoylpropionsäure, Eig., Salze
E. Burcker 360a.
- Benzil, Einw. auf *p*-Oxybenzaldehyd,
Uebf. in *p*-Oxylophin *F. R. Japp*
u. *H. H. Robinson* 1269a.
- Benz- α -naphthalid, Uebf. in Benz-
nitro- α -naphthalid *R. Worms* 1814b.
- Benz-*p*-nitro- α -naphthalid, Darst.
aus Benz- α -naphthalid *ders.* 1814b.
- Benzoanilin, Uebf. in Diamidotri-
phenylcarbinol *O. Doebner* 237a.
- Benzoehinon, s. a. Chinon.
- Benzoësäure, Entst. aus Benzylamin
deh. Histozyim, Ferment d. Schweine-
nieren *O. Schmiedeberg* 256a; des
Handels, Verh. geg. Kaliumperman-
ganat *C. Schacht* 262a; Silbersalz,
Verh. geg. Jod, Uebf. in Jodbenzoë-
säure *K. Birnbaum* u. *H. Reinherz*
456a; Uebf. in Benzoylchlorid und
Benzoësäureanhydrid deh. Sulfuryl-
chlorid *P. Küchlin* u. *K. Heumann*
1738b; Harz-, Nachweis *C. Schneider*
2274b; aus Harz, Verh. gegen Per-
manganat *C. Leuken* 2391b; Entst.
aus Benzotrichlorid durch Natrium-
acetat *G. Auerbach* 2909b.
- Benzoësulfaminsäure (Sulfobenz-
aminsäure), Entst. aus *m*-Toluolsulf-
amid, Identität *J. Remsen* 1757b.
- Benzol, Verbrennungswärme, Const.
J. Thomsen 328a; Uebf. in Phenyl-
propylketon deh. Butyrylchlorid u.
Aluminiumchlorid *E. Burcker* 310a;
Uebf. in Aethylbenzol deh. Aethyl-
chlorocarbonat u. Aluminiumchlorid
E. Rennie 363a; Formel *E. Wro-
blewsky* 1023a; Ueberf. in *i*-Butyl-
benzol deh. *i*-Butylalkohol u. Chlor-
zink *H. Goldschmidt* 1066a; in
Aethylbenzol durch Aethylalkohol
u. Chlorzink *ders.* 1067a; Uebf.
in Chlordiphenyläthan u. Triphenyl-
äthan deh. Dichloräther u. Aluminium-
chlorid *E. Waas* 1128a; Constitution
A. Claus 1405a; *R. B. Warder* 1411a;
Uebf. in *i*-Butylbenzol deh. Chlor-
zink *H. Goldschmidt* 1425a; Uebf.
in Aethylbenzol *C. Friedel* u. *J. M.
Crafts* 1451a; Formel *A. Ladenburg*
1782b; *R. Meyer* 1823b; Uebf. in
Cumol durch *i*-Propylbromid und
Aluminiumbromid *R. Meyer* und *E.
Müller* 1904b; Uebf. v. *m*-Nitrobenzyl-
alkohol in *m*-Nitrodiphenylmethan
deh. Schwefelsäure und — *P. Becker*
2090b; Const. *W. Roser* 2348b; Ver-
änderung des Gefrierpunktes durch
neutrale Substanzen *F. M. Raoult*
2356b; aus Steinkohlentheer u. aus
Benzoësäure, Verh. gegen Isatin
V. Meyer 2893b.
- Benzolazobenzol-*o-p*-disulfo-
säure, Entst. aus Azobenzol durch
rauch. Schwefelsäure, Uebf. in Anilin
und Anilin-*o-p*-disulfosäure *H. Ja-
novsky* 2577b.

- Benzolazobenzol-*p*-sulfosäure, (Azobenzol-*p*-sulfosäure), Entst. aus Azobenzol dch. Schwefelsäure, Ueberführung in Anilin und Sulfanilsäure *ders.* 2576*b*.
- Benzol-azo-resorcin, Uebf. in Resorcin-disazo-benzol dch. Diazobenzolchlorid *O. Wallach* u. *B. Fischer* 2816*b*.
- α -Benzol-disazo-benzol-resorcin, Entst. aus Diazo-azobenzol dch. Resorcin, Eigensch., Anal., Identität *dies.* 2818*b*.
- β -Benzol-disazo-benzol-resorcin, Entsteh. aus Diazo-azobenzol dch. Resorcin, Eig., Anal. *O. Wallach* u. *B. Fischer* 2818*b*.
- Benzol-disazo-phenol, Entst. aus Phenol-azo-*m*-amidobenzol, Eig., Anal. *O. Wallach* u. *E. Schulze* 3021*b*.
- Benzoldisulfoxyd, s. Thiobenzolsulfonsäurephenyläther.
- Benz-*o*-nitro- α -naphthalid, Darst. aus Benz- α -naphthalid, Eig., Uebf. in β -*o*-Nitro- α -naphthol *R. Worms* 1814*b*.
- Benzophenon, Uebf. in Diphenylacetoxim dch. Hydroxylamin *A. Janny* 2783*b*.
- Benzolsulfochlorid, Entst. aus Benzolsulfosäure durch Chlorsulfosäure *K. Heumann* u. *P. Köchlin* 1118*a*.
- Benzolsulfosäure, Uebf. in Benzolsulfochlorid durch Chlorsulfosäure *dies.* 1118*a*.
- α -Benzothialdehyd, Ueberf. in Benzyldisulfid u. Dithiobenzoësäure durch Alkali *H. Klinger* 863*a*.
- β -Benzothialdehyd, Verhalt. geg. Alkali *ders.* 864*a*.
- γ -Benzothialdehyd, Identität mit Benzyldisulfid *ders.* 862*a*.
- Benzotrichlorid, Uebf. in Benzenyldiphenylamidin, Diamidotriphenylcarbinol dch. Anilin *O. Doebner* 233*a*; Uebf. in isom. Tolandichloride und Tolan dch. Kupfer *U. Hanhart* 898*a*; Uebf. in Diphenyldiamidotriphenylmethan dch. Diphenylamin (Viridin), Einw. auf α - und β -Naphthylphenylamin, Uebf. in Phenylamidodiphenylmethan dch. Benzylchlorid *R. Meldola* 1580*a*; Ueberführung in Benzoësäure durch Natriumacetat *G. Auerbach* 2909*b*.
- Benzoylacetophenon, Entst., Eig., Anal. *R. Möhlau* 2471*b*.
- Benzoylacrylsäure, Entst. aus Maleinsäureanhydrid durch Benzol und Aluminiumchlorid, Eig., Anal., Verh. gegen Condensationsmittel, Bromaddition, Uebf. in Benzoylpropionsäure v. *Pechmann* 885*a*.
- Benzoyl-*o*-amidophenol, Entst., Eig., Uebf. in Anhydrobenzamidophenol, Dinitroderiv. *Morse, Güsefeldt* u. *H. Hübner* 370*a*.
- Benzoyl-*p*-amidophenol, Entsteh. aus Benzoylchlorid durch *p*-Amidophenol, Ueberf. in *m*-Nitrobenzoyl-*p*-amidonitrophenol *dies.* 369*a*.
- Benzoylchlorid, Einw. auf Nitroäthannatrium, Ueberführ. in Dibenzhydroxamsäure *J. Kissel* 727*a*; Entsteh. aus Benzoësäure durch Chlorsulfosäure *K. Heumann* u. *P. Köchlin* 1114*a*; Einw. auf Aethylbenzol od. *m*-Xylol durch Aluminiumchlorid *C. Söllscher* 1682*b*; Entst. aus Benzoësäure dch. Sulfurylchlorid *P. Köchlin* u. *K. Heumann* 1738*b*.
- Benzoylconyläthylalkalin, Entst. aus Conyläthylalkin durch Benzoylchlorid. Jodhydrat *A. Ladenburg* 1144*a*.
- Benzoylcrotonsäure, Entst. aus Citraconsäureanhydrid dch. Benzol und Aluminiumchlorid, Eig., Verh. geg. Alkali v. *Pechmann* 891*a*.
- Benzoyldibromdiphenylamin, Entst. aus Benzoyldiphenylamin, Eig., Anal., Uebf. in Dibromdiphenylamin *E. Lellmann* 830*a*.
- Benzoyldichloridiphenylamin, Entst. aus Benzoyldiphenylamin dch. Phosphorpentachlorid *A. Claus* und *H. Schaare* 1285*a*.

- Benzoyldinitroamidophenol**, Entst. aus gew. Pikraminsäure, Eig., *Morse, Gläsefeldt u. H. Hübner* 371a.
- Benzoyldinitro-o-amidophenol**, Entst. aus Benzoyl-o-amidophenol, Eig., Salze, Uebf. in Pikraminsäure *dies.* 370a.
- Benzoyl-o-dinitrodiphenylamin**, Entst. aus Benzoyldiphenylamin, Eig., Anal., Uebf. in o-Dinitrodiphenylamin *E. Lellmann* 829a.
- Benzoyl-p-dinitrodiphenylamin**, Entst. aus Benzoyldiphenylamin, Eig., Anal., Krystallform (*Barnier*), Ueberf. in p-Dinitrodiphenylamin *ders.* 828a.
- Benzoyldiphenylamin**, Einw. von Phosphorpentachlorid *A. Claus* 464a; Uebf. in Benzoyl-p-nitrodiphenylamin, Benzoyldinitrodiphenylamin, Benzoyldibromdiphenylamin *E. Lellmann* 825a; Verh. geg. Phosphorpentachlorid, Ueberf. in Benzoyldichlordiphenylamin *A. Claus* und *H. Schaare* 1285a; Uebf. in Nitrioltriphenylmethan durch Chlorzink *A. Bernthsen* 3013b.
- Benzoylditolylamin**, Ueberführ. in Benzoyl-o-nitroditolylamin *E. Lellmann* 832a.
- Benzoyl-p-ditolylamin**, Uebf. in Benzoylnitro-p-ditolylamin, Dinitro-p-ditolylamin *ders.* 831a.
- Benzoylessigsäure**, Entsteh. aus Phenylpropionsäure, Verh. *A. Baeyer* 2705b.
- Benzoyleugenol**, Eig., Anal., Uebf. in Benzoylvanillinsäure *F. Tiemann* u. *R. Kraaz* 2067b.
- Benzoyl-i-eugenolbenzäther**, Entst. aus i-Eugenol dch. Benzoylchlorid, Eig., Anal., Const. *dies.* 2068b.
- Benzoyl-p-nitrodiphenylamin**, Entst. aus Benzoyldiphenylamin, Eig., Anal., Reduktion *ders.* 825a.
- Benzoyl-o-nitroditolylamin**, Entst., Ueberf. in p-Tolylbenzenyltoluylenamidin *E. Lellmann* 832a.
- Benzoylnitro-p-ditolylamin**, Entst. aus Benzoyl-p-ditolylamin, Eig., Anal., Uebf. in Nitro-p-ditolylamin *E. Lellmann* 831a.
- p-Benzoylphenolmethylether**, Entst. aus Benzylphenoläthylether durch Oxyd. *E. Rennie* 1581a.
- Benzoylpiperäthylalkeln**, Entst. aus Piperäthylalkin durch Benzoylchlorid, Chlorhydrat, Platinsalz, Anal. *A. Ladenburg* 1143a.
- Benzoylpropionaldehyd**, Entst. aus Propylphenylketon dch. Chlorchromsäure, Eig., Uebf. in Phenylbutylglycol *E. Burcker* 731a.
- Benzoylpropionsäure**, Ueberf. in Benzhydrylpropionsäure *ders.* 360a; Entst. aus Benzoylacrylsäure durch Reduktion, od. aus Bernsteinsäureanhydrid durch Benzol und Aluminiumchlorid, Reduktion zu Phenylbutyrolacton v. *Pechmann* 889a.
- Benzoylvanillinsäure**, Entst. aus Benzoyleugenol, Eig., Anal. *F. Tiemann* u. *R. Kraaz* 2068b.
- Benzylacetessigsäure**, Entst., Eig., Baryumsalz, Ueberf. in Benzylacetone, Nitrosobenzylacetone *M. Ceresole* 1875b.
- Benzylacetone**, Entst. aus Benzylacetessigsäure *ders.* 1875b.
- Benzylalldoxim**, Entst. aus Benzaldehyd durch Hydroxylamin, Eig., Anal. *J. Petraczek* 2785b.
- Benzylalkohol**, Verh. geg. Blut u. Niere, Ueberführung in Salicylsäure *O. Schmiedeberg* 255a; Entst. aus Benzylchlorid durch Kaliumcarbonat *J. Meunier* 2909b.
- Benzylamin**, Uebf. in Benzoësäure, Hippursäure durch Histozyim, Ferment d. Schweinenieren *O. Schmiedeberg* 256a.
- Benzylbarbitursäure**, Entst. aus Benzylmalonsäure u. Phosphorpentachlorid, Eig. *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 2846b.

- Benzylchlorid, Uebf. in *i*-Benzylphenylphosphin, *i*-Tolylbenzylphosphin A. Michaelis u. L. Gleichmann 1961*b*; Einw. auf Diphenylamin u. Chlorzink, Entst. von Phenylamidodiphenylmethan R. Meldola 1580*a*; Uebf. in Benzylalkohol dch. Kaliumcarbonat J. Meunier 2909*b*.
- Benzylchlorimalonsäureester, Ueberf. in Chlorbenzylmalonylamid C. A. Bischoff u. A. Emmert 1112*a*.
- Benzylkresol, Ueberf. in *p*-Methylbenzyloxyphenyllessigsäure dch. Chloressigsäure G. Mazzara 250*a*.
- Benzyl dimethylamin, Entst. aus Methylbenzylpiperidin dch. Erhitzen der Methylammoniumbase C. Schotten 424*a*.
- Benzyl disulfid, Ident. m. γ -Thio-benzaldehyd H. Klinger 862*a*.
- Benzyl *o*-toluidin, Entst. aus *o*-Toluidin dch. Benzaldehyd, Uebf. in Methylphenanthridin durch Erhitzen A. Etard 2917*b*.
- Benzylkresol- α -propionsäure, Entst. aus Benzylkresol dch. α -Chlorpropionsäure, Eig. G. Mazzara 1758*b*.
- Benzyl-*m*-kresyläther, Entst. aus *m*-Kresol dch. Benzylchlorid H. Orth 1130*a*.
- Benzylmalonsäure, Uebf. in Benzylbarbitursäure M. Conrad u. M. Guthzeit 2846*b*.
- Benzyl-*p*-methyloxyphenyl- α -propionsäure s. Benzylkresol- α -propionsäure.
- Benzyl nitrosomalonsäure s. a. Benzylviolursäure.
- Benzyl oxyphenyl lessigsäure, Entst. aus Benzylphenol dch. Chloressigsäure, Eig. G. Mazzara 250*a*.
- Benzyl oxyphenyl- α -propionsäure, Entst. aus α -Chlorpropionsäure durch Benzylphenolnatrium, Eig., Salze G. Mazzara 1758*b*.
- Benzylphenol, Darst. durch Zinkchlorid A. Liebmam 152*a*; Ueberf. in Benzyl oxyphenyl lessigsäure durch Chloressigsäure G. Mazzara 250*a*; Entst. aus Benzylchlorid, Phenol u. Zink, Uebf. in Benzylphenolsulfosäure E. Rennie 363*a*.
- Benzylphenolsulfosäure, Entst. aus Benzylphenol, Eig., Salze, Uebf. in Trinitrobenzylphenol ders. 363*a*.
- Benzylpiperidin, Entst. aus Piperidin dch. Benzylchlorid, Eig., Anal., Ueberführung in Methylbenzylpiperidin C. Schotten 423*a*.
- Benzylthymol, Acetylverb., Benzoösäureäther G. Mazzara 250*a*.
- Benzylthymolbenzoösäureäther, Entst., Eig. ders. 250*a*.
- i*-Benzylphenylphosphin, Entst. aus Benzylchlorid dch. Phosphenylchlorid u. Zink, Eig., Anal., Verh. geg. Chlor A. Michaelis u. L. Gleichmann 1961*b*.
- Benzylviolursäure, Entst. aus violursäurem Silber dch. Benzylchlorid, Eig., Ident. m. Benzyl nitrosomalonsäure M. Conrad und M. Guthzeit 2849*b*.
- Berberis Aquifolium repens, Wurzel, Isolierung von zwei Alkaloiden H. Parsons 2745*b*.
- Bernsteinsäure, Darst. aus Weinsäure dch. Gährung F. König 172*a*; Einwirk. auf Resorcin, Pyrogallol, Weinsäure u. a. und Chlorzink G. Damm u. L. Schreiner 555*a*; Vorkommen in Rindenüberzug auf Morus alba G. Goldschmidt 1080*a*.
- Beryloxidhydrate J. M. van Bemmelen 2902*b*.
- Bessemer Schlacken, Verarbeitung auf Vanadin G. Witz u. F. Osmond 2358*b*.
- Betaroth, Entst. aus Zuckerrübensaft J. Reinke 1203*a*.
- Bienenwachs, Unters. betr. Cerotinsäure E. Zatzek 2625*b*.
- Biliansäure, Einw. von Salpetersäure P. T. Clève 2366*b*.
- Bitterstoff der Quassa, Isolierung A. Christensen 2624*b*.

- Blätter, junge, Isolirung von Allantoin und Asparagin *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 955a; von Memeoylon tinktorium, Farbstoff *Dragendorff* 1088a.
- Blausäure, Verh. geg. Eiweisslösungen *C. Brame* 2271b; Verbind. mit Salzsäure, Uebf. in Ameisensäure, Ameisensäureäthyläther, Formamidin, Formamid *L. Claisen* u. *F. E. Matthews* 2861b; Einw. auf Bromwasserstoff *dies.* 2362b.
- Blei, basische Salze *A. Ditle* 1438a, 1439a; Verh. geg. Bleinitratlösungen *N. v. Lorenz* 354a; Scheidung und volumetrische Best. *M. E. Haswell* 390a; volumetr. Best. *P. Cassamajor* 1215a; Vertheilung im Organismus der Thiere und Ausscheidung *V. Lehmann* 2627b; Einwirk. von Wasser *A. Allen* 2905b.
- Bleichromat, Verh. bei Verbrennungen *H. Ritthausen* 964a.
- Bleiglanz, Nachweis von Silberspuren auf nassem Wege *J. Krutwig* 307a.
- Bleihydroxyd, Verh. geg. Silbernitrat *ders.* 1264a.
- Bleihydroxyd, Verh. geg. Halogenmetalle *C. L. Müller* u. *G. Kircher* 812a; *G. Vortmann* 1106a; Darst. *A. Fehrmann* 1382b.
- Bleijodid, Ausdehnungscoefficient, Verbind. m. Silberjodid *E. F. Rodwell* 524a; Bildungswärme *Berthelot* 3084b.
- Bleinitrat, Wärmeabsorpt. bei Vermischen mit Natriumcarbonat *E. M. Walton* 78a; Einw. v. Blei *N. v. Lorenz* 354a.
- Bleisulfat, Löslichkeit in Bleiessig, Unlöslichkeit in Bleizucker *K. Stammer* 394a.
- Blut, Verh. geg. Azobenzol, Kaliumchlorat, Schwefelammonium *L. Saarbach* 883a; Hämoglobingehalt bei Thieren, welche an hoh. Orten leben *P. Bert* 1347a; Basensäureverhältnisse *R. Maly* 2266b; Einw. d. Wasserstoffhyperoxyd auf die rothfärbende Substanz *A. Béchamp* 2271b; Nachweis der salpetrigen Säure *G. Bertoni* 2272b; Geschwindigkeit der Gerinnung *K. Hasebroeck* 2386b; gelungene Transfusion nach Sättigung mit Kohlensäure, verhinderte Gerinnung *Landerer* 2386b; -serum Sauerstoffaufnahme *M. Nencki* u. *N. Sieber* 2748b; leukämisches, Gehalt an Nuclein, Hypoxanthin *A. Kossel* 2923b; Uebf. in festen geruchlosen Düngerdch. Eisenoxysulfat *P. M. Delacharlouy* 3093b.
- Blutkörperchen, Chemie der — *L. Woolbridge* 385a; Photometrie d. Absorpt.spektrums *E. Jessen* 952a.
- Boden, Reduktion der Nitrats *Dhérain* und *Maquenne* 2906b, 3081b; mechanische und chemische Analyse *A. Orth* 3025b; Analyse *Vogel* 2636b; Profil des diluvialen Geschiebelehmmergels von Rixdorf bei Berlin *A. Orth* 3027b.
- Borneol, Uebf. in Borneolurethan u. Borneolcarbonat dch. Cyan *A. Haller* 1085a.
- Borneolcarbonat, Entst. a. Borneol dch. Cyan; Eig. *ders.* 1086a.
- Borneolurethan, Entst. a. Borneol dch. Cyan; Eig. *ders.* 1086a.
- Borsäure, Vorkommen im Wasser des toten Meeres *Dieulafoy* 1442a.
- Borwolframsäure, Salze *D. Klein* 923a.
- Branntwein, s. a. Spiritus.
- Brasilein, Krystallinisches, Darst. a. Campecheholz, Eig., Anal., Einw. von Schwefelsäure, Chlor- u. Bromwasserstoffsäure *J. J. Hummel* und *A. G. Perkin* 2343b.
- i-Brasileinbromhydrin, Entsteh. aus Brasilein dch. Bromwasserstoff, Eig., Anal. *dies.* 2345b.
- i-Brasileinchlorhydrin, Entsteh. aus Brasilein dch. Salzsäure, Eig., Anal. *dies.* 2344b.

- i*-Brasileinsulfat, saures, Entst. aus Brasilein dech. Schwefelsäure, Eig., Anal., Verh. geg. Alkohol *ders.* 2343*b*.
- Brechungscoefficient der Terpene *F. Flawitzki* 15*a*; organischer Körper, Bezieh. zu ihrer Zus. *Wiedemann* 467*a*; flüssiger organischer Verbindungen *H. Landolt* 2212*b*; des Schwefels *R. Nasini* 2878*b*; Bezieh. z. Verbrennungswärme organ. Körper *J. Thomsen* 66*a*.
- Brenzcatechin, Ueberf. in Nitro-brenzcatechin, 2 isomere *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 2255*b*; Verhalt. bei Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 2623*b*.
- Brenztraubensäure, Verh. zu thio-schwefelsaur. Natrium *C. Böttger* 892*a*; Uebf. in α -Nitrosopropion-säure *V. Meyer* u. *A. Janny* 1527*a*; Uebf. von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitrocinnamylameisensäure, Indigo *A. Baeyer* 2862*b*.
- Brod, Best. des Mutterkorns *Pühl* 543*a*; Nachweis von Alaun *A. W. Bluth* 1349*a*; Nuclein *W. Klinkenberg* 2630*b*.
- Brom, Verdrängung von Chlor *Berthelot* 2207*b*; Benutzung zur Des-infection *A. Wernich* 1210*a*; Dampfdichte *H. Jahn* 1238*a*, 1334*a*; Einw. auf Schwefelkohlenstoff in Gegenwart tertiärer Alkohole *C. Hell* u. *F. Urech* 1249*a*; elektrolytische Best. neben Chlor *L. P. Kinnicutt* 1775*b*; Dissociation *C. Langer* u. *V. Meyer* 2769*b*.
- m*-Brom-*p*-acetamidobenzylcyanid, Entst. aus *p*-Acetamidobenzylecyanid, Eig., Anal., Uebf. in Bromamidophenylelessigsäure *S. Gabriel* 840*a*.
- m*-Brom-*p*-acetamidohydrozimmtsäure, Entst., Eig., Uebf. in Bromamidozimmtsäure *ders.* 2293*b*.
- m*-Brom-*p*-acetamidophenylelessigsäure, Entst. aus *p*-Acetamidophenylelessigsäure, Eig., Uebf. in *m*-Brom-*p*-amidophenylelessigsäure *ders.* 841*a*.
- Bromacetessigäther, Entst. aus Acetessigester, Eig., Anal., Kupferverbindung, Uebf. in Oxytetrolsäure *C. Duisberg* 1379*a*.
- Bromacetophenon, Darst. *R. Möhlau* 2464*b*; Einw. auf Anilin *ders.* 2466*b*; Ueberf. in Acetophenonphenyläther, Acetophenon-*p*-nitrophenyläther *ders.* 2498*b*.
- Bromacetylcabazol, Entst., Eig. *G. L. Ciamician* u. *P. Silber* 1759*b*.
- Bromacetylsophoretin, Entstehg., Anal. *P. Förster* 216*a*.
- Bromäthylbarbitursäure, Entst. aus Äthylbarbitursäure 2867*b*.
- Bromäthylbenzol, isomer, s. a. Phenylbromäthyl.
- Bromäthyl dimethylphenylphosphoniumbromid, Entst. aus Dimethylphenylphosphin dech. Äthylenbromid, Eig., Anal., Uebf. in Äthylentetramethyldiphenylphosphoniumbromid *L. Gleichmann* 198*a*.
- Bromäthylschwefelsäure, Entst. aus Äthylenbromid, Eig. *F. Beilstein* u. *E. Wiegand* 1368*a*.
- m*-Brom-*p*-amidohydrozimmtsäure, Entst. aus *p*-Amidohydrozimmtsäure, Anal., Uebf. in Bromhydrozimmtsäure, Diazoamidobromhydrozimmtsäure, Const. *S. Gabriel* 2292*b*.
- m*-Brom-*p*-amido phenylelessigsäure, Entst. aus *m*-Brom-*p*-acetamidobenzylecyanid od. aus *p*-Amido phenylelessigsäure, Eig., Anal., Diazotierung, Uebf. in *m*-Bromphenylelessigsäure *ders.* 840*a*.
- Bromanil, Entst. aus Chinontetrahydrür, aus Succinylbernsteinsäureester *F. Herrmann* 931*a*.
- p*-Bromanilin, Uebf. in Azobenzol dech. Natrium *A. Claus* 315*a*; Verh. geg. norm-Propylbromid u. Natrium *ders.* 318*a*; Verh. geg. Nitrobenzol,

- Glycerin u. Schwefelsäure, Uebf. in Bromchinolin *W. La Coste* 557a.
- Bromanthrachinonsulfosäure, Entst. aus Bromanthrachinon durch rauch. Schwefelsäure; Salze *G. Auerbach* 2918b.
- Bromanissäureäthyläther, Verh. gegen Natriumäthylat *L. Balbiano* 251a.
- Bromacrylsäure, isomer, Entst. aus Propargylsäure, Eig., Anal. *E. Baudrowski* 2702b.
- Brombenzol, Uebf. in Dibrombenzole durch Aluminiumchlorid *O. v. Dunreicher* 33a; Ueberf. in *p*-Dibrombenzol und Benzol durch Aluminiumchlorid *ders.* 1866b.
- p*-Brombenzylalkohol, Schmp. *C. L. Jackson* 363a.
- p*-Brombenzylamin, Entst., Eig. *ders.* 363a.
- o*-Brombenzylbromid, Verh. geg. alkoh. Natriumacetat *ders.* 362a.
- m*-Brombenzylbromid, Verh. geg. alkoh. Natriumacetat *ders.* 362a.
- p*-Brombenzylbromid, Verh. geg. alkohol. Natriumacetat *ders.* 362a; Uebf. in Brombenzylamin, Di- und Tribrombenzylamin *ders.* 363a.
- p*-Brombenzyleyanid, Schmelzp. *ders.* 363a.
- Brombornsteinsäureanhydrid, Entst. aus Fumarsäure dehydr. Bromwasserstoff u. Eisessig, Eig., Uebf. in Maleinsäureanhydrid durch Erh. *R. Anschütz u. C. Bennert* 643a.
- Bromcaffein, Eigensch. *R. Maty u. F. Hinteregger* 1083a.
- Bromcampher, Verh. geg. Chlorzink *R. Schiff* 530a; Uebf. in Dibromcampher *J. Kachler u. F. V. Spitzer* 1343a; Uebf. in Dibromcampher dehydr. Phosphorpentabromid *T. Swarts* 1621b.
- Bromcapronsäuren, Uebf. in Lactone *E. Hjelt* 621a.
- Bromcarbostyryl, Entst. aus Brommethylcarbostyryl, Schmp. *P. Friedländer u. A. Weinberg* 1425a; s. a. Brom- α -oxychinolin.
- γ -Bromcarbostyryl, Entstehg. aus α -Amidophenylpropionsäure durch Bromwasserstoff, Eigensch., Analyse *A. Baeyer u. F. Bloem* 2149b.
- Bromchinolin, Entst. aus *p*-Bromanilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure *W. La Coste* 557a; Uebf. in Bromchinolinsulfosäuren *ders.* 1910b; Nitrochinolin *ders.* 1918b.
- Bromchinolinmethyljodid, Uebf. in Bromchinolinmethoxyd, Verh. gegen Natriumalkoholat *ders.* 188a.
- Bromchinolinmethoxyd, Entst. aus Bromchinolinmethyljodid, Eig., Anal. *ders.* 188a.
- α -Bromchinolinsulfosäure, Entstehung aus Bromchinolin dehydr. Pyroschwefelsäure, Eig., Analyse, Salze *ders.* 1912b.
- β -Bromchinolinsulfosäure, Entstehung aus Bromchinolin dehydr. Pyroschwefelsäure, Eig., Analyse, Salze *ders.* 1915b.
- Bromchinon, Entst., Eig. *H. Schulz* 655a; Entst. aus Succinylobernsteinsäureester *F. Herrmann* 933b.
- Bromchloral, Entst. aus Dichloracetal, Eig., Uebf. in polym. Bromchloral *O. Jacobsen u. R. Neumeister* 600a.
- Bromchloralhydrat, Entst. aus Dichloracetal, Eig. *ders.* 600a.
- Bromchloralid, Entst. aus Bromchloral durch rauch. Schwefelsäure *ders.* 600a.
- Bromchloralkoholat, Entst. aus Bromchloral *ders.* 600a.
- Bromchloroform, Entst., Eig. *O. Jacobsen u. R. Neumeister* 601a.
- Bromcitraconanhydrid, Verh. gegen Kali *R. Friedrich* 218a.
- Bromcodein, Uebf. in Aethobromcodein, Phenanthrenderivat *E. v. Gerichten u. H. Schrötter* 1484a.

- α -Bromcrotonsäure, Entst. aus α - β -Dibrombuttersäure u. aus α -Dibrombuttersäure *E. Erlenmeyer* u. *C. L. Müller* 49a.
- Bromcrotonsäure, Entst. aus Dibrombuttersäure *C. Kolbe*, 2246b.
- p*-Bromcumol, Uebf. in Cuminsäure durch Natrium u. Kohlensäure *R. Meyer* u. *E. Müller* 496a; s. a. *p*-Propylbenzoesäure.
- α -Brom-*m-i*-cymol, Entst. aus α -*m-i*-Cymolsulfosäure dch. Brom, Nitroderivat *W. Kelbe* 89a.
- β -Brom-*m-i*-cymol, Entst. aus α -*m-i*-Cymolsulfosäure dch. Brom u. Salzsäure, Diinitroderivat *W. Kelbe* 41a.
- Bromdinitrodiphenylamin, Entst. aus Dinitromethyldiphenylamin, Eig., Anal. *H. Leymann* 1237a.
- α -Bromdinitronaphthalin, Entst. aus Bromnaphthalin, Eig., Uebf. in α -Bromtetranitronaphthalin, α -Tetranitronaphtol, Uebf. in α -Nitrophthal-säure *V. Merz* u. *W. Weith* 2711b. 2723b.
- β -Bromdinitronaphthalin, Entst. aus Bromnaphthalin, Eig., Anal., Uebf. in β -Bromtetranitronaphthalin *V. Merz* u. *W. Weith* 2710b; Uebf. in α -Nitrophthalsäure *dies.* 2724b.
- Bromdipropylacetalacton, Entst. aus Diallylessigsäure durch Bromwasserstoff, Eig., Anal. *E. Hjelt* 267a.
- Brom- α -ditolylpropionsäure, Entst. aus α -Ditolylpropionsäure, Eig., Anal., Salze *A. Haiss* 1478a.
- Bromsumarsäure, Entst. aus Acetylendicarbonsäure dch. Bromwasserstoff, Eig., Anal. *E. Baudrowski* 2697b.
- Bromhydrochinondiacetat, Entst. aus Chinon dch. Acetylbromid, Eig., Uebf. in Bromhydrochinon, Bromchinon *H. Schulz* 654a.
- Bromhydroxybuttersäure, Entst. aus α - β -Dibrombuttersäure durch Dest. mit Natriumcarbonat, Calciumsalz *E. Erlenmeyer* u. *C. L. Müller* 49a.
- o*-Bromhydrozimmtsäure, Entst. aus *o*-Bromzimmtsäure, Eig., Anal. *S. Gabriel* 2296b.
- m*-Bromhydrozimmtsäure, Entst. aus *m*-Brom-*p*-amidohydrozimmtsäure, Eig., Anal., Const. *ders.* 2294b; Entst. aus *m*-Bromzimmtsäure, Eig., Anal. *ders.* 2298b.
- Bromindigo, Entst. aus Bromisatin *A. Baeyer* u. *S. Oekonomides* 2101b.
- Bromisatin, Uebf. in Methylbromisatin, Aethylbromisatin, Acetyl-bromisatin, *i*-Butylbromisatoid *dies.* 2093b.
- Bromjod, spezifische Wärme *K. Strecker* 2352b.
- Bromkorksäure, Entst., Eig., Anal. *F. Gantler* u. *C. Hell* 145a. 148a.
- Brom-*p*-kresol, Entst. aus *p*-Kresol, Eig., Uebf. in Lutorcin *G. Vogt* u. *A. Henninger* 1081a.
- Brommethylecarbostyryl, Entst. aus Aethylcarbostyryl durch Brom oder aus Methylecarbostyryl, Eig., Anal., Uebf. in Bromcarbostyryl *P. Friedländer* u. *A. Weinberg* 1424a.
- Bromnaphthalin, Uebf. in Bromdinitronaphthalin, 2 isomere *V. Merz* u. *W. Weith* 2708b.
- Bromnitro-*p*-benzylphenol, Entst., Eig., Const. *E. Rennie* 1581a.
- Bromnitronaphthalin, Entstehung, Schmp. *J. Guareschi* 528a.
- Bromoxybuttersäure, Entst. aus Dibrombuttersäure, Schmp. *C. Kolbe* 2246b.
- Bromoxy-*i*-buttersäure, Entst. aus Dibrom-*i*-buttersäure, Eig., Uebf. in Oxy-*i*-buttersäure *ders.* 2246b.
- γ -Brom- α -oxychinolin, Entst. aus Carbostyryl, Identität, Uebf. in Dioxychinolin, 2 isomere *P. Friedländer* u. *A. Weinberg* 2682b.
- Brom-*m*-oxychinolin, Entst. aus *m*-Oxychinolin, Eig. *Z. H. Skraup* 2376b.
- Brom-*p*-oxychinolin, Entst. aus *p*-Oxychinolin, Eig., Salze *ders.* 2375b.

- Bromoxypropylmalonlactonsäure, Entst. aus Allylmalonsäure, Uebf. in Dioxypropylmalonlactonsäure *E. Hjelt* 624a.
- s*-Bromoxytoluol, Entstehung aus *s*-Bromtoluidin, Eig., Anal., Uebf. in *s*-Dioxytoluol *R. H. C. Neville* u. *A. Winther* 2991b.
- Bromphenyleystin, Drehungsvermögen *E. Baumann* 1732b.
- m*-Bromphenylessigsäure, Entst. aus *m*-Brom-*p*-amidophenylessigsäure dch. Diazotierung, Eig., Anal. *S. Gabriel* 841a.
- Bromphenylmerkaptursäure, Drehungsvermögen *E. Baumann* 1732b.
- Bromphenylthiocarbizin, Entst. aus Phenylthiocarbizin dch. Brom, Eig. *E. Fischer* 2253b.
- α -Brompropylen, Entst. aus α - β -Dibrombuttersäure durch Destillation mit Natriumcarbonat *E. Erlenmeyer* u. *C. L. Müller* 49a.
- Brompurpureochromsalze *J. M. Jørgensen* 354a.
- Brompyrocoll, Entst., Eig. *G. L. Ciamician* u. *L. Danesi* 373a; Entst. aus Pyrocoll, Eig. *ders.* 1082a.
- Brompyridin, Eig. *L. Danesi* 943a; Entst. aus Pyrrolkalium dch. Bromoform, Identität, Salze, Platinsalz, Krystallform (*G. La Vallé*), Ueb. in Dibrompyridin, Pyridin, Const. *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 1172a.
- Bromsilber, Isomerie *Berthelot* 75a.
- Bromsophoretin, Entst., Anal. *P. Förster* 216a.
- Bromtarconin, Uebf. in Methyl- u. Aethylbromtarconinsäure, Tarconinsäure *E. v. Gerichten* 1459a.
- Bromtheobromin, Uebf. in Aethylderivat *E. Fischer* 33a.
- α -Bromtetranitronaphtalin, Entst. aus Bromnaphtalin, Eig., Anal., Uebf. in α -Tetranitronaphtol, α -Tetranitronaphtylamin, β -Dinitrophthalsäure *V. Merz* u. *W. Weith* 2712b.
- β -Bromtetranitronaphtalin, Entst. aus Bromnaphtalin, Eig., Anal., Uebf. in β -Tetranitronaphtylamin, β -Tetranitronaphtylphenylamin, Dinitrophthalsäure *ders.* 2718b.
- Bromthymohydrochinondiaccetat, Entst. aus Thymochinon dch. Acetylbromid, Eig., Anal. *H. Schulz* 657a.
- s*-Bromtoluidin, Uebf. in *s*-Dioxytoluol (Orcin) *R. H. C. Neville* u. *A. Winther* 2991b.
- Brom-*p*-toluidin, Uebf. in Xylidin dch. Jodmethyl u. Natrium *A. Claus* 316a.
- s*-Bromtoluolsulfosäure, Uebf. in *s*-Dioxytoluol (Orcin) durch Kalischmelze *R. H. C. Neville* u. *A. Winther* 2990b.
- Bromtoluylsäure, Entst. aus Diazom-xylol, Eig. *J. Rensen* u. *M. Kuhara* 951a.
- p*-Bromtoluylsäure, Schmp. *J. L. Jackson* 363a.
- Bromvaleriansäure, Entst., Uebf. in α -Amidovaleriansäure *V. Justin* 360a.
- Bromwasserstoff, Volumgewicht d. Lösung *Biel* 1090a; spec. Wärme *K. Strecker* 2352b.
- Bromzimmtsäure, Const. *J. Plöchl* 1946b.
- α -Bromzimmtsäure, Verh. gegen Schwefelsäure *R. Leuckart* 16a.
- β -Bromzimmtsäure, Verh. gegen Schwefelsäure *ders.* 17a.
- o*-Bromzimmtsäure, Entst. aus *o*-Amidozimmtsäure, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Bromhydrozimmtsäure *S. Gabriel* 2295b.
- m*-Bromzimmtsäure, Entst. aus *m*-Amidozimmtsäure, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Bromhydrozimmtsäure *ders.* 2297b.
- p*-Bromzimmtsäure, Entst. aus *p*-Amidozimmtsäure, Eig., Anal. *ders.* 2300b.

- Bronze antiker Geräthschaften, Anal. *W. Flight* 1338a; Vorkommen von antiker Hart— *E. Reier* 1339a; Patinabildung *R. Weber* 2359b.
- Bronzedenkmäler, Erhaltung *J. W. Brühl* 544a.
- Brucin, Destillationsprodukt m. Kali, Aehnlichkeit mit Oel aus Cinchonin *O. de Coninck* 2378b.
- Buchsbaum (Parenchym), Gehalt an Vasculose, Cellulose u. Paracellulose *E. Frey* u. *Urbain* 86a.
- Büretten für ätzende Flüssigkeiten *N. H. Darton* 1463a; Anfertigung und Correktion *W. Ostwald* 2275b.
- Butter, Prüfung *J. Munier* 2759b.
- Butterfett, Best. des specifischen Gewichts *A. Meyer* 258a.
- Buttersäure, Kalksalz, Krystallwassergehalt, Löslichkeitskurve *O. Hecht* 2248b.
- norm*-Butylaldehydammoniak, Entst., Eig., Uebf. in *norm*-Amidovaleriansäure *A. Lipp* 933a.
- i*-Butylaldehyd, Uebf. in *i*-Butylaldehydoxim durch Hydroxylamin *J. Petraczek* 2784b.
- i*-Butylaldoxim, Entst. aus *i*-Butylaldehyd dch. Hydroxylamin, Eig., Anal. *ders.* 2784b.
- ps*-Butylalkohol, Tension des Dampfes bei verschiedenen Temperaturen *Naccari* u. *Pagliani* 523a.
- i*-Butylalkohol, Verh. geg. Salicylsäure und Zinkchlorid *A. Liebmann* 153a; Tension des Dampfes b. verschiedenen Temperaturen *Naccari* u. *Pagliani* 523a; Uebf. in *i*-Butylbenzol durch Chlorzink *H. Goldschmidt* 1425a.
- tert*-Butylalkohol, Uebf. in Mono-, Di- u. Trichlorbutan *de Bouvette* 946a.
- i*-Butylamin, Entst. aus Valeramid durch alkalisches Brom *A. W. Hofmann* 760a. 769a.
- i*-Butylanilin, Eig., Salze *C. Giannetti* 1759b.
- i*-Butylbenzol, Entst. aus Benzol, *i*-Butylalkohol u. Chlorzink *H. Goldschmidt* 1066a; Entst. aus *i*-Butylalkohol dch. Benzol und Chlorzink *ders.* 1425a.
- i*-Butylbromisatoid, Entst. aus Bromisatinsilber dch. Isobutyljodid, Eig., Anal. *A. Baeyer* u. *S. Oekonomides* 2097b.
- Butylchloral, Uebf. in Trichlorbutylalkohol dch. Zinkäthyl *K. Garzaroli-Thurnlackh* 2619b.
- Butylchloralhydrat, Verhalten im Thierorganismus v. *Mering* 1021a.
- Butyldisulfido, Eig., Anal. *W. Spring* u. *Legros* 1940b.
- Butylglycerinsäure, Entst. aus Butylglycidsäure, Eig., Salze, Anal. *P. Melikoff* 2587b.
- Butylglycidsäure, Entst. aus Chloroxybuttersäure, Eig., Salze, Uebf. in Chloroxybuttersäure (isomer), Butylglycerinsäure *P. Melikoff* 2587b.
- i*-Butylhydrochinon, Entst. aus Hydrochinon durch *i*-butylschwefelsaures Kali *S. Schubert* 2621b.
- i*-Butylmethylketonsulfonsäure, Natriumsalz, Entst. aus Mesityloxyd, Anal. *A. Pinner* 592a.
- i*-Butylphenol, Darst., Sulfosäure *A. Liebmann* 150a; Uebf. in Disulfosäure *ders.* 1990b.
- i*-Butylphenoldisulfosäure, Entst. aus *i*-Butylphenol, Eig., Baryumsalz, Anal. *ders.* 1990b.
- i*-Butylphenolsulfosäure, Darst., Eig., Anal., *ders.* 151a.
- i*-Butylphenyläthyläther, Siedep., Uebf. in Nitroäther, Amidoäther *ders.* 1991b.
- i*-Butyraldehyd, Verh. geg. wasserentziehende Mittel *W. Fosseck* 2363b.
- Butyramid, Uebf. in Propylbutyrylharnstoff *A. W. Hofmann* 757a; Darst. aus Ammoniumbutyrat dch. Erhitzen *ders.* 982a.
- i*-Butyramid, Uebf. in *i*-Butyrbromamid, *i*-Propylcyansäureäther, Di-

- propylharnstoff, *i*-Propyl-*i*-butyrylharnstoff *ders.* 755a; Darst. aus Ammonium-*i*-butyrat *deh.* Erhitzen, Schmp. *ders.* 982a.
- i*-Butyltoluol, Entst. aus Toluol durch *i*-Butylalkohol und Chlorzink *H. Goldschmidt* 1067a.
- i*-Butylvalerylharnstoff, Entst. aus Valeramid *deh.* alkalisches Brom, Eig., Anal. *A. W. Hofmann* 758a.
- i*-Butyrbromamid, Entst. aus *i*-Butyramid durch Brom, Eig., Uebf. in *i*-Butyramid u. Di-*i*-butyramid *deh.* Erhitzen, in *i*-Propylamin *deh.* Kali, in *i*-Propyloxyansäureäther, Di-*i*-propylharnstoff durch Carbonat *ders.* 755a.
- Buxin, Isolierung aus *Buxus sempervirens* *P. E. Alessandri* 1200a.
- Buxus sempervirens*, Isolierung v. Buxin, Parabuxin *ders.* 1200a.
- C.
- Cacao, Nuclein *W. Klinkenberg* 2630b.
- Cadmium, Atomgewicht *J. P. Cooke* 80a; Nachweis neb. Kupfer bei der Gesamtanalyse *A. Orlowski* 1215a; -sulfid, Verh. geg. Schwefelkalium u. Schwefelammonium *E. Donath* und *J. Mayrhofer* 259a.
- Cäsium, Darst. *C. Setterberg* 526a.
- Caffein, Einw. von Brom, v. Chlor *R. Maly* u. *F. Hinteregger* 1083a.
- Caffolin, Verh. geg. Oxydation mit Ferricyankalium u. mit Kaliumpermanganat *E. Fischer* 30a.
- Caffursäure, Entst. aus Apocaffein *R. Maly* u. *R. Andreasch* 1084a.
- Calcit, Entst. auf künstlichem Wege *L. Bourgeois* 1754b.
- Calcium, Trennung v. Baryum *deh.* chroms. Kali *Meschevski* 2755b.
- Calcium- α -naphtylat, Verh. bei Erhitzen, Uebf. in α -Dinaphtylenäther *H. v. Niederhäusern* 1121a.
- Calcium- β -naphthalat, Verh. beim Erhitzen, Uebf. in β -Dinaphtylenoxyd *ders.* 1122a.
- Calciumphenylat, Verh. b. Erhitzen, Ueberführung in Diphenylenoxyd *ders.* 1119a.
- Calciumphosphat, Uebf. in Apatit *deh.* Natriumchlorid *A. Ditte* 1750b.
- California Bay-tree, Fettsäure, Umbellulonsäure in der Nuss *J. M. Stillmann* u. *E. C. O'Neill* 2019b.
- Campecheholz, Darst. v. Hämatein, Brasileïn, Entsteh. von *i*-Hämatein *J. J. Hummel* u. *A. G. Perkin* 2337b.
- Campher, Verbindung mit Aldehyd *P. Cazeneuve* 252a; Uebf. in Dichlorcampher *ders.* 1085a.
- Campholurethan, Verbindung mit Benzaldehyd *A. Haller* 1200a.
- Capillaritätsconstanten d. Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte *R. Schiff* 2965b.
- Caprinsäure, Uebf. in Decan (norm.) *F. Krafft* 1695b; s. a. Decoxylsäure.
- Caprolacton, Entst., Eig. *E. Hjelt* 617a.
- Capronamid (norm), Ueberführ. in Amylcaproylharnstoff *deh.* alkalisches Brom *A. W. Hofmann* 758a; in Amylamin *ders.* 770a; Darst. aus caprons. Ammoniak *deh.* Erhitzen, *A. W. Hofmann* 983a; Entst. aus Harzöl, Eig., Anal., Quecksilberverbindg. *W. Kelbe* u. *C. Warth* 311a.
- i*-Capronamid, Uebf. in Amyl-*i*-caproylharnstoff durch alkalisches Brom *ders.* 758a; in Amylamin, gew., *ders.* 770a; Darstellung aus *i*-caprons. Ammoniak *deh.* Erhitzen, Eig. *ders.* 983a.
- Capronsäure, Vorkomm. im Harzöl, Eig., Anal., Äthylester, Salze, Amid, Identität m. Methylpropyleessigsäure *W. Kelbe* u. *C. Warth* 308a.
- Caprylamid s. Oktoxyamid.
- Caprylsäure s. a. Oktoxylsäure.
- Carbacetessigester, Entsteh. aus Acotessigester *deh.* Salzsäure, Eig., Anal. *C. Duisberg* 1387a.
- Carbazol, Uebf. in Carbazolsäure *G. L. Ciamician* u. *P. Silber* 1759b.

- Carbazolsäure, Entst. a. Carbazol, Eig., Salze *dies.* 1739*b*.
- Carbonate der alkalischen Erden, Darst. in krystallisirter Form auf künstl. Wege *L. Bourgeois* 1754*b*; der alkalischen Erden im Wasser volumetr. Best. *A. Houzeau* 3097*b*.
- Carbostyryl, Uebf. in Oxalylanthraniisäure, Chlorchinolin *P. Friedländer* u. *H. Ostermaier* 332*a*; Entst. aus Chlorchinolin *dies.* 335*a*; Const. *dies.* 337*a*; Uebf. in Aethylcarbostyryl *P. Friedländer* u. *A. Weinberg* 1422*a*.
- Carbotrithiohexabromid, Entst. aus Schwefelkohlenstoff dch. Brom, Eig., Anal., Verh. geg. Reagentien, Const. *C. Hell* u. *F. Urech* 273*a*.
- Carboxylcornicularsäurelacton, Entst., Eig., Const. *A. Spiegel* 1546*a*.
- Carobin, Vork. in *Jacoranda procera* *T. Peckolt* 1578*a*.
- Carvacrol, Vorkomm. i. ätherischen Öle von *Satureja hortensis* *E. Jahns* 816*a*.
- Casein, Verh. geg. lösliche Fermente (Papain u. Pepsin) *O. Schmiedeberg* 255*a*; Verh. in der Milch *L. Hermann* 383*a*; Nichtbildung in der Milch a. Kosten d. Albumins *Schmidt-Mühlheim* 2751*b*.
- Caulosterin, Isolirung a. den Wurzeln d. Lupinen. Eig. *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 954*a*.
- Celastrus scandens, Anal. d. Rinde *H. Bernhard* 544*a*.
- Cellulose, Verdauung *H. Tappeiner* 999*a*; *Duclaux* 1584*a*; Nitrirungsgrenzen *Vielle* 2253*b*.
- Cemente, Anal., Darst. *H. Le Châtelier* 1192*a*.
- Cerealien, Vork. von α - u. β -Amylan *C. O'Sullivan* 735*a*.
- Cerium, Stellung im periodischen System der Elemente *B. Brauner* 116*a*; Salze *W. N. Hartley* 1439*a*.
- Ceriumtetrafluorid, Darst., Anal., Doppelsalz mit Kaliumfluorid *B. Brauner* 109*a*.
- Cerotinsäure, einheitliche Substanz *E. Zatzek* 2625*b*.
- Chaptalisiren des Weins, Erkong. *R. Kayser* 1095*a*.
- Chinaalkaloid, neues, aus China cuprea *D. Howard* und *J. Hodgkin* 734*a*.
- China cuprea, neues Alkaloid aus — *dies.* 734*a*; Gehalt an Hydrocinchonin *O. Hesse* 855*a*; Gehalt an Homöchinin (Anal.) *ders.* 857*a*.
- Chinaldin, Entst. aus Anilin, Nitrobenzol, Schwefelsäure dch. Glycol od. Aldehyd, Salze, Uebf. in Nitrochinolincarbonsäure, Acetylanthraniisäure, Oxalsäure, Anthranilsäure *O. Doebner* u. *W. v. Miller* 3075*b*.
- o*-Chinanisol, s. a. *o*-Methoxychinolin.
- p*-Chinanisol s. a. *p*-Methoxychinolin.
- Chinarinden, Gehalt an Cinchotin, Hydrocinchonidin, Hydrochinidin *C. Forst* u. *C. Böhrlinger* 519*a*; Untersuchg. nach *Prollius* *J. Biehl* 1093*a*.
- Chinasäure, Aetherificirg. m. *i*-Butylalkohol und Essigsäure *N. Menschutkin* 164*a*.
- Chinesische Gelbbeere, Glycosid Sophorin der —, Uebf. in Isodulcit u. Sophorotin *P. Foerster* 214*a*.
- Chinhydrondicarbonsäure, Bez. z. Oxytetroisäure *C. Duisberg* 1385*a*.
- Chinidin, Verh. zu Chinin *C. H. Wood* u. *E. L. Barret* 380*a*; Uebf. in Chitenidin durch Permanganat *C. Forst* u. *C. Böhrlinger* 1659*b*.
- Chinin, Verh. zu Chinidin *C. H. Wood* u. *E. L. Barret* 380*a*; Quant. Best. *J. E. de Vry* 1091*a*; Synth. (?) *E. A. Maumené* 1193*a*; jodsaures u. bromsaures, Wirkung auf den Organismus *C. Cameron* 1587*a*; Chlorhydrat, Verh. geg. Silbernitrat *Vulpinus* 2274*b*.
- Chinolepidin, Entst. aus Tetrahydrocinchoninsäure dch. Zinkstaub, Eig., Salze *H. Weidel* 732*a*.

- Chinolin, Verh. geg. Halogenalkyle
A. Claus 475*a*; Uebf. in Dimethylanilin durch Jodmethyl *G. Körner* 528*a*; Uebf. in Chinolinsulfosäure (2 isomere) *K. Bedall* u. *O. Fischer* 684*a*; Verh. geg. Jodalkyle *W. La Coste* 809*a*; Entst. aus Cinchonin, Eig. *O. de Coninck* 948*a*; Verbind. mit Bisulfiten *H. Brunck* u. *C. Gräbe* 1783*b*; Ueberf. in *m*-Sulfosäuren, *m*-Oxychinolin *O. Fischer* 1979*b*; Uebf. in Chinolinglycocoläthyläther, Chinolinbetain *O. Rhoussopoulos* 2006*b*; Einw. v. Brom *E. Grimaux* 2254*b*, 2371*b*; Uebf. in Oxäthylchinolinchlorid dch. Äthylenchlorhydrin *A. Wurtz* 2377*b*; Einw. von Dichlorhydrin, Tribromhydrin, Äthyljodid, Chloroessigsäure *A. Pictet* 2377*b*; Entst. aus *o*-Amidobenzaldehyd durch Aldehyd und Kali *P. Friedländer* 2574*b*.
- o*-Chinolinbenzcarbonsäure, Entst. aus Chinolinsulfosäure, Uebf. in Methyljodid *W. La Coste* 196*a*.
- o*-Chinolinbenzcarbonsäuremethyljodid, Entst., Verh. gegen Silberoxyd *ders.* 196*a*.
- Chinolinbetain, Entst. aus Chinolinglycocoläthyläther, Eig., Analyse, Salze *O. Rhoussopoulos* 2007*b*.
- Chinolinglycocoläthyläther, Entst. aus Chinolin dch. Chloroessigäther, Chlorhydrat, Anal., Platinsalz, Uebf. in Betain *ders.* 2006*b*.
- Chinolinmethyljodid, Verh. geg. Silberoxyd *W. La Coste* 192*a*; geg. Pikrinsäure *ders.* 193*a*; geg. Kali *ders.* 194*a*.
- Chinolinmethoxyd, Entst. aus Chinolinmethyljodid dch. Kali *ders.* 194*a*.
- Chinolinsulfosäure (2 isomere), *K. Bedall* u. *O. Fischer* 684*a*.
- m*-Chinolinsulfosäure, Uebf. in Oxychinolin, Eig. *O. Fischer* 1979*b*.
- Chinon, Uebf. in Chlorhydrochinon *S. Levy* u. *G. Schultz* 372*a*; Verh. geg. Acetylchlorid, Uebf. in Mono- u. Dichlorhydrochinondiacetat, Mono- und Dibromhydrochinondiacetat *H. Schulz* 653*a*; Einw. auf *p*-Nitranilin, *o*-Nitranilin, *m*-Nitranilin *A. Hebebrand* 1974*b*.
- Chinone, Best. der Const. durch Aldehydammoniakreaktion *F. Japp* u. *F. Sreatfeild* 1451*a*.
- Chinonhydrodicarbonsäure, Entstehung aus Succinylobernsteinsäureester, Äthylester, Eig., Salze *F. Herrmann* 932*a*.
- Chinontetrahydrür, Entstehg. aus Succinylobernsteinsäureester, Eig., Uebf. in Bromanil *ders.* 931*a*.
- Chinophenol, s. *a*. Oxychinolin.
- α -Chinophenol, Ident. mit *o*-Oxychinolin *Z. D. Skraup* 894*a*.
- β -Chinophenol (*Weidel* u. *Cobenzl*), s. *a*. *p*-Oxychinolin.
- Chitenidin, Entst. aus Chinidin dch. Permanganat, Eig., Anal., Salze *C. Foret* u. *C. Böhlinger* 1659*b*.
- Chlor, Einw. auf Sulfoverbindungen und organische Oxysulfide *W. Spring* u. *C. Winssinger* 445*a*; volumetr. Best. d. — v. *Volhard* *Cappa* 541*a*; Best. neben Brom und Jod *C. L. Müller* u. *G. Kircher* 812*a*, *G. Fortmann* 1106*a*; Best. mittelst Gooch'scher Filtration *D. Lindo* 1464*a*; Best. neben Brom auf elektrol. Wege *L. P. Kinnicutt* 1775*b*; Verdrängung dch. Brom *Berthelot* 2207*b*; Vereinigung mit Wasserstoff ohne Eintreten v. Volumenveränderung, Vorlesungsvers. *A. W. Hofmann* 2656*b*; Dissoc. *C. Langer* u. *V. Meyer* 2769*b*.
- Chloracetal, Uebf. in Chlorbromal *O. Jacobsen* u. *R. Neumeister* 600*a*; Entst., Uebf. in Chloracetaldehyd *C. Natterer* 2245*b*.
- Chloracetamsäure, s. Trichloracetchloramid.
- Chloracetessigäther, Ueberf. in Chlornitrosoessigäther dch. Salpetersäure *M. Präpper* 1154*a*.

- Chloracetylchlorid, Entstehg. aus Silberacetat dch. Chlor *J. Krutwig* 1340a.
- Chloräthyltricarbonsäure-ester, Uebf. in Äthoxyäthyltricarbonsäure, Propargylpentacarbonsäureester *C. A. Bischoff* und *A. Emmert* 1108a.
- Chloräthylcarbostyryl, Entst. aus Dichlorchinolin durch alkohol. Kali, Uebf. in Chlorcarbostyryl *P. Friedländer* u. *H. Ostermaier* 336a.
- Chloral, Uebf. in Dimethyl-*i*-propylcarbinol dch. Zinkmethyl *B. Rizza* 358a; Einw. v. Zinkmethyl, Uebf. in Dimethyl-*i*-propylcarbinol *ders.* 948a; Einw. von Aldehyd *V. Meyer* u. *A. Janny* 1325a.
- Chloraldehyd, Entst. aus Chloracetal, Eig. *C. Natterer* 2245b.
- Chloralhydrat, Uebf. in Urochlo-
ralsäure dch. Thierorganismus v. *Me-
ring* 1019a.
- β -Chlorallylacetat *L. Henry* 3086b.
- α -Chlorallylalkohol, Entst. aus Epichlorhydrin dch. verd. Potasche-
lösung, Eig., Acetat, Bromid, Sulfo-
cyanat, Nitrat *ders.* 3085b.
- β -Chlorallylchlorid, Entst. aus Acrolein, Eig., Anal. *P. von Rom-
burgh* 244a.
- Chloramidoeugenol, Entsteh. aus Nitro-eugenol, Eig., Acetylverbindg. *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 2256b.
- Chloranil, s. a. Tetrachlorchinon, *H. v. Knapp* u. *G. Schultz* 372a.
- o*-Chloranilin, Ueberf. in Chlordi-
bromanilin *C. Langer* 1064a.
- m*-Chloranilin, Uebf. in Chlordi-
bromanilin *ders.* 1065a.
- p*-Chloranilin, Ueberf. in Chlor-
chinolin dch. Nitrobenzol, Glycerin
u. Schwefelsäure *W. La Coste* 559a;
Uebf. in Trichloranilin *C. Langer*
1064a.
- Chlor-*o*-anisidin, Entst. aus *o*-Ni-
troanisol durch Reduktion mit Zinn
u. Salzsäure, Eig., Analyse, Salze,
Acetylderiv., Nitroprodukte, Thio-
harnstoff, Chloranisol *F. Herold*
1685b.
- Chloranisol, Entst. aus Chlor-*o*-anis-
idin *ders.* 1687b.
- Chlorbenzol, Verh. geg. Aluminium-
chlorid *O. v. Dunreicher* 1866b.
- Chlorbenzylmalonylamid, Entst.
aus Benzylchlorformalsäureester, Eig.,
Anal. *C. A. Bischoff* u. *A. Emmert*
1119a.
- Chlorbernsteinsäure, Entst. aus
Fumarsäure dch. Salzsäure u. Eis-
essig, Eig., Uebf. in d. Anhydrid
(Verh. beim Erhitzen) *R. Anschütz*
u. *C. Bennert* 641a.
- Chlorbernsteinsäureanhydrid,
Entst. aus Fumarsäure durch Ace-
tylchlorid oder aus Maleinsäure-
anhydrid dch. Salzsäure *W. H. Per-
kin* 2362b.
- Chlorbrom, spezifische Wärme *K.
Strecker* 2352b.
- Chlorbromacrylsäure, Uebf. in
Chlortribromacrylsäure *C. F. Mabery*
u. *R. Lloyd* 1756b.
- Chlorbromal, Entst. aus Chloracetal,
Eig. *O. Jacobsen* u. *R. Neumeister*
601a; Uebf. in Bromdichloressigsäure
R. Neumeister 602a.
- Chlorbromalhydrat, Entst. aus
Chloracetal, Eig. *O. Jacobsen* u.
R. Neumeister 601a.
- Chlorbromalalkoholat, Entst., Eig.
ders. 601a.
- Chlorbromchinon, Entst., Eig.
H. Schulz 657a.
- Chlorbromhydrochinon, Entst.
aus Chlorbromhydrochinondiacetat,
Eig., Uebf. in Chlorbromchinon
ders. 656a.
- Chlorbromhydrochinondiacetat,
Entst. aus Chlorchinon dch. Acetyl-
bromid, Eig., Anal., Uebf. in Chlor-
bromhydrochinon, Chlorbromchinon
ders. 656a.
- Chlorbromjodaerylsäure, Entst.
aus Brompropionsäure dch. Chlorjod,

- Eig., Salze *C. Mabery u. R. Lloyd* 1756*b*.
- Chlorbromoform, Entst., Eig. *O. Jacobsen u. R. Neumeister* 601*a*.
- Chlorbutan, Entst. aus tert. Butylalkohol *de Bouvette* 946*a*.
- Chlorcalcium, Entwässerung durch Erhitzen *A. Weber* 2316*b*.
- Chlorcampher, isomer, Entst., Eig. *P. Cazeneuve* 1760*b*.
- Chlorcarbostryl, Entst. aus Chloräthylcarbostryl, Eig., Anal. *P. Friedländer u. H. Ostermaier* 336*a*; Entst. aus *o*-Amidophenylpropionsäure *A. Spiegel* 337*a*; s. a. Chlor- α -oxychinolin.
- α - γ -Chlorcarbostryl, Entst. aus *o*-Amidophenylpropionsäure dech. Salzsäure, Eig., Anal., Uebf. in Dichlorchinolin dech. Phosphopentachlorid, Const. *A. Baeyer u. F. Bloem* 2148*b*.
- Chlorchinolin, Entst. aus Oxycarbostryl durch Phosphorpentachlorid, Eig., Anal., Platinsalz, Uebf. in Carbostryl, Äthylcarbostryl, Methylcarbostryl, Phenylcarbostryl *P. Friedländer u. H. Ostermaier* 333*a*; Entst. aus *p*-Chloranilin dech. Nitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure, Eig., Anal., Verh. geg. Jodmethyl *W. La Coste* 559*a*.
- p*-Chlorchinolin, Platinsalz *Z. D. Skraup* 894*a*.
- Chlorchinon, Verh. geg. Acetylchlorid, Acetylbromid *H. Schulz* 656*a*.
- α -Chlorchinophenol, s. α -Chloroxychinolin.
- α -Chlorcrotonsäure, Verh. gegen wässriges Kali *R. Friedrich* 218*a*.
- β -Chlorcrotonsäure, Verh. gegen wässriges u. alkoholisches Kali, Uebf. in Tetrolsäure *R. Friedrich* 218*a*.
- β -Chlor-*i*-crotonsäure, Verh. geg. alkohol. Kali *ders.* 218*a*.
- Chlorcrotylalkohol, Entst. aus Trichlorbutylalkohol durch Zink *K. Garzaroli-Thurnlackh* 2619*b*.
- Chlordianilidochinon, Entst. aus Trichlorchinon durch Anilin, Eig., Uebf. in Chlordianilidohydrochinon *H. v. Knapp u. G. Schultz* 371*a*.
- Chlordianilidohydrochinon, Entsteh., Eig. *ders.* 371*a*.
- Chlordibromacetamid, Entst., Eig. *R. Neumeister* 604*a*.
- o*-Chlordibromanilin, Entst. aus *o*-Chloranilin, Eig., Anal. *C. Langer* 1064*a*.
- Chlordibromessigsäure, Entst. aus Chlorbromal dech. rauch. Salpetersäure, Eig., Salze, Äthyläther, Acetamid *R. Neumeister* 603*a*.
- Chlordinitrobenzol, Einw. auf Rosanilin *E. Nötting* 1453*a*.
- Chlor-*o*-dinitrobenzol, Uebf. in Chlornitrobenzolsulfosäure dech. Natriumbisulfid *A. Laubenheimer* 597*a*.
- Chlordiphenyläthan, Entst. aus Chloraldehyd dech. Benzol u. Schwefelsäure, Uebf. in Triphenyläthan dech. Benzol u. Aluminiumchlorid *E. Waas* 1129*a*.
- Chloressigsäure, Entst. aus Chlormalonsäure dech. Erhitzen *M. Conrad u. M. Guthzeit* 606*a*; Uebf. von β -Lutidin in Betain *A. Pictet* 2378*b*.
- Chlorfumarsäure, Entsteh. aus Äthylendicarbonsäure dech. Salzsäure, Eig., Anal., Salze, Identität *E. Baudrowski* 2695*b*.
- Chlorhydrochinon, Entst. aus Chinon, Eig., Krystallformen *S. Levy u. G. Schultz* 372*a*.
- Chlorhydrochinondiacetat, Entst. aus Chinon durch Acetylchlorid *H. Schulz* 654*a*.
- Chloride, Best. im Harn *G. Firnig* 387*a*.
- γ -Chlorisophtalsäure, Entst. aus γ -Diazisophtalsäure, Eig., Salze, Äthyläther *B. Beyer* 2369*b*.
- Chlorjodide, Bildungswärme *J. Thomsen* 3021*b*.
- Chlorkalk, Zus. *W. Kraut* 2734*b*; Nachweis im Wasser *A. Anthony* 2931*b*.
- Chlorkohlensäureäther, Einw. auf Tetrolurethan *Cianician u. Denn-*

- steht 943a; Uebf. von Pyrrolkalium in Tetrolurethan *dis.* 2579b.
- Chlorlithium, Darst., Verh. *W. Kraut* 2734b.
- Chlormalonsäure, Entst. aus betr. Ester, Eig., Anal., Uebf. in Chlor-essigsäure, Imidodimalonylamid, Amidomalonylamid *M. Conrad u. M. Guthzeit* 605a.
- Chlormalonylamid, Uebf. in Imidodimalonylamid, Amidomalonylamid *dis.* 607a.
- Chlormethylnoropiansäure, Entsteh. aus Methylnoropiansäure, Eig. *O. Prinz* 81a.
- Chlornaphtochinonanilid, Entst. aus Dichlornaphtochinon, Eig., Uebf. in Hydrochinonderiv. *H. v. Knapp u. G. Schultz* 372a; Nitrierung, Bromierung *A. Plagemann* 485a.
- Chlornaphtochinon-*p*-bromanilid, Entst. aus Chlornaphtochinonanilid od. Dichlornaphtochinon dech. *p*-Bromanilin, Eig., Anal. *O. Plagemann* 486a.
- Chlornaphtochinonbrom-*o*-toluidid, Entsteh. aus Chlornaphtochinon-*o*-toluidid, Eig. *ders.* 487a.
- Chlornaphtochinonbrom-*p*-toluidid, Entst. aus Chlornaphtochinon-*p*-toluidid, Eig., Anal. *ders.* 487a.
- Chlornaphtochinon-*m*-nitranilid, Entst. aus Dichlornaphtochinon dech. *m*-Nitranilin, Eig., Anal. *ders.* 485a.
- Chlornaphtochinon-*p*-nitranilid, Entst. aus Chlornaphtochinonanilid od. Dichlornaphtochinon dech. *p*-Nitranilin, Eig., Anal. *ders.* 485a.
- Chlornaphtochinonnitro-*o*-toluidid, Entst. aus Chlornaphtochinon-*o*-toluidid, Eig., *ders.* 487a.
- Chlornaphtochinonnitro-*p*-toluidid, Entst. aus Chlornaphtochinon-*p*-toluidid, Eig., Anal. *ders.* 487a.
- Chlornaphtochinon-*o*-toluidid, Entst. aus Dichlornaphtochinon dech. *o*-Toluidin, Eig., Nitrierung, Bromierung *ders.* 487a.
- Chlornaphtochinon-*p*-toluidid, Entst. aus Dichlornaphtochinon dech. *p*-Toluidin, Eig., Anal., Nitrierung, Bromierung *ders.* 487a.
- Chlornaphtohydrochinonanilid, Entst., Eig., Acetylprodukt *H. v. Knapp u. G. Schultz* 372a.
- Chlornaphtol, Entst. aus α -Naphthol dech. Phosphorpentachlorid, Eig., Anal., Uebf. in Phtalsäure *A. Claus und H. Oehler* 313a.
- Chlor-*o*-nitrobenzolsulfosäure, Natriumsalz, Entst. aus Chlor-*o*-dinitrobenzol durch Natriumbisulfit, Eig., Anal., Amidverbindung *A. Laubenheimer* 597a.
- Chlornitronaphtalin, Einw. auf Rosanilin *E. Nötting* 1454a.
- Chlornitrosoessigäther, Entsteh. aus Acetessigäther durch Salpetersäure *M. Pröpper* 1154a.
- Chloroform, Entd. in Vergiftungsfällen *D. Vitali* 541a.
- Chlorophyll, spektroskopische Untersuchung *W. J. Russell u. W. Lapraik* 2746b.
- Chloropiansäure, Entst. aus Opiansäure, Eig. *O. Prinz* 81a.
- Chloroxindol, Einw. von Jodmethyl *A. Baeyer* 786a.
- Chloroxybuttersäure, Entst. aus *i*-Crotonsäure durch unterchlorige Säure, Eig., Salze, Uebf. in Butylglycidsäure *P. Melikoff* 2586b; Entst. aus Butylglycidsäure dech. Salzsäure, Eig., Anal. *ders.* 2587b.
- α -Chloroxychinolin, Entst. aus α -Dioxychinolin durch Phosphorpentachlorid, Eig., Anal. *P. Friedländer u. A. Weinberg* 2685b.
- β -Chlor- α -oxychinolin, Entst. aus α - β -Dichlorchinolin dech. Aetherbildung u. Verseifung, Isomerie mit Chlorcarbostyryl (Baeyer u. Bloem),

- Verh. gegen Phosphorpentachlorid, Uebf. in α -, β -Dioxychinolin, γ -Brom-*dies* 2680*b*.
- β -Chlor- α -oxychinolinäthyläther, Eig. *dies*, 2684*b*.
- γ -Chlor- α -oxychinolinäthyläther, Entst. aus α - γ -Dichlorchinolin dech. alkoholisches Kali, Eig. *dies*, 2684*b*.
- Chlorphtalsäure, Entst. aus Dinitedichlornaphtalin, Eig., Salze, *A. Claus u. M. Dehne* 320*a*; Entst. aus Chlor- β -naphtol *dies*, 321*a*.
- α -Chlorpropionsäure, Darst. aus milchsaurem Kalk, Uebf. in Benzyl-oxyphenyl- α -propionsäure dech. Benzylphenolatnatrium, in Benzyl-*p*-methoxyphenyl- α -propionsäure *G. Mazzara* 1758*b*.
- β -Chlorpropionsäureester, Uebf. in Propenyltricarbonsäuremethyldiäthylester dech. Natriummalonsäureester *C. A. Bischoff u. A. Emmert* 1107*a*.
- β -Chlorpropylidenchlorid, Entst., Eig. *P. von Romburgh* 929*a*.
- Chlorsäure, quant. Best. *Becker* 391*a*; Salze, Bildung durch elektrischen Strom aus Chlormetallen *A. Lidow u. W. Tischomirow* 1568*b*.
- Chlorschwefel, Darst. aus Schwefelblumen dech. Chlorgas *J. C. Bel* 1338*a*.
- Chlorsilber, Isomerie *Berthelot* 75*a*.
- Chlorstrychninplatinkalium, Verh. gegen Schwefelecyankalium *F. W. Clarke u. M. E. Owens* 352*a*.
- Chlorsulfosäure, Verh. gegen β -Naphtol *H. E. Armstrong* 203*a*; Einw. auf Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Kohle *K. Heumann u. P. Köchlin* 416*a*; Einw. auf Aethylalkohol *N. Stempnewsky* 947*a*; Bildung von Säurechloriden *K. Heumann u. P. Köchlin* 1114*a*.
- Chlortaurin, Entst. aus Dichloräthylsulfonsäure, Eig. *W. Spring u. C. Winssinger* 446*a*.
- Chlorterebinsäure, 2-isomere, Entst., Eig., Uebf. in Terebinsäure *W. Roser* 296*a*.
- Chlorthymochinondiacetat, Entst. aus Thymochinon dech. Acetylchlorid, Eig., Anal. *H. Schulz* 657*a*.
- Chlorthymohydrochinondibenzozat, Entst. aus Thymochinon dech. Benzoylchlorid, Eig., Anal. *ders.* 658*a*.
- Chlortoluchinonsäure, Entst. aus Trichlortoluchinon, Eig. *H. v. Knapp u. G. Schultz* 371*a*.
- Chlortoluylsäure, Entst. aus Diazom-xylol, Eig. *J. Remsen u. M. Kuhara* 951*a*.
- Chlortribromanilin, Entsteh. aus *m*-Chloranilin, Eig., Anal., Uebf. in Chlortribrombenzol *C. Langer* 1065*a*.
- Chlortribrombenzol, Entsteh. aus Chlortribromanilin, Eig., Anal. *ders.* 1065*a*.
- Chlortribrompropionsäure, Entsteh. aus Chlorbromacrylsäure dech. Brom, Eig., Salze *C. F. Mabery u. H. C. Weber* 1756*b*.
- Chlorwasserstoff, spec. Wärme *K. Strecker* 2352*b*; Elektrolyse, Vorlesungsvers. *A. W. Hofmann* 2656*b*.
- Chlorjod, spec. Wärme *K. Strecker* 2352*b*.
- Chlorzimmtsäure, 2 isomere, Entst. aus Phenylchlorpropionsäure *G. W. Jutz* 788*a*; Const. *J. Plüchl* 1946*b*.
- Cholalsäure, Einw. v. Salpetersäure, Entst. von Cholansäure, Choloïdonsäure, pseudo-Choloïdonsäure *P. T. Clève* 2365*b*.
- Cholansäure, Entst. aus Cholalsäure dech. Salpetersäure *ders.* 2365*b*.
- i*-Cholansäure, Entst. aus Cholsäure, Eig., Anal., Salze, Verh. gegen Salpetersäure *P. Latschinoff* 713*a*.
- Cholesterin, Isolirung aus Samen u. Cotyledonen der Lupinen, Vergleich mit gew. Cholesterin *E. Schulze u. J. Barbieri* 958*a*.
- p*-Cholesterin, Untersuch. *O. Hesse* 988*a*.

- Cholestrophan, Uebf. in Dimethylglyoxylharnstoff durch Reduktion *R. Andreasch* 2247*b*.
- Choloidansäure, Entst. aus Cholalsäure dch. Salpetersäure, Eig., Salze, Zus. *P. T. Clève* 2366*b*.
- ps*-Choloidansäure, Entsteh. aus Cholalsäure dch. Salpetersäure, Eig., Zus., Salze *ders.* 2366*b*.
- Chrom, Salze, Verh. geg. Quecksilbersalze *F. W. Clarke* u. *D. Stern* 352*a*; Quant. Bestimmung *F. P. Treadwell* 1392*a*.
- Chromammoniumverbindungen, *S. M. Jørgensen* 354*a*, 1561*a*, 1567*a*, 2214*b*.
- Chromcyankalium, Entst. aus essigsaurem Chromoxydul durch Cyankalium *H. Moissan* 243*a*.
- Chromoxyd, Verh. geg. Eisen u. Thonerde bei Best. *B. Reinitzer* 1465*a*.
- Chromoxydulsulfat, Eig., Darst. *H. Moissan* 1187*a*.
- Chromsäure, titrimetr. Bestimm. in doppelt-chroms. Alkalien *M. Richter* 88*a*; Salze, Const. *M. Prud'homme* 925*a*; (-anhydrid), Verbindung mit Schwefels. *C. F. Cross* u. *A. Higgin* 926*a*; Bleisalz, Verh. bei Verbrennungen *H. Ritthausen* 964*a*; Kaliumsalz, Alkalität *M. Richter* 1216*a*; Quecksilberoxydulsalze *P. u. M. M. Richter* 1489*a*.
- Chromylechlorid, Entst. aus Kaliumbichromat dch. Chlorsulfosäure *K. Heumann* u. *P. Köchlin* 1115*a*.
- Chrysophansäure, Identität mit Aloëtin *W. Lenz* 1219*a*.
- Chylus, Emulsion des Fettes im — *M. v. Frey* 255*a*.
- Cinchamidin, Beziehung zu Hydrocinchonidin *O. Hesse* 854*a*, 2743*b*.
- Cinchomeronsäure, Schmp. *Z. H. Skraup* 1507*a*; Rinde, Alkaloid *B. H. Paul* u. *A. J. Cownley* 379*a*; *W. G. Whiffen* 379*a*; *C. H. Wood* u. *E. L. Barret* 380*a*; Vorkommen von Kaffeesäure *G. Koerner* 2624*b*.
- Cinchonsäure, Baryumsalz, Salze, Uebf. in Pyrocinchonsäureanhydrid *H. Weidel* u. *R. Briz* 2381*b*.
- Cinchotin, Vorhandensein in der Chinarinde *C. Forst* u. *C. Böhlinger* 519*a*.
- Cinnamylmethylketon, Uebf. in *o*-Nitrocinnamylmethylketon *A. Baeyer* 2859*b*.
- Cinnamyltriaethylalkeln, Goldsalz, Brom- u. Jodhydrat *A. Ladenburg* 1144*a*.
- Citraconamid, Entst. aus Citraconmethylester durch Ammoniak, Eig. *O. Strecker* 1640*b*.
- Citraconanil, Entst. aus Citraconanilid od. Mesaconanilid *ders.* 1641*b*.
- Citraconanilid, Entst. aus Citraconylechlorid dch. Anilin, Eig., Uebf. in Citraconanil *ders.* 1641*b*.
- Citraconsäureanhydrid, Uebf. in Benzoylerotonsäure dch. Benzol u. Aluminiumchlorid v. *Pechmann* 891*a*.
- Citraconylechlorid, Entst. aus Citraconsäure durch Phosphorpentachlorid, Eig. *O. Strecker* 1640*b*.
- Citronensäure, abnorme Ausbildung gewisser Flächen von Krystallen *C. Cloëz* 254*a*; Best. im Citronensaft *J. Macagno* 263*a*; Ammoniumsalze *E. Landrin* 1341*a*.
- Cochenille, Verfälschung *J. Löwe* 2636*b*.
- Cocosnusschalen, Gehalt an Vasculo, Cellulose und Paracellulose *E. Frey* u. *Urbain* 87*a*.
- Codäthylinjodäthylat, Entst. aus Morphin durch Jodäthyl, Uebf. in stickstofffreien Körper $C_{16}H_{12}O_2$ *E. v. Gerichten* u. *H. Schrötter* 2181*b*.
- Codein, Uebf. in Aethocodein, Phenanthren *dies.* 1486*a*; Künstl., Identität mit natürl. u. mit α - u. β -Methylmorphin *D. B. Dott* 2259*b*.
- Coffein, Beziehung zum Xanthin u. Theobromin 454*a*.
- α -Collidin, Uebf. in Oxäthyl- α -collidin durch Aethylenchlorhydrin *A. Wurtz* 2376*b*.

- β -Collidin, physiologische Wirkung *Marcus u. O. de Contack* 1770*b*.
- Collidin, isomer, Entst. aus Collidindicarbonsäure *A. Hantzsch* 2914*b*.
- Collidindicarbonsäure, Entst. aus Aether, Eig., Salze, Uebf. in Collidin, Lutidintricarbonsäure, Picolintetracarbonäure, Pyridinpentacarbonäure *ders.* 2918*b*.
- Collidindicarbonsäureäther, Entst. aus Hydroäther, Eig., Salze, Jodmethylat, Uebf. in Collidindicarbonäure *ders.* 2913*b*.
- Colophonium, Uebf. in Decen, 2 Terpene *A. Renard* 1086*a*; trockne Destillation, Isolirung v. Valeriansäure, Okten *ders.* 2257*b*; Destillation *ders.* 2368*b*.
- Conservirung von Milch durch Erwärmen *E. Meissl* 1259*a*.
- Constitution, chemische, Beziehung zu den physikalischen Körpern *J. W. Brühl* 915*a*.
- Conydrin, Anal., Platinsalz, Anal., Zus. *A. W. Hofmann* 2313*b*.
- Conylurethan, Entst., Eig., Anal., Verh. geg. Salpetersäure *C. Schotten* 1947*b*.
- Cornicularsäure, Entst., Eig., Const. *A. Spiegel* 1547*a*.
- Cornicularlactonsäure, Entsteh., Eig., Const. *ders.* 1547*a*.
- Cresorcein, Entsteh. aus Cresorcin *G. Vogt u. A. Henninger* 1081*a*.
- Cresorcin, Identität mit Lutocin *E. Knecht* 1067*a*; Entst. aus Brom-p-kresol, Uebf. in Cresorcein *G. Vogt u. A. Henninger* 1081*a*; s. a. γ -Orcin *O. Wallach* 2835*b*; s. a. Dioxytoluol.
- Crotonaldehyd, Uebf. in Lepidin *deh. Nitrobenzol und Schwefelsäure Z. D. Skraup* 898*a*.
- Crotonsäure, Verh. gegen unterchlorige Säure *E. Erlenmeyer und C. L. Müller* 49*a*; Uebf. in Dibrombuttersäure *C. Kolbe* 2246*b*.
- i*-Crotonsäure, Ueberf. in Dibrombuttersäure *ders.* 2247*b*; Ueberf. in Chloroxybuttersäure durch unterchlorige Säure *P. Mellkoff* 2586*b*.
- m*-Cumarsäure, Entst. aus *m*-Oxybenzaldehyd, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Hydro-*m*-cumarsäure, Methyläther, Methylhydro-*m*-cumarsäure *F. Tiemann u. R. Ludwig* 2049*b*.
- p*-Cumarsäure, Entst. aus *p*-Diazozimmtsäure *S. Gabriel* 2301*b*.
- m*-Cumarsäuremethyleat, Entst. aus *m*-Methoxybenzaldehyd od. aus *m*-Cumarsäure, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Hydro-*m*-cumarsäuremethyleat *F. Tiemann u. R. Ludwig* 2051*b*.
- Cumidin, Isolirung aus den Methylierungsprodukten d. Anilins b. hoher Temperatur, Identität, Sdp., Uebf. in Methyl- und Dimethyleumidin *A. W. Hofmann* 2895*b*.
- i*-Cumidinsäure, Entst. aus *i*-Durylsäuren durch Permanganat, Salze, Uebf. in *m*-Xylol *O. Jacobsen* 1857*b*.
- Cuminol, Uebf. in Nitrocuminol, Nitrocymylenchlorid, Cymidin, Thymol *O. Widmann* 166*a*.
- Cuminsäure, Synthese aus Bromcymol *deh. Natrium u. Kohlensäure R. Meyer u. E. Müller* 496*a*; Const. *dies.* 1905*b*.
- Cumol, Entst. aus Benzol *deh. i*-Propylbromid und Aluminiumbromid *dies.* 1904*b*.
- Cupronin, Zus. *E. v. Gerichten* 1460*a*.
- Curcumin, Anal., Salze, Brombenzyläther, Ueberf. in Vanillin, Const. *C. L. Jackson u. A. E. Menke* 1761*b*.
- Cyamidoamalinsäure, Entst. aus Cyanamid durch Amalinsäure, Eig. *R. Andreasch* 2247*b*.
- Cyan, Zersetzung durch Knallquecksilberexplosion *Berthelot* 72*a*, 3082*b*.
- Cyanamid, Uebf. von Amalinsäure in Cyamidoamalinsäure *R. Andreasch* 2247*b*; Entst. aus Harnstoff durch Natrium *Fenton* 2361*b*.
- m*-Cyanamidobenzoësäure, Entst. aus *m*-Amidobenzoësäure *deh. Chlor-*

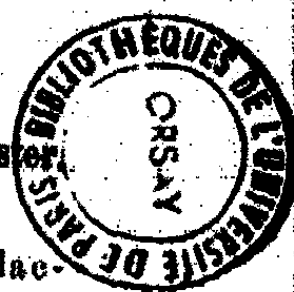
- cyan, Eig., Anal., Salze, Vorh. beim Erhitzen *J. Traube* 2113*b*; Uebf. in Uramidobenzoësäure, Thiouramidobenzoësäure, Phenylbenz kreatin *ders.* 2117*b*.
- p*-Cyanamidophenylessigsäure, Entst. aus *p*-Amidophenylessigsäure *deh.* Chlorcyan, Eig., Anal., Uebf. in Uramidophenylessigsäure *ders.* 2121*b*.
- Cyanammonium, Einw. auf Glyoxal *N. Ljubavin* 1448*a*.
- Cyanchinolin, *cf.* *O. Fischer* 1980*b*.
- Cyankalium, Einw. auf essigsaures Chromoxydul *H. Moissan* 243*a*.
- Cyanmalonsäureäther, Entst. aus Natriummalonsäureäther *deh.* Chlorcyan, Eig., Salzbild. *A. Haller* 2244*b*.
- Cyanpyridin, Entsteh. aus Pyridinsulfosäure, Eig., Anal., Uebf. in Nicotinsäure *O. Fischer* 63*a*.
- Cyansäuremethyläther, Entst. aus Acetbromamid *deh.* Silbercarbonat *A. W. Hofmann* 412*a*.
- Cyansilber, Isomerie *Berthelot* 75*a*.
- norm*-Cyanursäureäthyläther, Entst., Anal. *E. Mulder* 69*a*; Entst., Eig., Anal. *J. Ponomareff* 513*a*.
- Cymidin, Entst. aus Cuminol, Eig., Uebf. in Thymol *O. Widmann* 168*a*; in Nitrosothymol *ders.* 170*a*; Const. *ders.* 171*a*.
- Cymol, Entst. aus Terpendichlorid aus Terpentinöl *L. Naudin* 936*a*.
- a-m-i*-Cymolsulfosäure, Uebf. in *a*-Brom-*m-i*-cymol durch Brom *W. Kelbe* 39*a*.
- Cymophenol, Uebf. in β -Dithymol *A. P. Dianin* 1196*a*.
- Cystin, Eig. *E. Kütz* 1401*a*; Einw. von Baryt, Essigsäureanhydrid, ammoniak. Silberlösung *E. Baumann* 1734*b*; Drehungsvermög. *J. Mauthner* 2248*b*.
- D.**
- Dahliablumenblätter (Parenchym), Gehalt an Cellulose, Paracellulose, Vasculose *E. Frey* u. *Urbain* 86*a*.
- Dampfdichte, Best. in Glasballons bei dem Siedep. des Selens *L. Troost* 2213*b*; Best. *V. Meyer* 2775*b*.
- Darmgase, Unters. *H. Tappeiner* 2267*b*.
- Daturin, Isolirung aus Stechapfelsamen, Uebf. in Apotropin *L. Pesci* 1198*a*.
- Decan, *norm.*, Entst., Eig., Anal. *F. Kraft* 1695*b*.
- Decen, Entst. aus Colophonium *deh.* Dest., Eig. *A. Renard* 1086*a*; Nichtexistenz in d. Destillationsprodukten des Colophoniums *ders.* 2368*b*.
- Decoxylamid, Uebf. in Nonyldec-oxylharnstoff *deh.* alkalisches Brom *A. W. Hofmann* 761*a*; — in Nonylamin *ders.* 773*a*; Darst. aus dec-oxylsaurem Ammoniak durch Erhitzen *ders.* 984*a*.
- Decoxylsäure, Benennung für Caprinsäure *ders.* 761*a*.
- Dehydroschleimsäure, Entst., Uebf. in Säurechlorid, Säureamid, Fumarsäure, Nitropyroschleimsäure *A. Klinkhardt* 357*a*.
- Desinfektion *deh.* Bromdampf *A. Wernich* 1210*a*.
- Desoxy-*i*-anthraflavinsäure, Entst. aus *i*-Anthraflavinsäure *deh.* Zinkstaub u. Ammoniak, Eig., Anal. *H. Roemer* u. *M. Schwarzer* 1042*a*.
- Dextrin, Verh. geg. Alkali *T. Pfeiffer* u. *B. Tollens* 375*a*.
- Diabetes mellitus, Einfluss der Muskelarbeit auf Zucker- u. Harnstoffausscheidung *H. Oppenheim* 384*a*.
- Diabetische Acetonurie, Gehalt von Acetessigsäure im Harn *M. Ceresole* 1328*a*.
- Diacet-*p*-amido benzylecyanid, Entst., Eig., Anal., Uebf. in *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzylecyanid, Uebf. in *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzylecyanid *S. Gabriel* 835*a*.
- Diacetfumarsäureester, *L. Rügger* 1629*a*.

- Diacetglutaconsäure ester, *M. Conrad u. M. Guthzeit* 2844*b*.
 Diacetmaleinsäure, *L. Rügheimer* 1629*b*.
 Diäthylacetessigäther, Einw. v. Phosphorpentachlorid *B. S. Burton* 1762*b*.
 Diäthylamidofurfurylchlorid, Entst. aus Diäthylamin dch. Sulfurylchlorid, Eig., Anal., Uebf. in Tetraäthylsulfamid *R. Behrend* 1612*b*.
 Diäthylamin, Uebf. in Diäthylpropylglycolin dch. Chlorhydrin *C. F. Roth* 1151*a*; Uebf. in Diäthylamidofurfurylchlorid dch. Sulfurylchlorid *R. Behrend* 1612*b*.
 Diäthylanhydracetdiamidotoluoltrijodid, Entst., Eig., Uebf. in Monojodid, Salze *Tubbe u. H. Hübner* 369*a*.
 Diäthylanhydrobenzdiamidobenzotrijodid, Entst., Eig., Salze, Uebf. in Monojodid, Salze *Simon, Pichler u. H. Hübner* 368*a*.
 Diäthylanhydrobenzdiamidotoluoltrijodid, Entst., Eig., Uebf. in Monojodid, Salze *Ide u. H. Hübner* 369*a*.
 Diäthylanilinazylin, Entst. aus Diäthylanilin dch. Stickoxyd, Eig., Anal., Pikrat *E. Lippmann u. F. Fleisner* 2139*b*.
 Diäthylbarbitursäure, Entst. aus Silbermalonylharnstoff dch. Jodäthyl *M. Conrad u. M. Guthzeit* 2849*b*.
p-Diäthylbenzol, Uebf. in *p*-Diäthylbenzolsulfosäure, -sulfochlorid, -sulfamid, Sulfaminäthylbenzoësäure *J. Remsen u. W. A. Noyes* 2911*b*.
p-Diäthylbenzolsulfosäure, Entst. aus *p*-Diäthylbenzol, Baryumsalz, Sulfochlorid, Sulfamid, Uebf. in Sulfaminäthylbenzoësäure *ders.* 2911*b*.
 γ -Diäthylbutyrolacton, Entst. aus Succinylchlorid dch. Zinkäthyl *A. Emmert u. R. Friedrich* 1851*b*.
 Diäthylfumarsäure, Identität mit Xeronsäure *W. Roser* 1321*a*.
 Diäthylnaphtylamin, Entst., Eig., Nitrosoderiv., Einw. von Schwefelsäure, Phosgen *B. Smith* 1579*a*.
 γ -Diäthyloxybuttersäure, Entst. aus Succinylchlorid dch. Zinkäthyl *A. Emmert u. R. Friedrich* 1851*b*.
 Diäthylpropylalkinmethyljodid, Goldsalz *A. Ladenburg* 1145*a*.
 Diäthylpropylglycolin, Entst. aus Diäthylamin dch. Chlorhydrin, Eig., Salze, Uebf. in Benzyläther *C. F. Roth* 1151*a*.
 Diäthylsulfon, Verh. geg. Chlor, geg. Trichlorjod *W. Spring und C. Winssinger* 446*a*.
p-Diäthyltolylphosphin, Entst. aus Tolylphosphorchlorür dch. Zinkäthyl, Eig., Verb. mit Jodmethyl, Platinsalz, Anal. *L. Czimatis* 2016*b*.
 Diäthylxylylphosphin, Entst. aus Xylylphosphorchlorür durch Zinkäthyl, Eig., Anal., Verb. mit Jodalkylen *ders.* 2016*b*.
 Diallylessigsäure, Uebf. in Bromdipropylacetolacton, Tribromdipropylacetolacton *E. Hjelt* 627*a*.
 Diallylmalonsäure, Uebf. in Dibromdioxydipropylmalonlacton, Dioxydipropylmalonlacton *ders.* 625*a*.
 Dialursäure, Entst. von Methylalloxanthin durch — *R. Andreasch* 2247*b*.
 Dialysator, Gelatingallerte *R. C. Woodcock* 957*a*.
 Diamant, Ursprung und Bildung in der Natur *A. R. Griffiths* 2904*b*.
 α -Diamidobenzoësäure, Einw. auf *p*-Diazobenzolsulfosäure *P. Griess* 2198*b*.
 β -Diamidobenzoësäure, Einw. auf *p*-Diazobenzolsulfosäure, Entst. von β -Azimidobenzoësäure, Sulfanilsäure *ders.* 2198*b*.
 γ -Diamidobenzoësäure, Einw. auf *p*-Diazobenzolsulfosäure, Entst. von γ -Azimidobenzoësäure *ders.* 2199*b*.
 δ -Diamidobenzoësäure, Einw. auf *p*-Diazobenzolsulfosäure, Entst. von

- δ -Diamidobenzoësäure-*p*-azo-*p*-benzolsulfosäure *ders.* 2199*b*.
- δ -Diamidobenzoësäure-*p*-azo-*p*-benzolsulfosäure, Entst. aus δ -Diamidobenzoësäure *deh.* *p*-Diazobenzolsulfosäure, Eig., Reduktion zu Triamidobenzoësäure *ders.* 2200*b*.
- m*-Diamidobenzol, Uebf. in Phenanthrolin *deh.* *m*-Dinitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure *Z. H. Skraup* u. *G. Vortmann* 2378*b*; s. *m*-Phenylendiamin.
- m*-Diamidobenzol-*p*-azo-*p*-benzolsulfosäure, Entst. aus *m*-Phenylendiamin *deh.* Diazobenzolsulfosäure, Uebf. in Sulfanilsäure, Triamidobenzol *P. Griess* 2196*b*.
- Diamidobernsteinsäure, *cfr.* *N. Ljubavin* 1448*a*.
- Diamidobernsteinsäureester, *cf.* *A. Claus* 1849*b*.
- p*-*m*-Diamido-*m*-bromphenylessigsäure, Entst. aus *p*-Amido-*m*-nitro-*m*-bromphenylessigsäure, Eig., Anal., Const. *S. Gabriel* 1995*b*.
- Diamidocuminsäure, Entsteh. aus Dinitrocuminsäure, Eig., Anal., Salze *E. Lippmann* 2144*b*.
- Diamidodiäthylidiphenyl, Entst. aus *o*-Azoäthylbenzol, Acetylverbdg. *G. Schultz* 1540*a*.
- Diamidodibromdiphenyl, Uebf. in Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl *E. Lellmann* 2338*b*.
- Diamidodiphenyl (Diphenylin), Entst. aus Dinitrodiphenyl-*p*-carbonsäure *H. Strasser* u. *G. Schultz* 364*a*; isomer, Entst. aus *p*-Dibromdiphenyl, Eig. *dies.* 364*a*.
- o*-Diamidodiphenyldiacetylen, Entst. aus *o*-Amidophenylacetylen, Eig., Anal., Chlorhydrat, Diacetylverbindung *A. Baeyer* u. *L. Landsberg* 60*a*.
- Diamido- α -ditolylpropionsäure, Entst. a. Dinitrosäure, Chlorhydrat, Platinsalz (Anal.) *A. Haiss* 1477*a*.
- Diamido-*o*-kresyläthyläther, Chlorhydrat *E. Nölting* u. *E. v. Salis* 1861*b*.
- Diamido-*p*-kresyläthyläther, Entst. a. Dinitroäther, Eig. *R. Kayser* 1136*a*; Entst. aus Dinitroäther, Verh. geg. Natriumnitrit, Nitrosodimethylanilin *E. Nölting* u. *E. von Salis* 1859*b*.
- α - α -Diamidonaphthalin, Entsteh. aus α - α -Naphtylamin-azo-*p*-benzolsulfosäure *deh.* Reduktion *P. Griess* 2192*b*.
- α - β -Diamidonaphthalin, Entsteh. aus β -Naphtylamin-*o*-azo-*p*-benzolsulfosäure durch Reduktion, Eig., Chlorhydrat *P. Griess* 2193*b*.
- α -*p*-Diamidonaphthalin, Entsteh. aus α -Naphtylamin-*p*-azo-*p*-benzolsulfosäure, Eig., Identität, Chlorhydrat *ders.* 2192*b*.
- p*-*m*-Diamidophenylessigsäure, Entst. aus *m*-Nitro-*p*-amidophenylessigsäure, Eig. *J. Gabriel* 1997*b*.
- Diamidotriphenylcarbinol, Entsteh. aus Benzotrichlorid *deh.* Anilinchlorhydrat, Nitrobenzol u. Eisen, Eig., Anal., Chlorhydrat, Uebf. in Diamidotriphenylmethan, Malachitgrün *O. Doebner* 233*a*; Verh. zu Anilinchlorhydrat *ders.* 237*a*; Entst. aus Benzoanilin *ders.* 237*a*.
- Diamidotriphenylmethan, Entst. aus Diamidotriphenylcarbinol, Identität *ders.* 236*a*.
- Diamylamin, Entsteh. *N. Ljubavin* 248*a*.
- Diamylanilinazylin, Entsteh. aus Diamylanilin *deh.* Stickoxyd, Eig., Anal. *E. Lippmann* und *F. Fleisner* 2142*b*.
- Dianhydrolupinin, Entstehg. aus Lupinin durch wasserentziehende Mittel *Warden* 2745*b*.
- Diastase, künstliche aus Eieralbumin *Selmi* 386*a*; Gehalt der Embryonen von ungekeimtem Roggen *K. Nachbaur* 2636*b*; Verh. *W. Detmer* 2924*b*.

- Diastatisches Ferment der Bacterien *J. Vortmann* 2269*b*.
- Diastatische Wirkung des Speichels *R. H. Chittenden* u. *W. F. Griswald* 736*a*; Einfluss der Peptone *R. H. Chittenden* und *J. J. Ely* 2263*b*.
- Diazoamidoanissäure, Uebf. in Fluoranissäure *E. Paternó* und *V. Oliveri* 1197*a*.
- Diazoamidobenzoëssäuren, Uebf. in Fluorbenzoëssäuren *E. Paternó* u. *V. Oliveri* 1197*a*.
- Diazoamidobromhydrozimmtsäure, Entst., Eig., *Anal. S. Gabriel* 2294*b*.
- Diazo-*p*-amidotoluylsäure, Uebf. in Fluor-*p*-toluylsäure *E. Paternó* u. *V. Oliveri* 1197*a*.
- Diazo-azobenzol, Uebf. in Benzoldisazo-benzol-resorcin dch. Resorcin *O. Wallach* u. *B. Fischer* 2817*b*.
- p*-Diazoazobenzoldisulfosäure, Entst. aus *p*-Amidoazobenzoldisulfosäure, Eig., Uebf. in Azobenzoldisulfosäure *P. Griess* 2187*b*.
- p*-Diazoazobenzol-*p*-sulfosäure, Entst., Eig., Uebf. in *p*-Oxyazobenzol-*p*-sulfosäure, Azobenzol-*p*-sulfosäure *ders.* 2186*b*.
- m*-Diazobenzaldehyd, Entstehg., Uebf. in *m*-Oxybenzaldehyd, Zinnchloridsalz *F. Tiemann* u. *R. Ludwig* 2045*b*.
- Diazobenzol, Uebf. in Diphenyldisulfid dch. Schwefelwasserstoff *C. Grube* u. *W. Mann* 1683*b*.
- Diazobenzol-*m*-amidobenzoëssäure, Verh. zu Phosgengas *A. Sarauw* 43*a*.
- Diazobenzol-*p*-bromanilid, Verhalten geg. Phosgengas, Constitution *ders.* 44*a*.
- p*-Diazobenzolsulfosäure, Einw. auf Anilin *P. Griess* 2184*b*; auf die Toluidine *ders.* 2189*b*; auf α -, β -Naphthylamin *ders.* 2190*b*; auf α -, β -Naphthylaminsulfosäure *ders.* 2194*b*; auf d. Phenylendiamine *ders.* 2195*b*; auf die Diamidobenzoëssäuren.
- Diazobromphenol (isomer), Entst. aus *p*-Amidodibromphenol *C. Böhmer* 84*a*.
- o*-Diazodibromphenol, Entst. aus *o*-Diazophenol, Eig. *ders.* 84*a*.
- p*-Diazodibromphenol, Entst. aus *p*-Diazophenol, Eig., Uebf. in Dibromhydrochinon, Diazodibromphenolsulfosäure, *p*-Amidodibromphenol *C. Böhmer* 83*a*.
- γ -Diazoisophtalsäure, Entstehg., Uebf. in Chlor- u. Oxyisophtalsäure *R. Beyer* 2369*b*.
- Diazonaphthalin, Uebf. in Azonaphthalinresorcin *O. Wallach* 28*a*.
- o*-Diazophenol, Uebf. in Dibromprodukt *C. Böhmer* 84*a*.
- p*-Diazophenol, Uebf. in Dibromprodukt *ders.* 83*a*.
- p*-Diazophenoldisulfosäure, Entstehung, Eig., Uebf. in Hydrochinondisulfosäure *H. Limpricht* 1298*a*.
- Diazosulfanilsäure, Entst. v. Diphenyldi-*i*-indolazobenzolsulfosäure *R. Mühlau* 2495*b*.
- p*-Diazotoluochlorid, Verh. geg. Azobenzolresorcin *O. Wallach* 27*a*.
- Diazoxylol, Uebf. in Azoxylolresorcin *ders.* 28*a*.
- o*-Diazozimmtsäure, Entst., Eig., Uebf. in *o*-Bromzimmtsäure *S. Gabriel* 2295*a*.
- m*-Diazozimmtsäure, Entst., Eig., *Anal.*, Uebf. in *m*-Bromzimmtsäure *ders.* 2296*b*.
- p*-Diazozimmtsäure, Entst. aus *p*-Amidozimmtsäure, Eig., *Anal.*, Uebf. in *p*-Bromzimmtsäure, *p*-Cumarsäure *ders.* 2300*b*.
- Dibarbitursäure, Const. *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 2846*b*.
- Dibenzhydroxamsäure, Entst. aus Nitroäthannatrium durch Benzoylchlorid *J. Kissel* 727*a*.
- Dibenzoyl-*o*-amidophenolat, Entst. aus *o*-Amidophenol dch. Ben-

- zoylchlorid, Eig., Uebf. in Benzoyl-*o*-amidophenol *Morse*, *Güssefeldt* u. *H. Hühner* 370a.
- Dibenzoylanilin, 2 neue isomere, Entst. aus Benzoylanilin, Benzoylchlorid u. Chlorzink *A. Higgin* 1451a.
- Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl, physikalische Isomerie *F. Lettmann* 2835b; Entst. aus Diamidodibromdiphenyl, Eig., Anal. *ders.* 2838b.
- Dibenzyl, Entst. aus Tolandichlorid dehyd. Jodwasserstoff, Ident. *U. Hanhart* 900a.
- Dibenzylamarin, Jodhydrat (Dijodid), Verh. geg. Chromsäure, Uebf. in Benzoëssäure und *p*-Nitrobenzoëssäure, Azobenzoëssäure *A. Claus* 2829b.
- Dibenzylthymol, Verh. beim Acetylierungsversuch *G. Mazzara* 250a.
- Dibromacetessigäther, Entstehg. aus Acetessigäther, Eig. *C. Duisberg* 1380a.
- Dibromacrylsäure, Entst. aus Propargylsäure, Eig. Anal. *E. Baudouin* 2703b; aus Mucobromsäure, Verh. geg. Barytwasser *H. B. Hill* 2907b; Ueberf. in Tribrompropionsäure durch Bromwasserstoff *H. B. Hill* u. *C. W. Andrews* 2907b.
- Dibrom-*o*-amidophenetol, Entst. aus *o*-Amidophenol, Uebf. in Dibromdiazophenetol *R. Möhlau* und *P. Oehmichen* 84a.
- Dibrom-*p*-amidophenol, Entsteh. aus *p*-Nitrophenol, Identität, Const., Uebf. in Dibrom-*p*-diazophenol *R. Möhlau* 2493b.
- s*-Dibromanilin, Uebf. in Trichloridibromanilin *C. Langer* 1328a, 1329a.
- Dibromanthrachinonsulfosäure, Entst. aus Dibromanthrachinon dehyd. rauchende Schwefelsäure, Salze *G. Auerbach* 2919b.
- Dibrombenzol, Entst. aus Brombenzol dehyd. Aluminiumchlorid *O. v. Dunreicher* 33a; Verh. gegen Natriumäthylat *L. Balbiano* 251a.
- p*-Dibrombenzol, Uebf. in Tetrabrombenzol *R. Meyer* 46a; Entst. aus Brombenzol durch Aluminiumchlorid *O. v. Dunreicher* 1866b.
- Di-*p*-brombenzylamin, Entst., Eig. *C. L. Jackson* 363a.
- Dibrombernsteinsäure, Einw. von Bromäthyl u. Zink, Uebf. in Fumarsäure *ders.* 1847b; Einw. von Ammoniak *ders.* 1848b.
- i*-Dibrombernsteinsäure, Uebf. in Brenztraubensäure dehyd. Silberoxyd *F. Beilstein* u. *S. Wiegand* 1499a.
- Dibrombernsteinsäure-Äthyläther, Entsteh., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in dibromsuccinaminsäures Ammoniak *A. Claus* 1841b; — Methyläther, Entst., Eig., Anal. *ders.* 1846b; — Methyläthyläther, Entst., Eig. *ders.* 1846b.
- Dibrombrenztraubensäure, Uebf. in Thiuvinursäure durch Thioharnstoff *M. Nencki* u. *N. Sieber* 358a.
- Dibrombrenzweinsäure, Entsteh. aus β -Methyläthyltricarbonsäure, Eig., Salze *C. A. Bischoff* u. *A. Emmert* 1107a.
- Dibrombuttersäure, Entsteh. aus Crotonsäure, Uebf. in Bromoxybuttersäure, β -Brompropylen, Entsteh. aus *i*-Crotonsäure *C. Kolbe* 2246b.
- α - β -Dibrombuttersäure, Uebf. in α - u. β -Bromcrotonsäure, Verh. bei Dest. m. Natriumcarbonat *E. Erlenmeyer* u. *C. L. Müller* 49a.
- Dibrom-*i*-buttersäure, Entst. aus Methacrylsäure durch Brom, Eig., Ueberf. in Bromoxy-*i*-buttersäure, Brommethacrylsäure *C. Kolbe* 2246b.
- Dibromcampher, 2 isomere, Entst. aus Bromcampher *J. Kachler* u. *F. V. Spitzer* 1343a; Krystallformen *V. v. Zepharovich* 1461a; Entst. aus Bromcampher dehyd. Phosphorpentabromid, Identität, Isomerie *T. Swarts* 1621a. 1622a.



- α -Dibromcampher, Uebf. in β -Dibromcampher *ders.* 2135b.
- β -Dibromcampher, Entsteh. aus α -Dibromcampher *ders.* 2135b; Einwirk. von Natriumamalgam *J. Kachler u. F. V. Spitzer* 2336b.
- Dibromcapronsäure, Uebf. in Lacton *E. Hjelt* 619a.
- Dibromcarbanilid, Entst. aus Diazobenzol-*p*-bromanilid durch Phosgen u. aus *p*-Bromanilin dch. Phosgen *A. Sarauw* 44a.
- Dibromchinolin, Uebf. in Dibromchinolinmethyljodid, Dibromchinolinmethyloxyd *W. La Coste* 191a; Entst., *Eig., Anal. ders.* 558a.
- Dibromchinolinmethyljodid, Entst., *Eig., Anal., Uebf. in Dibromchinolinmethyloxyd ders.* 191a.
- Dibromchinolinmethyloxyd, Entst., *Eig., Anal. ders.* 191a.
- Dibromchinon, *Eig. S. Levy und G. Schultz* 373a.
- β -Dibromcrotonsäure, Entst. aus α - β -Dibrombuttersäure *E. Erlenmeyer u. C. L. Müller* 49a.
- Dibrom-*o*-diazophenetol, Entst. aus Dibrom-*o*-amidophenetol, Uebf. in Dibromphenetol *R. Mühlau und P. Oehmichen* 85a.
- Dibrom-*p*-diazophenol, Entsteh. aus Dibrom-*p*-amidophenol, *Eig., Anal., Uebf. in Dibromphenol, Const., Ueberf. in Diphenyldi-*i*-indolazodibromphenol R. Mühlau* 2493b.
- Dibromdi-*i*-butylhydrochinon, Entst. aus Di-*i*-butylhydrochinon, *Eig. S. Schubert* 2621b.
- p*-Dibromdinitrodiphenyl, Uebf. in Diphenylin (isomer) *H. Strasser und G. Schultz* 364a.
- Dibromdinitrodiphenylamin, Entst. aus Dinitrodiphenylamin, *Eig., Anal. H. Leymann* 1236a.
- Dibromdinitromethan, Entst. aus Tribromanilin durch Salpetersäure, *Eig., Anal., Salze S. M. Losanitsch* 472a.
- Dibromdioxydipropylmalonlacton, Entst. aus Diallylmalonsäure dch. Brom, *Eig., Anal. E. Hjelt* 625a.
- p*-Dibromdiphenyl, Uebf. in Dinitro-*p*-dibromdiphenyl, Diamidodiphenyl *H. Strasser u. G. Schultz* 364a.
- Dibromdiphenylamin, Entst. aus Benzoyldibromdiphenylamin, *Eig., Anal. E. Lettmann* 830a.
- Dibrom-*i*-durol, Entst., *Eig. O. Jacobsen* 1853b.
- Dibromhydrochinon, Entsteh. aus *p*-Diazodibromphenol *C. Bühmer* 84a.
- Dibromhydrochinondiacetat, Entst. aus Chinon dch. Acetylchlorid, Ueberf. in Dibromhydrochinon, Dibromchinon *H. Schultz* 654a.
- Dibromisatin, Darstell. aus Isatin, Uebf. in Aethyldibromisatin *A. Baeyer u. S. Oekonomides* 2098b.
- Dibromisatinsäureäthyläther, Entst. aus isatinsäurem Silber dch. Jodäthyl, *Eig., Anal. dies.* 2099b.
- Dibromjodaerylsäure, Entst. aus Brompropionsäure dch. Bromjod, *Eig., Salze, Ueberf. in Tribromacrylsäure dch. Brom C. Mabery u. R. Lloyd* 1755b.
- Dibromkorksäure, Entsteh., *Eig., Anal. F. Gantter und C. Hell* 145a, 149a.
- Dibrommethylpyridin, Entst. aus Tropidin dch. Brom *A. Ladenburg* 1029a.
- Dibromnaphthalin, *Eig., J. Guareschi* 528a.
- Dibromnitranilin, Entst. aus Tribromanilin dch. Salpetersäure *S. M. Losanitsch* 474a.
- Dibromnitrocresol, Entsteh. aus Nitrocresol, *Eig., Anal. E. Knecht* 1071a.
- Dibrom-*p*-nitrophenol, Entst. aus *p*-Nitrophenol dch. Brom, Uebf. in Dibrom-*p*-amidophenol, Constitution *R. Mühlau* 2493b.

- Dibrom-*o*-oxychinolin, Entst. aus *o*-Oxychinolin, Eig., Bromadditionsprodukt *Z. H. Skraup* 2373*b*.
- Dibromphthaleinanhydrid, Entst. aus Phenolphthaleinanhydrid, Eig. *A. Baeyer* 2251*b*.
- Dibrompropylmalonsäure, Eig., Ueberf. in Dioxypromylmalonlactonsäure *E. Hjelt* 624*a*.
- Dibrompyridin, Entst. aus Piperidin deh. Brom, Ident. *C. Schotten* 427*a*; Entsteh. aus Tropolin durch Brom *A. Ladenburg* 1143*a*; Uebf. in Dibrompyridinbetaïn *E. v. Gerichten* 1253*a*.
- Dibrompyridinbetaïn, Entst. aus Dibrompyridin deh. Chloressigsäure, Platinsalz, Anal. *ders.* 1253*a*.
- Dibrompyrocoll, Entst. *G. L. Ciamician* u. *L. Danesi* 373*a*; Entst., Eig. *dies.* 1082*a*.
- Dibrompyroxanthintetramid, Krystallformen *H. B. Hill* 360*a*.
- Dibromstyrol, Entst. aus Phenyltribrompropionsäure *L. P. Kinnicutt* 1762*b*.
- m*-Dibromtoluol, Uebf. in *s*-Dioxytoluol (Orcin) *R. H. C. Neville* und *A. Winther* 2992*b*.
- Dibromtolylmethylketon, Entst., Eig., Anal. *A. Michaelis* 186*a*.
- Dibutylanilinazylin, Entst. aus Dibutylanilin deh. Stickoxyd, Eig., Anal. *E. Lippmann* u. *F. Fleisner* 2142*b*.
- i*-Dibutylen, Ueberf. in Oxoketenol, Oktylsäure *A. Butlerow* 1575*a*.
- Di-*i*-butylhydrochinon, Entsteh. aus Hydrochinon deh. *i*-butylschwefelsaures Kali, Eig., Uebf. in Dichlor- und Tetrachlor-di-*i*-butylhydrochinon, Dibrom-di-*i*-butylhydrochinon, Tetranitro-di-*i*-butylhydrochinon *S. Schubert* 2621*b*.
- Di-*i*-butylketondisulfosäure, Natriumsalz, Entst. aus Phoron deh. Natriumbisulfid, Anal. *A. Pinner* 593*a*.
- Dicarboxyglutaconsäureester, Entsteh. aus Malonsäureester durch Chloroform, Eig., Anal., Ueberf. in Glutarsäure *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 2842*b*.
- Dichloracetal, Uebf. in Bromchloralalkoholat, Bromchloral *O. Jacobsen* u. *R. Neumeister* 600*a*.
- Dichloraceton, as., Entst. aus Dichloracetessigäther durch Salzsäure, Uebf. in Acetoximsäure deh. Hydroxylamin *V. Meyer* u. *A. Janny* 1165*a*.
- a*-Dichloracrylsäure, Krystallformen *W. H. Melville* 2907*b*.
- Dichloräther, Einw. auf Benzol u. Aluminiumchlorid *E. Waas* 1128*a*.
- Dichloräthylsulfosäure, Entsteh. aus Äthylsulfosäure deh. Trichlorjod, Ueberf. in Chlorisäthionsäure, Chlortaurin *W. Spring* u. *C. Winsinger* 446*a*.
- s*-Dichloranilin, Ueberführung in Pentachloranilin, Dichlortribromanilin *C. Langer* 1330*a*.
- p*-Dichloranilin, Einw. auf Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure *W. La Coste* 561*a*.
- Di-*m*-chlorazobenzol, Ueberf. in Diamidodiphenyl *G. Schultz* 1539*a*.
- Di-*p*-chlorazobenzol, Ueberf. in Diamidodiphenyl *ders.* 1539*a*.
- p*-Dichlorazobenzolsulfosäure, Salze, Chlorid *A. Calm* 2558*b*.
- Dichlorbromacetamid, Entst., Eig. *R. Neumeister* 603*a*.
- Dichlorbromessigsäure, Entst. aus Bromchloral durch rauch. Salpetersäure, Eig., Salze, Äthyläther, Acetamid *ders.* 602*a*.
- Dichlorbutan, Entst. aus tert. Butylalkohol *de Bouvette* 946*a*.
- Dichlorcampher, Entstehung aus Campher, Eig. *P. Cazeneuve* 1085*a*; Eig., *P. Cazeneuve* u. *Didelot* 1344*a*; Entst., Eig. *P. Cazeneuve* 1460*a*.
- Dichlorcarbostyryl, Entst., Eig., Anal., Ueberf. in Trichlorchinolin *P. Friedländer* u. *A. Weinberg* 1425*a*.

- Dichlorchinolin, Uebf. in Chlor-
athylcarbostyryl *P. Friedländer* und
H. Ostermaier 336 a; (2 isomere),
Entst. aus *p*-Dichloranilin dch. Nitro-
benzol, Glycerin und Schwefelsäure,
Eig., Anal. *W. La Coste* 561 a.
- α - β -Dichlorchinolin, Entsteh. aus
 β -Chlor- α -oxychinolin dch. Phosphor-
pentachlorid *P. Friedländer* und
A. Weinberg 2681 b.
- α - γ -Dichlorchinolin, Entsteh. aus
Chlorcarbostyryl dch. Phosphorpen-
tachlorid, Eig., Anal., Const. *A. Baeyer*
und *F. Bloom* 2149 b; aus α - γ -Di-
oxychinolin; Ueberf. in Aethyläther
P. Friedländer u. *A. Weinberg* 2683 b.
- Dichlorchinon, Eig. *S. Levy* und
G. Schultz 372 a.
- Dichlorchinondianilid, Entst. aus
Trichlorchinonchlorimid und Anilin,
Eig. *R. Schnitt* u. *M. Andresen* 82 a.
- Dichlorchinondi-*o*-oxäthylani-
lid, Entst. aus Trichlorchinonchlor-
imid *dies.* 82 a.
- Dichlordiamidochinon, Entst. aus
Trichlorchinon u. Chloranil, Uebf.
in Hydrochinonderiv., Verh. gegen
salpetrige Säure *H. v. Knapp* u. *G.*
Schultz 371 a.
- Dichlordiamidohydrochinon,
Entst., Eig., Acetylderiv. *dies.* 372 a.
- Dichlordianilidochinon, Uebf. in
Hydrochinonderiv. *dies.* 372 a.
- Dichlordianilidohydrochinon,
Entst., Eig. *dies.* 372 a.
- Dichlordi-*i*-butylhydrochinon,
Entst. aus Di-*i*-butylhydrochinon,
Eig. *S. Schubert* 2621 b.
- Dichlorhydrin, Einw. auf Chinolin
dch. Bleioxyd *A. Pictet* 2377 b.
- α -Dichlorhydrochinon, Eig., Di-
acetat, Dibenzat *S. Levy* u. *G.*
Schultz 372 a.
- Dichlorhydrochinon, Entst. aus
Dichlorhydrochinondiacetat, Uebf. in
Dichlorchinon *H. Schulz* 653 a.
- Dichlorhydrochinondiacetat
Entst. aus Chinon dch. Acetylchlorid,
Uebf. in Dichlorhydrochinon *ders.*
653 a.
- α -Dichlornaphtalin, Reinig., Verh.
bei Chloriren *O. Widmann* 2161 a.
- ϵ -Dichlornaphtalin, Entst. aus
 α -Naphtoldch. Phosphorpentachlorid,
Eig., Anal., Uebf. in Phtalsäure *A.*
Claus u. *H. Oehler* 313 a; Entst. aus
 β -Naphtolsulfosäure dch. Phosphor-
pentachlorid, Dinitroderiv., Uebf. in
Chlorphtalsäure *A. Claus* u. *M. Dehne*
319 a.
- i*-Dichlornaphtalin, Entst. neben
 α -Dichlornaphtalin *O. Widmann*
2162 b.
- Dichlornaphtochinon, Uebf. in
Chlornaphtochinonanilid *H. v. Knapp*
u. *G. Schultz* 372 a; Darst., Verh.
geg. Methylamin, Aethylamin, Anilin,
m- u. *p*-Nitranilin, *p*-Bromanilin,
o- u. *p*-Toluidin, Dimethylamin, Di-
äthylamin *A. Plagemann* 484 a.
- Dichlor-*o*-nitranilin, Entst. aus
o-Nitranilin, Eig., Anal., Identität
C. Langer 1063 a.
- Dichloropiansäure, Entsteh. aus
Opiansäure *O. Prinz* 81 a.
- Dichlorphtalefnanhydrid, Uebf.
in Dichlorphtalinsanhydrid dch. nasc.
Wasserstoff *A. Baeyer* 2251 b.
- Dichlorthymo-*o*-hydrochinondi-
benzoat, Entst. aus Thymochinon
dch. Benzoylchlorid, Eig., Anal. *H.*
Schulz 658 a.
- Dichlortribromanilin, Entst. aus
s-Dichloranilin, Eig., Anal., Uebf.
in Tribromdichlorbenzol *C. Langer*
1332 a.
- Dichlortribrombenzol, Entst. aus
Dichlortribromanilin, Eig., Anal. *ders.*
1332 a.
- Didym, Stellung im periodischen Sy-
stem der Elemente *B. Brauner* 116 a;
s. a. *P. T. Clève* 1750 b; s. a. *H.*
Brauner 2231 b; Vorkommen von
zwei neuen Metallen Di- β u. Di- γ
in rohem — *ders.* 2357 b.

- Didymsuperoxyd, Darst. aus Didymnitrat dech. Wasserstoffsperoxyd, Anal., Eig. *ders.* 111a.
- Diffussion, fester Körper in feste A. *Colson* 240a; — fester Körper *ders.* 724a; — der Kohle *J. Violle* 725a; — von Salzsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Mannit, Natriumacetat, Chloralhydrat, Ammoniumchlorid *J. D. R. Scheffer* 788a; — von Kohle *Pernotet* 1077a; — alkoholischer Flüssigkeiten dech. poröse Körper *H. Gal* 3080b.
- Diformyl-*m*-phenyldiamin, Entst. aus *m*-Phenyldiamin dech. wässrige Ameisensäure, Eig., Anal. *G. Tobias* 2447b.
- Digallussäure, Uebf. in Gallamid u. Gallanilid *H. Schiff* 2591b.
- Dihydroäthylcarbostyryl, Entst. aus Äthylcarbostyryl, Eig., Anal. *P. Friedländer* u. *H. Ostermaier* 335a.
- Dihydrocollidin, Entst. aus Hydrocollidindicarbonsäureäther dech. Salzsäure, Eig., Salze *A. Hantzsch* 2915b.
- i*-Dihydrocornicularlactonsäure, Entst., Eig., Const. *A. Spiegel* 1547a.
- Diimidonaphthol, Uebf. in β -Naphthochinondianilid, Const. *T. Zincke* 481a.
- Disatogen, Entst. aus *o*-Dinitrodiphenyldiacetylen durch Schwefelsäure, Eig., Anal., Uebf. in Indigo *A. Baeyer* 52a; Uebf. in Azobenzoënsäure *ders.* 55a.
- Dijodbenzol, Entst. aus Jodbenzol dech. Aluminiumchlorid *O. v. Dumreicher* 1868b.
- Dijodchinolin, Entst., Eig., Anal. *A. Claus* u. *E. Isel* 824a.
- Di-*o*-leukanila, Entst. aus *p*-Nitrobenzaldehyd durch *o*-Toluidinsulfat, Eig., Anal. *O. Fischer* 679a.
- β -Dilutidin, Entst. aus β -Lutidin, Salze, Chloridivate *C. G. Williams* 373a.
- Dimesitylguanidin, Entst. aus Dimesitylthioharnstoff, Eig., Anal. *J. Eisenberg* 1014a.
- Dimesitylharnstoff, Entst. aus Mesitylsanat durch Mesidin, Eig., Anal. *J. Eisenberg* 1017a.
- Dimesitylthioharnstoff, Entst. aus Mesidin, Eig., Anal., Uebf. in Dimesitylguanidin, Trimesitylguanidin *ders.* 1013a; Entst. aus Mesitylsenöl durch Alkohol *ders.* 1015a.
- Dimethoxalsäure, innere Aetherifizierung *N. Menschutkin* 163a; Aetherifizierung mit *i*-Butylalkohol *ders.* 163a; mit Essigsäure *ders.* 164a.
- Dimethylacetessigsäure, Entst., Eig., Entst. von *i*-Propylmethylketon *M. Ceresole* 1874b.
- Dimethylacetoxim, Eig. *A. Janny* 2779b.
- Dimethyläsculetin, Entst. aus Äsculetin, Eig., Anal. *F. Tiemann* u. *W. Will* 2076b; Uebf. in Trimethyläsculetinsäuremethyläther dech. Jodmethyl *dies.* 2082b.
- Dimethylalloxan, Entst. aus Caffein, Eig., Uebf. in Amalinsäure, Dimethyldialursäure *R. Maly* u. *R. Andreasch* 1083a.
- Dimethylalloxanthin, Entst. aus Methylalloxan, Eig. *dies.* 1084a; Entst. aus Dimethyldialursäure dech. Alloxanthin, Eig. *R. Andreasch* 2247b.
- Dimethylamarin, Uebf. in Hydro-methylbenzylamarin und Hydrodimethylamarinmethylchlorid durch Benzylchlorid *A. Claus* 2326b.
- Dimethylamidosulfurylchlorid, Uebf. in Dimethyldiäthylsulfamid, Dimethylsulfamid, Dimethylsulfaminsäure *R. Behrend* 1610b.
- Dimethylanhydrobenzamidobenzotrijodid, Entst., Uebf. in Monojodid, Hydrat, Salze *Metger* u. *H. Hübner* 363a.
- Dimethylanhydrobenzamidotoluotrijodid, Entst., Eig., Uebf.

- in Monojodid, Salze *Niemeyer* und *H. Hübner* 369a.
- Dimethylanilin, Verh. zu Trichlorchinonchlorimid *R. Schmitt* u. *M. Andresen* 83a; Entst. aus Chinolin dch. Jodmethyl *G. Körner* 528a; Einw. auf *o*-Nitrobenzaldehyd *O. Fischer* 682a; Uebf. in Dinitromethyldiphenylamin durch α -Dinitrochlorbenzol *H. Leymann* 1235a; Verh. gegen Epichlorhydrin *J. v. Hoermann* 1543a; Verbindung mit Quecksilberchlorid *A. R. Leeds* 1767b.
- Dimethylanilinazylin, Entst. aus Dimethylanilin dch. Stickoxyd, Const., Anal., Pikrat, Oxydation *E. Lippmann* u. *F. Fleisner* 2138b.
- Dimethylbarbitursäure, Entsteh. aus Dimethylmalonsäure *L. F. Thorne* 358a; Entst. aus Silbermalonylharnstoff dch. Jodmethyl *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 2848b.
- Dimethylbenzophenon, Entst. aus *m*-Xylol dch. Benzoylchlorid u. Aluminiumchlorid, Eig., Reduktion *C. Söller* 1682b.
- Dimethylbernsteinsäure, Entst. aus Dimethylsuccinimid, Eig., Anal. *A. Pinner* 583a.
- Dimethyleumidin, Entst., Eig., Platinsalz, Anal., Ammoniumjodid *A. W. Hofmann* 2897b.
- Dimethyldesoxybenzoin, 2 isomere, Entst. aus *m*-Xylol dch. Phenylacessigsäurechlorid und Aluminiumchlorid, Eig. *C. Söller* 1681b.
- Dimethyldiäthylsulfamin, Entst. aus Dimethylamidosulfurylchlorid durch Diäthylamin, Eig., Anal. *R. Behrend* 1611a.
- Dimethyldialursäure, Entst. aus Amalinsäure oder Dimethylalloxan *R. Maty* u. *R. Andreasch* 1084a; Uebf. in Dimethylalloxanthin durch Alloxan *R. Andreasch* 2247b.
- Dimethyldioxybenzophenon, s. *p*-Kresolphenon.
- Dimethylditolylsulfamid, Entst. aus *p*-Toluidin dch. Dimethylamidosulfurylchlorid, Eig., Anal., Kaliverbind. *R. Behrend* 1612b.
- Dimethylfumarsäure, Identität mit Pyrocinchonsäureanhydrid *W. Roser* 1320a; s. a. *L. Rügheimer* 1627b.
- Dimethylglyoxylharnstoff, Entsteh. aus Cholestrophan durch Reduktion, Eig. *R. Andreasch* 2247b.
- Dimethylhomokaffeesäure, s. a. Methylhomoferulasäure.
- Dimethylhomokaffeesäuremethylether, s. a. Methylhomoferulasäuremethylether.
- Dimethylhydrohomokaffeesäure, s. a. Methylhydrohomoferulasäure.
- Dimethylmaleinsäure, s. *L. Rügheimer* 1627b.
- Dimethylmalonaminsäure, Entst. aus Mesitylsäure durch Kaliumpermanganat, Kalisalz (Anal.), Uebf. in Dimethylmalonsäure *A. Pinner* 581a.
- Dimethylmalonsäure, Entst., Uebf. in Dimethylbarbitursäure *L. F. Thorne* 358a; Entst. aus Dimethylmalonaminsäure, Eig., Identität *A. Pinner* 581a.
- Dimethylmorphin, Entst. aus Morphin, Eig. *O. Hesse* 2260b.
- Dimethylphenylphosphin, Uebf. in Bromäthyldimethylphenylphosphoniumbromid durch Äthylenbromid, Uebf. in Äthylentetramethyldiphenylphosphoniumbromid *L. Gleichmann* 198a; Verb. mit Schwefelkohlenstoff *L. Czimatis* 2017b.
- Dimethylpiperidin, Verb. mit Jodmethyl, Uebf. in Pirylen *A. Ladenburg* 1024a.
- Dimethyl-*i*-propylcarbinol, Entsteh. aus Chloral durch Zinkmethyl *B. Rizza* 358a. 948a.
- Dimethylpropylglycolin, Entst. aus Dimethylamin dch. Chlorhydrin, Eig., Anal., Salze, Äther *C. F. Roth* 1153a.

- Dimethyl- β -resoreylsäure, Entst. aus Dimethylumbellsäure dch. Permanganat *F. Tiemann u. W. Will* 2080b.
- Dimethylsuccinimid, Entst. aus Mesitylsäure dch. Kaliumpermanganat, Kaliumsalz (Anal.), Uebf. in Dimethylbernsteinsäure *A. Pinner* 583a.
- Dimethylsulfamid, Entst. aus Dimethylamidossulfurylchlorid dch. Ammoniak, Eig., Anal. *R. Behrend* 1611b.
- Dimethylsulfaminsäure, Entst. aus Dimethylamidossulfurylchlorid durch Erhitzen mit Wasser, Eig., Anal., Baryumsalz, Äthyläther *R. Behrend* 1613b.
- p*-Dimethyltolylphosphin, Entst. aus Tolylphosphorchlorür dch. Zinkmethyl, Eig., Platinsalz, Uebf. in Phosphinoxid, Phosphoniumjodid, Hydroxyd, Perjodid, Verbind. mit Schwefelkohlenstoff *L. Czimatis* 2014b.
- Dimethyltropinoxidhydrat, Verhalten beim Erhitzen *G. Merling* 287a.
- Dimethylumbellsäure, Entst. a. Dimethylumbellsäuremethyläther, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Dimethyl- β -resoreylsäure dch. Permanganat *F. Tiemann u. W. Will* 2080b.
- Dimethylumbellsäuremethyläther, Entst. aus Methylumbelliferon dch. Jodmethyl, Eig., Anal., Uebf. in Dimethylumbellsäure *dies.* 2079b.
- Dimethylxylylphosphin, Entst. aus Xylylphosphorchlorür dch. Zinkmethyl, Eig., Anal., Verbind. mit Schwefelkohlenstoff *L. Czimatis* 2016b; 2018b.
- α -Dinaphtodichinon, Entst. aus α -Naphtochinon dch. Äthylanilin, Eig., Anal. *L. Elsbach* 1812b.
- Dinaphtol, isomer, Entst. a. β -Naphtolaldehyd durch Kali, Eig., Anal. *G. Kauffmann* 806a.
- β -Dinaphtol, Entst. aus β -Naphtol dch. Eisenchlorid, Eig., Dampfdichte, Pikrinsäureverb., Uebf. in α -Dinaphtyl, β -Dinaphtylenoxyd, Dinaphtylenamin, Dinaphtylenphenyldiamin, Oxydation *H. Walder* 2166b.
- α -Dinaphtyl, Entst. aus β -Dinaphtol dch. Zinkstaub, Pikrinsäureverb. *ders.* 2170b.
- ϵ -Dinaphtyl, Entst. aus Brombenzol u. Naphtalin *W. Smith u. T. Takamatsu* 365a; Uebf. in Sulfosäuren *W. Smith* 365a.
- Dinaphtylenamin, Entst. aus Dinaphtol dch. Chlorzink, Eig., Anal., Pikrinsäureverb., Acetylverb. *H. Walder* 2173b.
- α -Dinaphtylenoxyd, Entst. aus α -Naphtol durch Phosphorsäureanhydrid *A. P. Dianin* 1195a.
- β -Dinaphtylenoxyd, Entst. aus β -Naphtol dch. Phosphorsäureanhydrid, Eig. *A. P. Dianin* 1194a; Entst. aus β -Dinaphtol dch. Chlorzink, Eig., Anal., Pikrinsäureverb. *H. Walder* 2171b.
- Dinaphtylenphenyldiamin, Entst. aus β -Dinaphtol dch. Chlorzinkanilin, Eig., Anal., Pikrinsäureverb. *ders.* 2176b.
- Dinatriumglycerat, Darst. aus Natriumglycerat, Eig. *W. F. Loebisch u. A. Looss* 380a.
- Dinitroacetylchloranisidin, Entst. aus Acetylchloranisidin, Eig. *F. Herold* 1686b.
- Dinitroamidophenol, Uebf. in Pikrinsäure *Morse, Güssefeldt u. H. Hübner* 371a.
- Dinitroanhydrobenz-*o*-amidophenol, Entst. aus Benzoyldinitro-*o*-amidophenol, Eig., Entst. aus Benzoylpikraminsäure *dies.* 371a.
- Dinitranilin, Uebf. in Dinitrochinolin dch. Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure *W. La Coste* 561a.
- Dinitroanthrachinon, Ueberf. in Amidoerythroxyanthrachinon, Amidopurpuroxanthin dch. Schwefelsäure *C. Liebermann u. A. Hagen* 1801b.

- Dinitroanthroläthyläther, Entst. aus Anthroläthyläther, Eig., Anal. *dis.* 14 a.
- Dinitroanthroläthyläther, s. a. Nitrosoanthron d. Nitroäthers *dis.* 1795 b.
- Dinitroanthrolmethyläther, Entsteh. aus Anthrolmethyläther, Eig., Anal. *dis.* 1430 a.
- Dinitroazobenzolsulfosäure, Entst. aus *p*-Azobenzolsulfosäure, Barytsalz *J. V. Janovsky* 1451 a; Eig., Salze *ders.* 2371 b; Uebf. in Sulfanilsäure *H. Janovsky* 2578 b.
- Dinitrobenzylalkohol, Nichtexistenz *H. Orth* 1138 a.
- o*-*a*-Dinitro-*p*-benzylphenol, Entst., Schmp., Const. *E. Rennie* 1581 a.
- Dinitro- β -brom-*m*-*i*-cymol, Entsteh., Eig. *W. Kelbe* 42 a.
- Dinitrochinolin, Entst. aus Dintranilin dch. Nitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure, Eig. *W. La Coste* 561 a.
- α -Dinitrochlorbenzol, Uebf. in Dinitrodimethylanilin, Dinitromethyldiphenylamin, Dinitrophenyltoluylendiamin, Dinitrophenylphenylendiamin *H. Leymann* 1233 a.
- Dinitrocuminsäure, Uebf. in Diamidocuminsäure *E. Lippmann* 2144 b.
- m*-Dinitrodibenzylbenzol, Entst. aus *m*-Nitrobenzylalkohol dch. Benzol u. Schwefelsäure (Nebenprodukt) *P. Becker* 2091 b. 2092 b.
- Dinitro- ϵ -dichlornaphtalin, Entst. aus ϵ -Dichlornaphtalin, Eig., Uebf. in Chlorphtalsäure *A. Claus* u. *M. Dehne* 320 a.
- Dinitrodimethylanilin, Entst. aus α -Dinitrochlorbenzol dch. Trimethylamin, Identität, Uebf. in Dinitromethylanilin durch Brom *H. Leymann* 1233 a.
- o*-Dinitrodiphenylamin, Entst. aus Benzol-*o*-dinitrodiphenylamin *E. Lellmann* 829 a.
- p*-Dinitrodiphenylamin, Entst. aus Benzoyl-*p*-dinitrodiphenylamin, Identität *ders.* 828 a.
- Dinitrodiphenyl-*p*-carbonsäure, Entst., Eig., Uebf. in Diamidodiphenyl (Diphenylin) *H. Strasser* u. *G. Schultz* 364 a.
- o*-Dinitrodiphenyldiacetylen, Entst. aus *o*-Nitrophenylacetylen, Eig., Anal., Uebf. in Diisatogen *A. Baeyer* 51 a.
- Dinitrodiphenylmethan, Entst. aus *m*-Nitrodiphenylmethan, Eig., Anal. *P. Becker* 2092 b.
- Dinitro-*p*-ditolylamin, Entst. aus Benzoyl-*p*-ditolylamin, Eig., Anal. *E. Lellmann* 831 a.
- Dinitro- α -ditolylpropionsäure, Entst. aus α -Ditolylpropionsäure, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Diamidosäure *A. Haiss* 1476 a.
- Dinitro-*i*-durol, Entst., Eig. *O. Jacobsen* 1853 b.
- Dinitrokresol, Entst. aus Nitrotoluidin dch. salpetrige Säure, Eig., Anal. *E. Knecht* u. *Bull* 300 a; (Boilstein u. Kuhlberg), Const. *E. Nölting* u. *E. v. Salis* 1860 b.
- Dinitro-*o*-kresol, Const. *dis.* 1861 b.
- Dinitro-*p*-kresol, Const. *dis.* 1859 b.
- Dinitro-*o*-kresoläthyläther, Eig., Schmp., Uebf. in Diamidoäther, Baryumsalz *dis.* 1860 b.
- Dinitro-*p*-kresyläthyläther, Uebf. in Diamidoäther *R. Kayser* 1136 a; Entst., Eig., Anal., Uebf. in Diamidoäther *E. Nölting* und *E. von Salis* 1858 b.
- Dinitromesitylen, Uebf. in Nitromesidin *E. Knecht* 1376 a.
- α -Dinitro-*m*-methoxybenzaldehyd, Entst. aus *m*-Methoxybenzaldehyd, Eig., Anal. *F. Tiemann* u. *R. Ludwig* 2056 b.
- β -Dinitro-*m*-methoxybenzaldehyd, Entst. aus *m*-Methoxybenzaldehyd, Eig., Anal. *ders.* 2056 b.

- Dinitromethylanilin, Entst. aus Dinitrodimethylanilin durch Brom *H. Leymann* 1234a.
- Dinitromethyldiphenylamin, Entst. aus α -Dinitrochlorbenzol dch. Mono- oder Dimethylanilin, Eig., Anal., Uebf. in Bromdinitrodiphenylamin *H. Leymann* 1234a.
- Dinitrooxyanthrachinon, Uebf. in Alizarinorange dch. Alkali *S.E. Simon* 692a.
- Dinitrophenol, Entst. aus *p*-Azophenol, Identität *R. Bohn* u. *K. Heumann* 3038b.
- Dinitrophenylphenylen-diamin, Entst., aus α -Dinitrochlorbenzol dch. *m*-Phenylen-diamin, Eig., Anal. *H. Leymann* 1237a.
- Dinitrophthalsäure, neue, Entst. aus β -Bromtetranitronaphthalin dch. verd. Salpetersäure, Eig., Anal., Uebf. in *p*-Diamidobenzoësäure *V. Merz* u. *W. Weith* 2726b.
- Dinitro-*i*-propan, Entst. aus *i*-Valeriansäure durch Salpetersäure *J. Bredt* 2322b.
- Dinitropyrocoll, Entst. aus Pyrocoll, Eig., Uebf. in Nitrocarbopyrrolsäure *L. Ciamician* u. *L. Danesi* 1082a.
- Dinitrosodiphenyldi-*i*-indol, Entst., Eig., Anal., Salze *R. Mühlau* 2487b.
- Dinitro-*p*-toluidin, Uebf. in Dinitrotoluol, *m*-Nitro-*m*-toluidin, *m*-Nitro-*m*-oxytoluol, *m*-Amido-*m*-oxytoluol, Dioxytoluol *R. H. C. Neville* u. *A. Winter* 2984b.
- s*-Dinitrotoluol, Uebf. in *s*-Nitrotoluidin *H. Becker* 1138a; Entst. aus *m*-Dinitro-*p*-toluidin, Eig., Anal., Uebf. in *s*-Dioxytoluol *R. H. C. Neville* u. *A. Winther* 2984b.
- Dinitrotoluol, flüssiges, Behandlung z. Trennung d. Isomeren *A. Bernthsen* 3016b.
- Dinitrouramidobenzoësäure, Const. *P. Griess* 1881b.
- Dinitro-*p*-xylol, Schmp. 93°, Krystallformen *F. Harner* 2302b.
- β -Dinitro-*p*-xylol, Krystallformen *ders.* 2302b.
- Di-*i*-oktylthioharnstoff, Entst., Uebf. in Thiosinamin *H. Jahn* 1291a. 1340a.
- Dioxyanthracen, s. a. Flavol.
- Di-*m*-oxybenzoid, Entst. a. *m*-Oxybenzoësäure, Eig. *H. Schiff* 2588b.
- α -, β -Dioxychinolin, Entst. aus α -, β -Oxychlorchinolin durch Kalischmelze, Eig., Anal., Salze *F. Friedländer* u. *A. Weinberg* 2681b.
- α -, γ -Dioxychinolin, Entst. aus γ -Brom- α -oxychinolin durch Kalischmelze, Eig., Anal., Ident. (*Baeyer* u. *Bloem* aus *o*-Amidophenylpropionsäure), Uebf. in α -, γ -Dichlorchinolin *dies.* 2683b.
- Dioxychinolin, Entstehung aus γ -Brom- od. γ -Chlorcarbostyryl dch. Kalischmelze, Eig., Anal., Uebf. in α -Chlorchinophenol *dies.* 2684b.
- Dioxydipropylmalonlacton, Entsteh., aus Dialylmalonsäure durch Bromwasserstoff, Eig. *E. Hjelt* 626a.
- Dioxy-naphthalindiäthyläther, Entst., Eig., Anal. *C. Liebermann* u. *A. Hagen* 1428a.
- Dioxynitroanthrachinonsulfosäure, Entst., Eig., Anal. *A. Claus* 1522a, 1524a.
- Dioxypropylactonmalonsäure, Entst. aus Dibrompropylmalonsäure, Eig., Baryumsalz *E. Hjelt* 624a.
- Dioxytoluol (Cresorcin), Entst. aus Dinitrotoluidin, Eig., Anal., Krystallformen (*Groth*) *E. Knecht* u. *Bull* 298a; (1, 2, 4), Entst. aus *o*-Nitro-*p*-toluidin, Eig., Anal. *R. H. C. Neville* u. *A. Winther* 2981b; (1, 2, 5), Entst. aus Nitro-*o*-toluidin, Eig., Anal. *dies.* 2979b; (1, 3, 4), Entst. aus *m*-Nitro-*p*-oxytoluol, Eig., Identität *dies.* 2983b; *s*-, Entstehung aus *s*-Amido-oxytoluol, Eig. (Schmp.), Anal. *dies.* 2987b. s. a. Orcin.

- Diphenylacetamidin, Entst. aus Acetanilid *O. Wallach* 208a.
- Diphenylacetoxim, Entstg. aus Benzophenon durch Hydroxylamin, Eig., Anal. *A. Janny* 2732b.
- Diphenyläthan, Entst. aus Diphenyläthandicarbonsäure, Identität *A. Haies* 1481a.
- Diphenyläthandicarbonsäure Entst. aus Diphenyläthantricarbonsäure, Eig., Anal., Kalksalz, Uebf. in Diphenyläthan *ders.* 1481a.
- Diphenyläthantricarbonsäure, Entst. aus α -Ditolylpropionsäure dch. Permanganat, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Diphenyläthandicarbonsäure *ders.* 1479a.
- Diphenyläther, Entst. aus Natriumphenylat dch. Natriummetaphosphat *H. v. Niederhäusern* 1124a.
- Diphenylamin, Uebf. in *p*- und *o*-Dinitrodiphenylamin; Dibromdiphenylamin, Phtalyldidiphenylamin *E. Lellmann* 825a; Uebf. in Diphenyldiamidotriphenylmethan dch. Benzotrichlorid, Einw. auf α - u. β -Naphtylphenylamin *R. Meldola* 1580a; Anw. in der qual. Analyse *C. Laar* 2036b; Einw. von Benzaldehyd dch. Chlorzink *A. Bernthsen* 3015b; Verh. geg. verd. Ameisensäure *G. Tobias* 2366b.
- Diphenylaminuroid, Entst., Eig., Anal. *A. R. Leeds* 1158a.
- Diphenylbernsteinsäure, Const. *W. Roser* 2347b.
- Diphenyldiacetylen, Entst. aus Phenylacetylen *A. Baeyer* und *L. Landsberg* 57a.
- Diphenyldiamidotriphenylmethan, Entst. aus Benzotrichlorid dch. Diphenylamin (Viridin) *R. Meldola* 1580a.
- Diphenyldi-*i*-indol, Entst. aus Acetophenonanilid dch. Anilin, Eig., Pikrat, Dinitroverb., Const. *R. Mühlau* 2481b; Uebf. in Diphenyldi-*i*-indolazotribrombenzol, Diphenyldi-*i*-indolazodibromphenol, Diphenyldi-*i*-indolazobenzolsulfosäure *ders.* 2491b.
- Diphenyldi-*i*-indolazobenzolsulfosäure, Entst. aus Diphenyldi-*i*-indol dch. Diazosulfanilsäure, Eig., Anal., Reduktion *ders.* 2495b.
- Diphenyldi-*i*-indolazodibromphenol, Entst. aus Diphenyldi-*i*-indol durch Dibromdiazophenol, Eig., Anal., Const. *ders.* 2492b.
- Diphenyldi-*i*-indolazotribrombenzol, Entst. aus Diphenyldi-*i*-indol dch. Tribromdiazobenzol, Eig., Anal. *ders.* 2491b.
- Diphenyldisulfid, Entst. aus Diazobenzol durch Schwefelwasserstoff *C. Gräbe* u. *W. Mann* 1683b.
- Diphenylformamidin, Entst. aus Formanilid *O. Wallach* 208a.
- Diphenylsumiarsäure, Entst. aus Phenylbromessigsäure dch. Natrium *L. Rügheimer* 1627b.
- Diphenylin, Entst. aus Dinitrodiphenyl-*p*-carbonsäure *H. Strasser* u. *G. Schultz* 364a.
- Diphenylmaleinsäure, Entst. aus Phenylbromessigsäure dch. Natrium *L. Rügheimer* 1626b.
- Diphenylmethan, Entst. aus Benzol, Chloroform und Aluminiumchlorid *C. Friedel* u. *Crafts* 361a.
- Diphenyloxyvaleriansäure, Uebf. in Diphenylvaleriansäure *A. Spiegel* 1548a.
- Diphenylphosphin, Entst. aus Diphenylphosphorchlorid und Natron, Eig. *A. Michaelis* u. *L. Gleichmann* 801a.
- Diphenylphosphorchlorid, Uebf. in Diphenylphosphin durch Natron *dies.* 801a.
- Diphenylthiocarbazon, Entst. aus Phenylhydrazinthioharnstoff dch. Alkali, Salze, Uebf. in Diphenylthiocarbodiazon dch. Oxydation *E. Fischer* 2252b.

- Diphenylthiocarbodiazon, Entst. aus Diphenylthiocarbazon dch. Oxydation, Eig., Zurückbildung in Phenylhydrazinthioharnstoff dch. Reduktion *ders.* 2252b.
- Diphenylvaleriansäure, Entst. aus Tetrahydrocornicularsäure *A. Spiegel* 1543a.
- Diphtalyl, Dampfdichte, Bromadditionsprodukt, Reduktion, Const. *C. Graebe u. H. Schmalzgang* 1673b.
- Dipropargyl, Verbrennungswärme *J. Thomsen* 328a.
- Dipropylacetessigester, Entst. aus Propylacetessigester dch. Propyljodid u. Natrium, Eig., Verh. geg. Alkali, Uebf. in Dipropylelessigsäure, Dipropylaceton *B. S. Burton* 949a.
- Dipropylanilinazylin, Entst. aus Dipropylanilin dch. Stickoxyd, Eig., Anal., Krystallformen *E. Lippmann u. F. Fleisner* 2140b.
- Dipropylelessigsäure, Entst., Eig., Salze *B. S. Burton* 950a.
- Di-*i*-propylharnstoff, Entst. aus *i*-Butyrbromamid dch. Alkaliecarbonat, Eig., Anal. *A. W. Hofmann* 756a.
- Di-*i*-propylthioharnstoff, Entst., Eig., Anal. *H. Claus* 1291a; Entst., Eig., Anal. *H. Jahn* 1291a, 1340a.
- Diprotocatechusäure, Entst. aus Protocatechusäure, Eig. *H. Schiff* 2589b.
- Dipyridyl, Entst. aus Dipyridylcarbonsäure dch. Erhitzen des Kalksalzes, Pikrinsäureverb., Platinsalz, Eig. *Z. H. Skraup u. G. Vortmann* 2381b.
- Dipyridylcarbonsäure, Entst. aus Phenanthrolinsäure durch Erhitzen, Eig., Salze, Uebf. in Dipyridyl *dies.* 2381b.
- Dipyridyldicarbonsäure, Entst. aus Phenanthrolin dch. Oxydation, Eig. *Z. D. Skraup* 896a; s. a. Phenanthrolinsäure.
- Dissociation der Kohlensäure *Malard u. Le Chatelier* 349a.
- Ditereben, Entst. aus Terpentindichlorid *L. Naudin* 937a.
- Dithiobenzoësäure, Entst. aus Benzalchlorid dch. Kaliumsulfhydrat *H. Klinger* 862a.
- α -Dithymol, Entst. aus Thymol dch. Eisenalaun, Eig., Uebf. in Dibenzoylderiv. *A. P. Dianin* 1196a.
- β -Dithymol, Entst. aus Cymophenol dch. Eisenalaun, Eig. *ders.* 1196a.
- Ditoluyldiamidobenzol, Entsteh. aus *o*-Phenylendiamin dch. *p*-Toluychlorid, Eig., *Hanemann u. H. Hübner* 365a.
- Ditolyl, Entst. aus *o*-Toluidin, Uebf. in Isophtalsäure *G. Schultz* 1539a; isomer, Entst. aus *p*-Toluidin *ders.* 1540a.
- Ditolyläthan, Entst. aus α -Ditolylpropionsäure, Eig., Anal. *A. Haiss* 1476a.
- p*-Ditolylamin, Nitroderivate *E. Lellmann* 825a.
- o*-Ditolylharnstoff, Uebf. in *o*-Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl, *o*-Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl, *o*-Tolylimidotolylcarbaminäthylen *W. Will u. O. Bielschowski* 1316a.
- α -Ditolylpropionsäure, Darst., Krystallformen, Anal., Salze, Uebf. in Ditolyläthan, Dinitro- α -ditolylpropionsäure, Tetranitrosäure, Bromsäure, Diphenyläthantricarbonsäure *A. Haiss* 1474a.
- p*-Ditolylthioharnstoff, Uebf. in Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl *W. Will u. O. Bielschowski* 1309a; Uebf. in *p*-Tolylimidotolylcarbaminthiäthylen *dies.* 1312a.
- Dixylol, Entst. aus Xylol dch. Schwefelsäure *V. Oliveri* 1577a.
- Dodecan (*norm*-), Darst., Eig., Anal. *F. Kraft* 1698b.
- Doppelsalze, thermochemische Untersuchung *Berthelot und Hoscay* 1555a.
- Dopplerit von Aussee, Anal. *W. Demel* 2961b.

Drehungsvermögen der Aepfelsäure und ihrer Salze bei verschiedenen Temperaturen *T. Thomsen* 441 *a*; des Parasantonid *Nasini* 531 *a*; von Maltose *E. Meissl* 944 *a*; von Phenylmerkaptursäure, Bromphenylcystin, Phenyleystin *E. Baumann* 1732 *b*; von Tyrosin, Cystin *J. Mauthner* 2248 *b*; des salzsauren, essigsauren, schwefelsauren Nicotins *P. Schwebel* 2850 *b*.

Drüse, Thränen—, das Sekret, Unters. *H. Marguard* 3094 *b*.

Dünger, Zers. des Sulfoeyanwasserstoff de. Eisen und Schwefelsäure *L. Sestini* u. *A. Funaro* 2223 *b*; Best. des Kali *E. Dollfuss* 2926 *b*; Mineralischen, neue Lager *P. Grigorjew* 3100 *b*.

Dumasin, Geschichte *A. Pinner* 587 *a*.

i-Durol, Uebf. in Dibrom-*i*-durol, Dinitro-*i*-durol, *i*-Durolsulfosäure, *i*-Durylsäuren *O. Jacobsen* 1853 *b*.

i-Durolsulfosäure, Entst., Eig., Salze, Sulfamid, Uebf. in *i*-Durenol *O. Jacobsen* 1853 *b*.

α -*i*-Durylsäure, Darst. aus *i*-Durol, Uebf. in Mesitylen *ders.* 1855 *b*.

β -*i*-Durylsäure, Darst. aus *i*-Durol, Uebf. in Hemellithol (Trimethylbenzol) *ders.* 1855 *b*.

γ -*i*-Durylsäure, Darst. aus *i*-Durol, Uebf. in *ps*-Cumol *ders.* 1855 *b*.

Dynamit, Anal. *G. Lunge* 2931 *b*.

E.

Ebenholz (Parenchym), Gehalt an Vasclose, Cellulose u. Paracellulose *E. Fremy* u. *Urbain* 86 *a*.

Eiche (Parenchim), Gehalt an Vasclose, Cellulose und Paracellulose *ders.* 86 *a*.

Eier, der Hühner, chemische Veränderungen während der Bebrütung *R. Poti* u. *W. Preyer* 2385 *b*; — der Seespinnen, Isolirung von Vitellolutein und Vitellorubin *R. Maly* 1205 *a*.

Eisen, Best. von Erzen, welche Phosphor- und Titansäure gemeinschaftlich enthalten *T. M. Drown* u. *E. W. Shimer* 1463 *a*; Anal. *F. Watts* 2275 *b*; Oxydation zu Eisenoxydul durch Seewasser *R. Cowper* 2273 *b*; Föhlerquellen bei Best. de. Zinnchlorür *R. F. Föhr* 2926 *b*; Best. des Schwefels *G. Craig* 2927 *b*.

Eisenglanz, künstl. Bildung *A. Parmentier* 2232 *b*.

Eisenholzbaum (Parenchym), Gehalt an Vasclose, Cellulose u. Paracellulose *E. Fremy* u. *Urbain* 86 *a*.

Eisenhydrate, zwei isomere Reihen *D. Tommasi* 2901 *b*.

Eisenoxyd, Fällung neben Chromoxyd *B. Reinitzer* 1465 *a*; Einw. von Schwefelwasserstoff auf Lösungen *J. C. Bell* 1568 *a*; Reduktion in Lösungen de. Zink, Magnesium oder Eisen *T. E. Thorpe* 2223 *b*.

Eisenoxydhydrat, Veränderlichkeit *D. Tommasi* u. *G. Pellizzari* 926 *a*.

Eisenoxydul, titrimetr. Best. in salzsaurer Lösung de. Permanganat *F. Kessler* 2755 *b*.

Eiter, Gehalt an Nuclein, im frischen und im degenerirten Zustande *A. Kossel* 2923 *b*.

Eiweiss, lebendes u. todtos *J. Reinke* 107 *a*; Umsatz im Thierkörper unt. dem Einfluss des Natriumcarbonat u. Calciumcarbonat *A. Ott* 257 *a*; Verh. gegen Arsensäure *J. Dogiel* 572 *a*; —körper der Hanfsamen, Zus. *H. Ritthausen* 953 *a*; Krystallisirtes, aus Hanf- u. Ricinussamen, Anal., aus Kürbissamen, Anal. *ders.* 953 *a*; Natur der fauligen Gährung, Entst. der Ptonaine *A. Gautier* u. *A. Etard* 1585 *a*; Einw. von Blausäure *C. Brame* 2271 *b*; Einw. von Eisenchlorid *C. Buchner* 2271 *b*; Filtrationen de. thierische Membranen unter verschiedenem Druck *J. W. Runeberg* 2627 *b*; Sauerstoffaufnahme *M. Nencki* u. *N. Sieber* 2747 *b*; Ver-

- halten in der Milch *Schmidt-Mühlheim* 2752b.
- Elastin, Uebf. in Elastinpepton *J. Horbaczewski* 1769b.
- Elastinpepton, Entst., Eig. 1770b.
- Elektricität, Bildung u. Zersetzung der Uebersalpetersäure *P. Hautefeuille* u. *J. Chappuis* 1335a; Bildung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen aus Chlormetallen *A. Lidow* u. *W. Tichomirou* 1568a; Leitungsvermögen der Schwefelsäure *W. Kohtrausch* 2351b.
- Elektrische Entladungen, Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff, Zersetzung des Wasserdampfes *Dehérain* u. *Maquenne* 79a.
- Elektrische Batterie, amalgamirtes Blei u. Kupfer in Kupfervitriollösung *H. Sutton* 394a.
- Elektrischer Leitungswiderstand, *E. L. Nichols* 524a.
- Elektrischer Strom, Bildung und Zersetzung von Ozon *P. Hautefeuille* u. *J. Chappuis* 1076a.
- Elektromagnet, mechanische Trennung v. Mineralien *C. Dölter* 1095a; *L. Pebat* 1350a; Anw. zur Trennung von Mineralien *C. Dölter* 2235b.
- Elektromotorische Kraft e. Zink-Kohle-Elementes *Berthelot* 2212b.
- Elektrolyse, die Grenzen der — ders. 73a; — von Kaliumsulfat ders. 73a; — von Ferrosulfat ders. 75a; — von Mangansulfat ders. 76a; — von Wasser bei schwachem Strom *D. Tommasi* 1183a; Oxydationsprodukte der Kohle *A. Millot* 1198a; Best. d. Zink— ders. 1215a; — von Silber *J. Krutwig* 1267a; Einfluss der Stromstärke *D. Tommasi* 1334a; Zink-Kohlenbecher *Berthelot* 1755b; Best. von Chlor und Brom *L. P. Kinnicutt* 1775b; — des Wasserstoffhyperoxyds *Berthelot* 2212b; — mit Graphitelektroden *A. Bartoli* u. *G. Papasogli* 2225b; — der zweibasischen Säuren der Fettreihe *L. Balbiano* u. *A. Alessi* 2236b; — der Chlorwasserstoffsäure, Vorlesungsversuch *A. W. Hofmann* 2656b; Gewinnung der Metalle aus Erzen *Blas* u. *Miest* 2903b; — der Salzsäure *D. Tommasi* 2904b; — von carbaminsaurem u. Kohlensaurem Ammoniak mit Wechselströmen, Entstehung von Platinbasen an der Platinelektrode *B. Gerdes* 3083b.
- Element Leclanché, Abscheidung von Ammoniumchlorid am Zinkpol *A. Longi* 726a; galvanisches, Zinkkohle, elektromotorische Kraft *Berthelot* 2212b; neues, Di- β und Di- γ , Vorkomm. in rohem Didym *B. Brauner* 2357b.
- Elementaranalyse, organische, von schwerverbrennl. Körpern *W. Demel* 604a; organische, Reduktion v. metallischem Kupfer *T. Weyl* 1139a; Best. des Stickstoffs *T. S. Gladding* 2276b; Absorptionsapparat f. Wasser *C. Winkler* 2925b.
- Elemente, Photographieen d. ultravioletten Spektrums *W. N. Hartley* 1432a; Einfluss d. Zusammendrückbarkeit auf die Verbindungen, welche sie bilden *L. Troost* 2212b.
- Embryo von ungekeimtem Roggen, Untersuchung auf Gehalt an Diastase *K. Nachbaur* 2636b.
- Emulsion des Fettes im Chylus *M. v. Frey* 255a.
- Enzym, Entst. aus Rohrzuckerfleischextraktlösung dch. *Bacillus butylicus* *A. Fitz* 878a.
- Ephen (Parenchym der Blätter), Geh. an Cellulose, Pectose u. s. w. *E. Fremy* u. *Urbain* 86a.
- Epichlorhydrin, Einw. auf arom. primäre Amine *J. v. Hoermann* 1541a.
- Erethidis-Oel, Unters. *F. Beilstein* u. *E. Wiegand* 2854b.
- Erdmetalle, seltene, Stellung im period. System d. Elemente *L. Brauner* 115a.

- Erdnusskuchen, Nuclein *W. Klinkenberg* 2630 *b*.
- Ernährung, Bedeut. d. Asparagins *H. Weiske, G. Kennepohl u. H. Schulze* 2261 *b*; d. sog. Vegetarier *T. Cramer* 2264 *b*; fiebernder, kranker Kinder *H. v. Hüsslin* 3094 *b*.
- Erigon canadense, Oel, Untersuch. *F. Reilstein u. E. Wiegand* 2854 *b*.
- Erythrooxyanthrachinon, Entst. aus o-Amidoanthrachinon *H. Roemer* 1793 *b*; Entst. aus Dinitroanthrachinon *C. Liebermann und A. Hagen* 1803 *b*.
- Erythrophlein, Isolirung aus Sassy-rinde, Ueberf. in Manconin, Erythrophleinsäure *E. Harnack und R. Zabrocki* 2623 *b*.
- Essigsäure, Salze, Zersetzung b. Gegenwart v. Wasser *J. Riban* 247 *a*; Verbind. mit Ammoniak *L. Troost* 1078 *a*; spec. Wärme des Dampfes *Berthelot u. Ogier* 2352 *b*.
- Essigsäureäthyläther, Tension d. Dampfes b. verschied. Temperaturen *Naccari u. Pagliani* 523 *a*.
- Essigsäureamyläther (tert.), Zers. dch. Hitze *N. Menschutkin* 2738 *b*.
- Ester, zusammengesetzte, kritische Temperaturen *B. Pawlewski* 2460 *b*.
- Eugenol, Const. *F. Tiemann und R. Kraaz* 2069 *b*; Ueberf. in Nitro-eugenol, Amidochlorhydroeugenol, Nitrovanillinsäure *P. Weselsky und R. Benedikt* 2255 *b*; aus Zimmtblättersöl *E. Schaer* 2624 *b*.
- i-Eugenol, Entst. aus Homoferulasäure durch Erhitzen, Eig., Anal., Uebf. in Benzoyl-i-eugenol, Const. *F. Tiemann u. R. Kraaz* 2065 *b*.
- Euxanthinsäure, Ueberf. in Glycuronsäure, Euxanthon *A. Spiegel* 1965 *b*.
- Euxanthon, Schmp., Dampfdichte, Aether, Magnesiumsalz, Ueberf. in Methylendiphenylenoxyd durch Reduktion *C. Gräbe und R. Ebrard* 1675 *b*.
- Euxanthonäthyläther, Entst., Eig., Anal. dies. 1678 *b*.
- Euxanthonbenzoyläther, Entst., Eig., Anal. dies. 1678 *b*.
- Euxanthonmethylläther, Entst., Eig., Anal. dies. 1677 *b*.
- Explosion, Fortpflanzungsgeschwindigkeit *Berthelot und Vieille* 719 *a*; Fortpflanzungsgeschwind. in Gasen dies. 1075 *a*, 2353 *b*; eines Sauerstoffgasometers aus Zinkblech *L. Pfandler* 2360 *b*; einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Glasröhre ders. 2360 *b*.
- Explosionswelle *Berthelot u. Vieille* 720 *a*, 2354 *b*.
- Explosive Verbindungen v. Zink mit den Metallen der Platingruppe *H. Saint-Claire Deville u. H. Debray* 1751 *b*.
- Extrakt, Best. im Wein *R. Kayser* 1587 *a*; von Tabak, ätherisches und alkoholisches, zur Anal. *J. Skalweit* 957 *a*.

F.

- Faltenfilter, Anwendung bei der quantitativen Analyse *L. Cohn* 88 *a*.
- Farbstoff, quant. Best. in Geweben *Remont* 88 *a*; der chinesischen Gelbbeere, der Kapern und der Raute, Nichtidentität mit Quercitrin und Quercetin *P. Foerster* 214 *a*; blau, Darst. aus Thevetia nerifolia *C. J. Warden* 253 *a*; der Galle, Verh. geg. alkoh. Bromlösung, Chlorsäure und Jodsäure *S. Capranica* 262 *a*; des Blutes, Verhalten gegen Azobenzol *L. Saabach* 383 *a*; der Azogruppe Anwend. von Anthrol *C. Liebermann* 510 *a*; der Blätter von Memecylon tinktorium *Dragendorff* 1088 *a*; aus Mehlkleister *L. de Boisbaudran* 1087 *a*; des Lakmus *M. Richter* 1216 *a*; Uro-rosein, im Harn *M. Nencki und N. Sieber* 3087 *b*.
- Fäulniss, Entbindung von freiem Stickstoff *B. E. Dietzell* 551 *a*; Entst. von Basen *A. Gautier u. A. Etard*

- 1199a; basische Produkte *M. Nencki* 2749b.
- Feldspath, Wirkung von Natriumhydrat u. Natriumcarbonat *W. Flight* 1441a.
- Fermente, des Eieralbumins *Selmi* 386a; ungeformte, Beziehung zu den Peptonen *O. Loew* 1583a; lösliche, Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds *P. Bert* u. *P. Regnard* 1585a; organisierte, Wirkung des Wasserstoffhyperoxydes *dies.* 1585a.
- Ferriocyanwasserstoffsäure, Bildungswärme *Joannis* 721a, 914a, 917a.
- Ferrioxalat, photochemische Reaktion *Jodin* 1465a.
- Ferrocyanwasserstoffsäure, Bestimmung nach Hurter-Schaeppi *G. Lunge* 1091a.
- Ferrosulfat, Elektrol. *Berthelot* 75a.
- Fette, thierische, quantit. Best. der freien Säuren *F. Stohmann* 89a; pflanzliche, quant. Best. der freien Säuren *dies.* 89a; Best. i. d. Milch, Anwend. d. aräometrischen Methode *Soxhlet* 392a; Anal. *A. Lebedeff* 535a; Anal. *W. Rüdiger* 543a; Best. des Schmelzpunktes *J. Merz* 543a; Produktion in verschiedenem Alter und bei verschiedener Ernährung *W. Henneberg* 955a; Best. neb. Harz *T. S. Gladding* 965a; Produktion im Thierkörper *A. Lebedeff* 1205a; Verdauung *Duclaux* 1584a; Best. des Glycerins *J. David* 1592a; Bestimm. in der Milch *R. Emmerich* 2393b; Best. des Schmelzpunktes *Kratschmer* 2759b; Best. *H. Y. de Schepper* u. *A. Geitel* 2933b.
- Fibrin, Verh. geg. lösliche Fermente (Papain u. Pepsin) *O. Schmiedeberg* 255a; Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffhyperoxyd; hemmender Einfluss der Blausäure *A. Béchamp* 3092b.
- Fieber, Ernährungsweise fiebernder kranker Kinder *H. v. Hösslin* 3094b.
- Fiscinsäure, Isolirung aus *Fiscia parietina* *S. Scichilone* 2241b.
- Flavanilin, Entst. aus Acetanilid dch. Chlorzink, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Flavenol, Flavolin *O. Fischer* u. *C. Rudolph* 1500a.
- Flavanthracendisulfosäure, Entsteh. n. α -Anthrachinondisulfosäure, Natrium- u. Baryumsalz. Anal., Uebf. in Anthrolsulfosäure, Flavol *G. Schüler* 1807b.
- Flavenol, Entst. aus Flavanilin, Eig., Anal. *O. Fischer* u. *C. Rudolph* 1502a.
- Flavol, Entst. aus α -Anthrachinondisulfosäure dch. Kali, Eig., Anal., Diacetylderiv., Diäthyläther *G. Schüler* 1808b.
- Flavolin, Entst. aus Flavenol dch. Zinkstaub, Eig., Anal., Salze *O. Fischer* u. *C. Rudolph* 1503a.
- Fledermausguano, Best. d. Kupfers *M. Giunti* 957a.
- Fleisch, Zerstörung von Parasitenkeimen dch. Kälte *H. Carré* 2270b.
- Fleischextrakt, Argentinisches (Kemmerich's) von Sta. Elena, Anal. *Niederstadt* 2396b.
- Fleischfuttermehl, Nuclein *W. Klinkenberg* 2630b.
- Fleischproduktion in verschiedenem Alter u. bei verschiedener Ernährung *W. Henneberg* 955a.
- Flüssigkeiten, gegenseitige Löslichkeit *W. Alexejew* 352a.
- Fluoranissäure, Entst. aus Diazoamidoanissäure dch. Fluorwasserstoff *E. Paternó* u. *V. Oliveri* 1197a.
- Fluorbenzoësäuren, Entst., Eig., Salze *dies.* 1197a.
- Fluoresceinchlorid, s. a. Dichlorphtaleinanhydrid (Di-*p*-chlorphenylenoxydphtalein).
- Fluoresceinreaktion, zur Kenntn. *E. Knecht* 1068a.
- Fluor-*p*-toluylsäure, Entst. aus Diazoamidotoluylsäure dch. Fluorwasserstoff, Eig. *E. Paternó* und *V. Oliveri* 1197a.

- Formaldehyd, Darst., Verh. *J. Kablukow* 1448a; *B. Tollens* 1629b.
- Formamid, Verh. geg. Brom *A. W. Hofmann* 752a; Darst. aus Ammoniumformiat dch. Erhitzen derselbe 980a; Entst. aus Blausäure durch rauch. Salzsäure *L. Claisen* u. *F. E. Matthews* 2362b.
- Formamidin, Entst. aus Blausäure dch. Salzsäure *ders.* 2362b.
- Formanilid, Uebf. in Diphenylformamidin *O. Wallach* 208a; Bildung u. Zersetzung, Eig., Anal. *G. Tobias* 2443b; Bildung *ders.* 2867b.
- Formo-*o*-toluid, Entst. aus *o*-Toluidin durch wässrige Ameisensäure *ders.* 2446b.
- Formo-*p*-toluid, Entst. aus *p*-Toluidin dch. wässrige Ameisensäure, Eig., Anal. *ders.* 2446b.
- Formyl- α -naphthylamin, Entst. aus α -Naphthylamin dch. wässrige Ameisensäure, Eig. *ders.* 2447b.
- Formyl- β -naphthylamin, Entst. aus β -Naphthylamin dch. wässrige Ameisensäure, Eig., Schmp., Anal. *ders.* 2447b.
- Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Explosionserscheinungen *Berthelot* u. *Vieille* 719a. 1075a.
- Frösche, Einfluss der Temperatur auf die Kohlensäureausscheidung u. Lebensfähigkeit in sauerstofffreier Luft *H. Aubert* 384a.
- Froscheier, Mucin, Substanz der schleimigen Hülle *P. Giacomini* 2921b.
- Fuchsin, Best. im Wein *B. Haas* 397a; Nachweis im Rothwein *P. Pastrovich* 808a.
- Fucus amylaceus, Kohlehydrate *H. G. Greenish* 2243b.
- Fumarsäure, Uebf. in Chlorbernsteinsäure und Brombernsteinsäureanhydrid *R. Anschütz* u. *C. Bennert* 640a; Einw. von Acetylchlorid *W. H. Perkin* 1072a; geometrische Formel *J. A. Le Bel* 1201a; Uebf. in Maleinsäureanhydrid u. Chlorbernsteinsäureanhydrid durch Acetylchlorid *W. H. Perkin* 2362b.
- Furfurol, Ursache der Jorissen'schen Reaktion auf Fuselöl *K. Foerster* 230a; Entst. aus gegohrenen Flüssigkeiten *ders.* 322a; Anwesenheit in gegohrenen Flüssigkeiten *M. A. Jorissen* 574a.
- Fuselöl, Ursache der Jorissen'schen Reaktion auf — (Furfurol) *K. Foerster* 230a; vergl. auch *ders.* 322a; im Branntwein Best. von *Otto C. Krauch* 396a; Nachweis in gegohrenen Flüssigkeiten *M. A. Jorissen* 574a; Best. im Spiritus *L. Marquardt* 1370a; Quant. Best. im Branntwein *ders.* 1661b.
- Futtermehl, s. a. Fleischfuttermehl.
- Futtermittel, Gehalt an Stickstoff in Form von Amidon, Eiweiss und Nuclein *W. Klinkenberg* 537a.

G.

- Gährung, Wirkung des Calomels *N. P. Wassiliew* 535a; — durch Spaltpilze *A. Fitz* 867a; — faulige, Mechanismus *A. Gautier* u. *A. Etard* 1767b; Einfluss des Sauerstoffs *F. Hoppe-Seyler* 2383b; Verh. des Salpeters *Gayon* u. *Dupetit* 2736b.
- Galactin, Kohlehydrat, Entst. aus Lucernenkörnern, Eig., Uebf. in Galactose *A. Muntz* 937a.
- Galactose, Entst. aus Galactin, Eig. *ders.* 937a.
- Gallacetonein, Entst. aus Aceton durch Pyrogallol und Phosphoroxchlorid, Eig., Acetylderiv. *M. Wittenberg* 2909b.
- Gallamid, Entst. aus Digallussäure dch. Ammoniak, Acetylderiv. *H. Schiff* 2591b.
- Gallanilid, Entst. aus Digallussäure durch Anilin *ders.* 2592a.
- Galle des Rindes, Gehalt an Gallensäuren *G. Hüfner* 737a; — der Rinder, Verhalten zur Hüfner'schen Reaktion *F. Emich* 2266b.

- Gallenfarbstoffe, Verhalt. gegen alkoh. Bromlösung, Chlorsäure und Jodsäure *S. Capranica* 262a; Vermehrte Ausscheidung nach Injektion von Hämoglobinslösung *G. Stadelmann* 2387b.
- Gallium, Abscheidung *L. de Roisbaudran* 1435a. 1571a; Trennung von Kobalt, Nickel u. Thallium *ders.* 2380b; Trennung von Zinn u. Antimon *ders.* 2906b; Trennung von Indium, Cadmium, Uran, Blei *ders.*
- Galliumchlorür, Zers. dch. Wasser *ders.* 2228b.
- Galliumoxychlorid, krystallisiertes *ders.* 1079a.
- Gallocyanin, Entst. aus Nitrosodimethylanilin durch Tannin, Eig., Salze *A. Pabst* 2910b.
- Gallussäure, Aluminiumsalz, Löslichkeit in Wasser *A. Lidow* 1462a; Uebf. in Pyrogallussäure, Phloroglucin, Hexaoxydiphenyl dch. Natronschmelze *L. Barth u. J. Schreder* 2622b; Anw. zur Best. der Nitrite *E. W. Davy* 2634b; Uebf. in Anthragallol dch. Phtalsäureanhydrid, dch. Chlorzink *G. Auerbach* 2918b.
- Gas, schnelle Analysen von — gemengen *A. H. Elliott* 391a; Dichtobestimm. *C. Chanzel* 1089a; Apparat zum automatischen Abschluss *H. Michaelis* 1397a; Best. d. Schwefels *O. Knublauch* 2397b. 2757b; Best. in Gemenge mit Luft *C. von Than* 2790b.
- Gasanalyse, Apparat *N. W. Sokoloff* 1167a; Thermometerscala, Apparat *E. W. Morley* 2276b; Verbesserte Methode *J. Geppert* 2403b.
- Gasdichtebestimmung *H. Goldschmidt u. V. Meyer* 137a.
- Gase, spezifische Wärme bei hoher Temperatur *M. Le Chatelier* 76a; Unvollst. Verbrennung *C. Bötsch* 522a; Löslichkeit in Flüssigkeiten *W. Hempel* 910a; in vulcanisiertem Gummi *ders.* 912a; Dichtobest. bei hoher Temperatur *V. Meyer u. H. Goldschmidt* 1161a; Absorption durch Platin *Berthelot* 1569a.
- Gefrierpunkt wässriger Lösungen von organischen Substanzen, Gesetzmässigkeit *F. M. Raoult* 1749b.
- Gelatingallerte als Dialysator *R. O. Woodcock* 957a.
- Gentianose, Darst. aus Gentiana lutea, Eig. *A. Meyer* 530a.
- Gerbsäure, Best. nach Löwenthal *F. Simand* 1773b.
- Gerste, Isolirung von α - u. β -Amylan *C. O'Sullivan* 735a; Einweichen *E. Mills u. J. Pettigrew* 736a.
- Gesetzmässigkeit des Gefrierpunkts wässriger Lösungen *F. M. Raoult* 1749b.
- Gewebe der Säfte, Sauerstoffaufnahme *M. Nencki u. N. Sieber* 2748b; Oxydation im — der Leukämischen *derselben* 2749b.
- Gewicht, spezifisches, Best. v. Butterfett *A. Meyer* 258a; Zunahme bei Verbrennung, Vorlesungsversuch *A. W. Hofmann* 2657b.
- Gift, Entst. des septischen — *R. Zweifel* 2270b; Isolirung ein. zweiten — stoffes aus *Thevetia Neriifolia* *Warden* 2745b; der Klapperschlange, Jodjodkaliumlösung Gegengift *H. H. Krofts* 2920b; der Leichen, Basen Selmi's *T. Husemann* 1349a.
- Giftige Wirkung des Hydroxylamins *G. Bertoni* 2272b.
- Gips, Best. im Wein *E. Houdard* 264a.
- Glas, Verh. geg. Schwefel *W. Seleznew* 1191a; Löslichkeit in Wasser, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniak *R. Cowper* 2224b.
- Globulin, Best. in Ascitesflüssigkeiten *F. A. Hoffmann* 3092b.
- Glutaminsäure, Uebf. in Pyroglutaminsäure, Pyrrol *L. Haitinger* 1342a.
- Glutarsäure, Entst. aus Malonsäureester dch. Chloroform und Natrium *M. Conrad u. M. Guthzeit* 2843b.
- Glutin, Sauerstoffaufnahme *M. Nencki u. N. Sieber* 2747b.

- Glycerin, Uebf. in Phoron dch. Spalt-
pilzgährung *K. F. Schulze* 64a; Nach-
weis *E. Donath* u. *J. Mayrhofer* 259a;
Oxydation m. Kaliumpermanganat,
Uebf. in Tartronsäure *G. Campani*
u. *D. Bizzari* 1079a; Best. im Wein
E. Borgmann 1217a; Best. im Wein
R. Kayser 1587a; Best. in Fetten
J. David 1592a; Reduktion der Sil-
bersalze, Anw. zur Versilberung des
Glases *G. Palmieri* 2276b.
- Glycocholsäure, Eig. *F. Emich*
2266b.
- Glycogen, Eig., Verh. geg. Kochsalz
E. Kütz 1300a.
- Glycocollsilber, Einw. auf Benzoyl-
chlorid, Uebf. in Hippursäure, Hippu-
rylglycocoll *T. Curtius* 2740b.
- Glycol, Entst. aus Aethylenbromid
dch. Silbercarbonat *F. Beilstein* u.
E. Wiegand 1369a.
- Glycolsäure, innere Aetherificierung
N. Menschutkin 163a; Aetherificierung
mit *i*-Butylalkohol *ders.* 163a; mit
Essigsäure *ders.* 164a.
- Glycosid, der chinesischen Gold-
beeren, Spaltung in Sophoretin u.
Isodulcit *P. Förster* 214a; der Kapern,
Spaltungsversuche *ders.* 217a; der
Gartenraute, Spaltung *ders.* 217a.
- Glycuronsäure, Entst. aus Chloral-
hydrat im Thierkörper v. *Mering*
1020a; Entst. aus Euxanthinsäure
dch. Schwefelsäure, Identität, Salze,
Eig., Lacton *A. Spiegel* 1965b.
- Glyoxal, Einw. von Cyanammonium
N. Ljubavin 1448a; Uebf. in Para-
oxalmethylin dch. Acetaldehyd und
Ammoniak, in Paraoxaläthylin dch.
Propylaldehyd *B. Radziszewsky* 2706b;
Uebf. in Glycocoll dch. Cyanammo-
nium *N. Ljubavin* 3087b.
- Glyoxalin, Platin- u. Zinkdoppelsalz,
Darst., Uebf. in Methylglyoxalin, syn.
Oxalmethylin, in Propylglyoxalin,
Amylglyoxalin *O. Wallach* 645a.
- Gold, quant. Best. neben Arsen, Zinn,
Antimon *G. Campari* 958a.
- Goldchlorid, Fällung des Gold dch.
Kohle *G. A. König* 1443a.
- Guajakholz (Parenchym), Gehalt an
Vasculose, Cellulose u. Paracellulose
E. Fremy u. *Urbain* 86a.
- Guajakonsäure, Uebf. in Brenzca-
techin *J. Herzig* 1085a.
- Guajol, Entst. aus Guajakharz, Uebf.
in Triglinsäure, Const. *ders.* 1085a.
- Guanin, Const. *E. Fischer* 455a.
- Guano, der Fledermaus, Best. des
Kupfers *M. Giunti* 957a.
- Gummi arabicum, Verhalten geg.
Schwefelsäure *H. Kiliani* 34a.
- Gummi, vulcanisirter, Absorption v.
Gasen *W. Hempel* 912a; Conservirung
ders. 914a.
- Gusseisen, Kohlehydrat aus — *G.*
Zabudsky 946a.

H.

- Hämatein, krystallinisches, Darst.
aus Campechholz, Eig., Anal., Einw.
von Schwefelsäure, Salzsäure, Brom-
wasserstoff *J. J. Hummel* u. *A. G.*
Perkin 2337b; Verh. gegen Phtal-
säureanhydrid *dies.* 2346b.
- i*-Hämatein, Entst. aus *i*-Hämatein-
chlorhydrin durch Silberoxyd, Eig.
dies. 2342b.
- i*-Hämateinbromhydrin, Entsteh.
aus Hämatein dch. Bromwasserstoff,
Eig., Anal. *dies.* 2342b.
- i*-Hämateinchlorhydrin, Entsteh.
aus Hämatein dch. Salzsäure, Eig.,
Anal., Ueberf. in *i*-Hämatein *dies.*
2341b.
- i*-Hämateinsulfat, saures, Entst.
aus Hämatein durch Schwefelsäure,
Eig., Anal., Verh. geg. Alkohol *dies.*
2339b.
- Hämathionsäure, Beziehungen zu
Glycuronsäure *A. Spiegel* 1967b.
- Hämatosin, Einw. des Wasserstoff-
hyperoxyd *A. Béchamp* 2271b.
- Hämaglobin, Gehalt im Blut bei
Thieren, welche an hohen Orten
leben *P. Bert* 1347a; Vermehrung

- d. Ausscheidung von Gallenfarbstoff nach Injektion *G. Stadelmann* 2387b.
- Halogene, gegenseit. Ersetzung, Einfluss der Masse *A. Potlitzin* 918a; Einw. auf zusammengesetzte Aether *E. Sapper* 934a; Haftenergie an organischen Resten *J. Wislicenus* 1447a; wechselseitige Verdrängung *Berthelot* 2207b.
- Haloidsalze, Isomerie der — *ders.* 75a.
- Hanfsamen, Zus. der Eiweisskörper, Zus. des krystallisirten Eiweis *H. Ritthausen* 953a.
- Harn, Gehalt an Ammoniummagnesiumphosphat in altem — *H. Schwannert* 37a; Best. der Chloride mit der Habel-Fernholz'schen Methode *G. Firnig* 387a; Verh. gegen Kupferoxyd und Alkali *W. Müller* 533a; der Pflanzenfresser, Schwefelbest. *H. Weiske* 956a; Isolirung von Phenolen und Oxyssäuren *E. Baumann* 1207a; Nachweis des Zuckers dch. Kupferoxyd u. alkal. Seignettesalzlösung *Worm-Müller* 1218a; Verh. nach Entfärbung zu alkal. Kupferlösung *ders.* 1218a; Gehalt an Acetessigsäure bei diabetischer Acetonurie *M. Ceresole* 1328a, *R. v. Jacksch* 1496a; neuer krystallinischer farbiger Bestandtheil *Plösz* 2626b; Gehalt an Hemialbumin nach Quecksilberkur *Ter Grigorianz* 2628b; Gehalt an Aceton im normalen — *R. v. Raksch* 2628b; Gehalt an Milchsäure bei Krankheiten *M. Nencki* u. *N. Sieber* 2749b; Vorkommen besonderer reducirender Substanz nach Genuss von Terpentin *H. J. Veltzen* 2752b; diabetischer, Best. des Zuckers dch. Gährung *Antweiler* u. *P. Breidenbend* 2753b; neuer Farbstoff Urorosein *M. Nencki* u. *N. Sieber* 3087b; Verh. zw. Serumalbumin u. Globulin in eiweissführendem — *F. A. Hoffmann* 3092b, *J. Lehmann* 3092b.
- Harnsäure, Verh. geg. Alkalien *M. Nencki* u. *N. Sieber* 85a; Ausscheidung bei Vögeln *P. Cazeneuve* 238a; Verh. zu Kupferoxyd u. Alkali *W. Müller* 532a; Entst. aus Glycocolldch. Harnstoff *J. Horbaczewski* 2678b.
- Harnstoff, Titrirung *E. Pflüger* 382a; Ausscheidung im Diabetes mellitus, Einfluss der Muskularbeit *H. Oppenheim* 384a; Best. mit unterbromigsaurem Natrium *F. A. Falk* 387a; Best. durch alkalische Hypochlorite u. Hypobromite *T. G. Wormley* 387a; Const. *P. Griess* 452a; Quinquand'sche Methode der Best. *C. Arnold* 738a; Uebf. in Acroleinureid *A. R. Leeds* 1159a; *H. Schiff* 1393a; Entst. aus Kohlenoxysulfid dch. Ammoniak *A. Ditté* 1338a; — in der Rekonescenz, Ausscheidung der Alkalisalze *E. Salkowski* 1348a; Nachweis durch Oxalsäure *E. Brücke* 1350a; Const. *A. Bernthsen* u. *G. Fries* 1535a; Titrirung mit Mercurinitrat nach *E. Pflüger* *C. Arnold* 1589a; Entst. aus Ammoniak und Kohlensäure *W. G. Mixter* 1763b; Uebf. in Cyanamid durch Natrium *Fenton* 2361b; Bildungsstätte im Organismus (Leber) *W. v. Schröder* 2388b; Uebf. in Harnsäure dch. Glycocol *J. Horbaczewski* 2678b; Uebf. in Acetbarbitursäure, Aethylbarbitursäure, Benzylbarbitursäure *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 2845b.
- Harnstoffbenzoësäure, Entst. aus m-Amidobenzoësäure dch. Phosgen-gas, Ammonium-, Silbersalz *A. Sarauw* 43a.
- Harz, quant. Best. neben Fetten *T. S. Gladding* 965a.
- Harzöl, Gehalt an Capronsäure (Methylpropyleessigsäure) *W. Kelbe* u. *C. Warth* 308a; leichtes, Isolirung v. Heptin *H. Morris* 1581a.
- Haselnusschalen, Gehalt an Vasculose, Cellulose u. Paracellulose *E. Frey* u. *Urbain* 87a.

- Hautverbrennungen, Störungen nach ausgedehnten — *Catano* 1211a.
- Hefe, Gehalt an Nuclein *A. Stutzer* 2630b; *W. Klinkenberg* 2630b.
- Heliolin, Const. *A. Michael* 1924b.
- Helleboretin in *Helleborus niger* *A. Herlandt* 544a.
- Hemellithol, *o-m*-Trimethylbenzol, Entst. aus *a-i*-Durylsäure, Eig., Nitro-, Bromderiv., Sulfosäure, Sulfamid *O. Jacobsen* 1857b.
- Hemialbumosurie, nach Anwendung von Quecksilberkur *Ter-Gri-goriantz* 2628b.
- Hemielastin, Entst., Eig. *J. Hor-baczewski* 1769b.
- Hemipinsäure, Uebf. in sauren Methyläther, Const. *R. Wegscheider* 2256b.
- Heptadecan, norm., Entst., Eig., Anal. *F. Kraft* 1702b.
- Heptdecylamin, Entst. aus Heptdecylstearylharnstoff, Eig., Platinsalz, Anal. *A. W. Hofmann* 774a.
- Heptdecylstearylharnstoff, Entst. aus Stearamid dch. alkalisches Brom, Eig., Anal. *ders.* 761a; Uebf. in Heptdecylamin *ders.* 774a.
- Heptin, Isolierung aus leichtem Harzöl, Uebf. in Dinitroheptilen, Const. *H. Morris* 1581a.
- Heptylamin, Entst. aus Oktoxy-lamid durch alkalisches Brom, Eig., Platinsalz, Anal. *A. W. Hofmann* 772a.
- Heptyloktoxylharnstoff, Entst. aus Oktoxyamid durch alkalisches Brom, Eig., Anal. *ders.* 760a.
- Hexadecan, norm., Entst., Eig., Anal. *F. Kraft* 1701b.
- Hexylamin, Entst. aus Oenanthylamid dch. alkalisches Brom, Identität *A. W. Hofmann* 771a.
- Hexylen, Einw. von Unterchlorsäure *J. Domac* 2248b.
- Hippursäure, Entst. aus Benzylamin durch Histozyin, Ferment der Schweinenieren *O. Schmiedeberg* 256a; Darst. aus Glycocollsilber dch. Benzoylchlorid *T. Curtius* 2740b.
- Hippurylglycocoll, Entst. aus Glycocollsilber dch. Benzoylchlorid, Eig., Salze, Äthyläther, Uebf. in Hippurylglycocollamid *ders.* 2740b.
- Hippurylglycocollamid, Entsteh. aus Hippurylglycocoll, Eig. *T. Curtius* 2741b.
- Histozyin, Nierenferment d. Schweine, Verh. gegen Benzylamin, Vork. im Blut u. der Leber d. Hundes, Darst. *O. Schmiedeberg* 256a.
- Hollundermark, Parenchym, Geh. an Vasculose, Cellulose u. Paracel-lulose *E. Fremy* u. *Urbain* 86a.
- Holzsubstanz, Unters. *M. Singer* 2272b.
- Homochinin, aus China cuprea, Anal., Salze *O. Hesse* 857a.
- Homoferulasäure, Entst. aus Propiohomoferulasäure dch. Alkali, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in *i*-Eugenol *F. Tiemann* und *R. Kraas* 2063b; Ueberf. in Hydrohomoferulasäure, Homoferulasäuredimethylester (Dimethylhomokaffeesäuremethyläther) *ders.* 2070b.
- Honig, Gehalt an Ameisensäure *A. Vogel* 2271b; Prüfung *F. Filsinger* 2274b.
- Huhn, Stoffverbrauch beim hungern-den *F. Kuckein* 2883b; s. a. Ei.
- Hydrate, von Salzen, Bildung cfr. *H. Hammerl* 2226b; Bildung aus Phosphorwasserstoff u. Wasser dch. Druck bei folgender Druchvermin-derung *L. Cailletet* u. *Bordet* 2227b.
- o*-Hydrazinbenzoëssäureanhy-drid, Eig., Salze, Diacetylderivate *E. Fischer* 2254b.
- p*-Hydrazinbenzoëssäure, Entst. Eig., Uebf. in Phenylhydrazin dch. Erhitzen *ders.* 2254b.
- α -Hydrazobenzoldisulfosäure, Const. *H. Limpricht* 1155a.

- Hydrocarbostyrl, Uebf. i. Aethylhydrocarbostyrl, 2 isomere *P. Friedländer* u. *A. Weinberg* 2103 b.
- Hydrochinidin, Vorhandensein in Chinarinden, Darst. *C. Forst* u. *C. Böhlinger* 520 a; Identität m. Hydroconchinin, Salze *dies.* 1656 b; s. a. *O. Hesse* 3008 b.
- Hydrochinin, Vorkomm. in Chininsulfat-Mutterlaugen, Zus., Analyse, Salze *ders.* 856 a.
- Hydrochinon, Verbindg. mit Anilin, *p*-Toluidin, *o*-Toluidin *A. Hebebrand* 1973 b; Uebf. in *i*-Butylhydrochinon Di-*i*-butylhydrochinon *S. Schubert* 2621 b.
- Hydrochinonsulfosäure, isomer, Entst. aus Amidophenoldisulfosäure, Salze, Ueberführ. in Tribromphenol *H. Limpricht* 1299 a.
- Hydrochloramidoeugenol, Entst. aus Nitro-eugenol, Eig., Ueberf. in Chloramidoeugenol *P. Weselsky* und *R. Benedikt* 2256 b.
- Hydrocinchonidin, Vorhandensein in Chinarinden, Darst. *C. Forst* u. *C. Böhlinger* 520 a; Bez. zu Cinchamidin *O. Hesse* 854 a; Darst., Salze, Acetylderiv. *ders.* 2743 b.
- Hydrocinchonin, Vorkommen in China-cuprearinde, Eig., Anal. *ders.* 855 a.
- Hydrocollidindicarbonsäureäther, Entst. aus Acetessigäther dehyd. Aldehydammoniak, Eig., Brom-, Chlor-derivate, Uebf. in Collidindicarbonsäureäther, Const. *A. Hantsch* 2913 b.
- Hydrocollidincarbonsäureäther, Entst. a. Hydrocollidindicarbonsäureäther dehyd. Salzsäure *ders.* 2914 b.
- Hydroconchinin, Vorkommen in Conchininsulfat-Mutterlaugen *O. Hesse* 855 a; Identität mit Hydrochinidin *C. Forst* u. *C. Böhlinger* 1656 b; cfr. *O. Hesse* 3008 b.
- Hydro-*m*-cumarsäure, Entst. aus *m*-Cumarsäure, Eig., Anal. *F. Tiemann* u. *R. Ludwig* 2050 b.
- Hydro-*m*-cumarsäuremethylester, Entst. aus *m*-Cumarsäuremethylester, Eig., Anal., Salze *dies.* 2051 b.
- Hydrodimethylamarinmethylesterchlorid, Entst. a. Dimethylamarin dehyd. Benzylchlorid, Eig., Anal., Uebf. in Hydrotrimethylamarin *A. Claus* 2323 b.
- Hydrohomoferulasäure, Entst. a. Homoferulasäure, Eig., Anal., Salze *F. Tiemann* u. *R. Kraus* 2070 b.
- Hydromethylbenzylamarin, Entsteh. aus Dimethylamarin dehyd. Benzylchlorid, Eig., Anal., Salze *A. Claus* 2327 b.
- Hydromucosäureanhydrid, Ident. m. Pyrocinchonsäureanhydrid *W. Roser* 2347 b.
- Hydro-*m*-oxychinolin, Entst. aus *m*-Oxychinolin, Eig. *ders.* 2376 b.
- Hydro-*p*-oxychinolin, Entst. aus *p*-Oxychinolin, Eig. *Z. H. Skraup* 2375 b.
- Hydropyrocinchonsäure, Entst. aus Pyrocinchonsäureanhydrid dehyd. nasc. Wasserstoff *H. Weidel* u. *R. Brix* 2382 b.
- Hydroschwefligsäure, Natriumsalz, Formel *Berthsen* 921 a.
- Hydrosorbinsäure, Uebf. in Bromcapronsäuren, Lactone *E. Hjelt* 621 a.
- Hydrotrimethylamarin, Entst. aus Hydrodimethylamarin methylesterchlorid dehyd. Kali, Eig., Anal., Salze *A. Claus* 2328 b.
- Hydroxyäthyltheobromin, Entst. aus Bromtheobromin, Verh. gegen Brom und Alkohol *E. Fischer* 33 a.
- Hydroxylamin, Uebf. in Acetoximsäure dehyd. Dichloraceton *V. Meyer* u. *A. Janny* 1165 a; Uebf. in Acetoxim dehyd. Aceton *dies.* 1324 a; Entsteh. aus Knallquecksilber dehyd. Salzsäure *E. Carstanjen* u. *A. Ehrenberg* 1445 a; Uebf. v. Brenztraubensäure in α -Nitrosopropionsäure *V. Meyer* u. *A. Janny* 1527 a; giftige Wirkung

- G. Berton* 2272 *b*; Chlorhydrat, Darstell. *V. Meyer* 2789 *b*.
 Hypoquerbrachin, Isolierung aus Quebrachorinde, *Eig. O. Hesse* 940 *a*.
 Hypoxanthin, Gehalt in thierischen Organen *A. Kossel* 1770 *b*; Vorkommen im Kartoffelsaft *E. Schulze* 2383 *b*; Gehalt in leukämischem Blut *A. Kossel* 2923 *b*.
p-Hydroxyphenylmilchsäure, Entstehung aus *p*-Nitrophenylalanin *E. Erlenmeyer* u. *A. Lipp* 1545 *a*.
- I.
- Imidgruppe, Stellung in gemischten Diazoamidokörpern *A. Sarauw* 46 *a*.
 Imidobernsteinsäureamidester, *cf. A. Claus* 1848 *b*.
 Imidodimalonylamid, Entst. aus Chlormalonsäureester, *Eigen., Anal. M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 607 *a*.
 Inactose, Entst. aus Zucker *E. Maumené* 253 *a*.
 Indigo, Entstehung aus Diisatogen *A. Baeyer* 53 *a*; Zur Uebersicht der —gruppe *N. Ljubavin* 247 *a*; Verbindungen der —gruppe, Uebersicht *ders.* 728 *a*; Entsteh. aus Isatinäther *A. Baeyer* u. *S. Oekonomides* 2101 *b*; Entst. aus *o*-Nitrobenzaldehyd *deh. Aceton* oder Aldehyd oder Brenztraubensäure, Entsteh. aus *o*-Nitrocinnamyleisensäure *A. Baeyer* 2856 *b*.
 Indol, Beziehungen zur Indigogruppe *ders.* 784 *a*; Entsteh. aus Nitrooxy-*i*-propenylbenzoësäure *deh. Erhitzen* des Kalksalzes *O. Widmann* 2552 *b*.
 Indophenol, Entsteh. aus Natrium- α -naphthol *deh. Amidodimethylanilin* u. Kaliumbichromat, *Eig. A. Pabst* 2910 *b*.
 Indoxanthinsäureäther, Entsteh. aus Indoxylsäureäther, *Eig., Anal., Uebf. in Nitrosamin* *deh. salpetrige Säure*, in Aethyloxalylanthranilsäure *deh. Oxydation*, in Indoxylsäureäther *deh. Reduktion* *A. Baeyer* 775 *a*.
 Indoxanthylsäureätherdinitrosamin, Entst. aus Indoxylsäureäther, *Eig. ders.* 782 *a*.
 Indoxylsäureäther, Uebf. in Indoxanthinsäureäther, Aethyloxalylanthranilsäure durch Eisenchlorid, Entsteh. aus Indoxanthinsäureäther, Isatogensäureäther durch Reduktion, Ueberf. in Indoxanthylsäureätherdinitrosamin *ders.* 775 *a*.
 Induktion, chemische, *cf. F. Kessler* 2755 *b*.
 Inulin, Verh. geg. Alkali *T. Pfeiffer* u. *B. Tollens* 375 *a*.
 Invertzucker, Uebf. in Milchsäure, Saccharin *H. Kiliani* 699 *a*.
 Iridium, Schmelzung nach Holland *W. L. Dudley* 1190 *a*; Verh. gegen Zink beim Erhitzen *H. Saint-Claire Deville* u. *H. Debray* 1752 *b*.
 Isatin, Schmp., Uebf. in Methyloisatin, *A. Baeyer* u. *S. Oekonomides* 2093 *b*; in Dibromisatin *ders.* 2098 *b*; Const. *ders.* 2100 *b*; Verhalten geg. Benzol verschiedenen Ursprungs *V. Meyer* 2893 *b*.
 Isatogensäureäther, Uebf. in Indoxylsäureäther, *o*-Azobenzoësäure, Isatin *A. Baeyer* 55 *a*; Uebf. in Indoxylsäureäther *deh. Reduktion*, in Indoxanthinsäureäther durch Oxydation *ders.* 780 *a*.
 Isatogenschweflige Säure, Entst. aus *o*-Nitrophenylpropionsäure *ders.* 56 *a*.
 Isodulcit, Entst. aus Glycosid der Chinesischen Gelbbeere *P. Foerster* 215 *a*.
 Isomerie von Alkoholen u. Säuren, Best. m. Hilfe von Aetherificationsdaten *N. Menshutkin* 248 *a*.
 Isomorphismus, *cf. D. Klein* 2898 *b*.
 Itaconamid, Entst. aus Itaconmethylester *deh. Ammoniak*, *Eig. O. Strecker* 1640 *b*.
 Itaconanilid, Entst. aus Itaconsäure *deh. Anilin* *ders.* 1541 *b*.

J.

- Jacoranda procera, Untersuchung *T. Peckolt* 1578a.
 Joborandin, Entst. aus Pilocarpin, Chlorhydrat *P. Chastaing* 1201a.
 Jod, Verh. zu Schwefelsäureanhydrid u. -hydrat *R. Weber* 1336a.
 Jodaerylsäure, Entst. aus Propargylsäure, Eig., Anal., Salze *E. Baudrowski* 2703b.
 Jodarsenbenzol, Entst. aus Arsenobenzol durch Jodphosphor, Eig. *A. Michaelis* u. *C. Schulte* 1953b.
 Jodbenzol, Uebf. in Dijodbenzoldch. Aluminiumchlorid *O. v. Dumreicher* 1868b.
 o-Jodbenzylamin, Entst. aus o-Jodbenzylbromid, Platinsalz *C. F. Mabery* u. *F. C. Robinson* 1758b.
 o-Jodbenzylbromid, Entsteh. aus o-Toluidin, Eig., Uebf. in o-Jodphenylelessigsäure, o-Jodbenzylamin *C. F. Mabery* und *F. C. Robinson* 1757b.
 Jodfumarsäure, Entst. aus Acetylendicarbonsäure durch Jodwasserstoff, Eig., Anal., Salze *E. Baudrowski* 2697b.
 Jodkalk, Darst., Verh. *G. Lunge* u. *R. Schoch* 1885b.
 o-Jodphenylelessigsäure, Entsteh. aus o-Jodbenzylbromid *C. F. Mabery* u. *F. C. Robinson* 1758b.
 Jodpurpureochromsalze *S. M. Jürgensen* 355a.
 Jodsalicylsäure, Entst. aus salicylsaurem Silber *K. Birnbaum* u. *H. Reinherz* 458a.
 Jodsilber, 2 isomere *Berthelot* 75a.
 o-Jodtoluol, Darst., Uebf. in Jodbenzylbromid *C. F. Mabery* u. *F. C. Robinson* 1758b.
 Jodwasserstoff, spezifische Wärme *K. Strecker* 2352b.

K.

- Kälteerzeugung dch. Aethylen *L. Cailletet* 1433a.

Käse, russische, Anal. *A. Kalantarow* 1220a.

Kaffeesäure, Vorkommen in *Cinchona cuprea* *G. Koerner* 2624b.

Kalium, Best. im schwefelsauren Kalium *West* 260a; Verhältniss zum Natron in natürlichen Wässern *C. Cloez* 726a; Best. in Pflanzenaschen, Düngemitteln u. s. w. *C. Richardson* 966a; Best. als Kaliumplatinchlorid *R. Fresenius* 1216a; Best. in Düngern *E. Dollfus* 2926b.

Kaliumamalgam, Einw. auf tetrathionsaures und pentathionsaures Kalium *V. Lewes* 2222b.

Kaliumbichromat, neue titrimetrische Best. u. Anw. als Titersubstanz für Aetzkalkalien *M. Richter* 1217a; Einw. auf Jodkalium und Alkalität ders. 2757b.

Kaliumchlorat, Verh. geg. Mangan-superoxyd u. Eisenoxyd *E. J. Mills* u. *G. Donald* 351a.

Kaliumchromat, Alkalität *M. Richter* 1216a.

Kaliumhydroxyd, Einw. auf tetrathionsaures und pentathionsaures Kalium *V. Lewes* 2222b.

Kaliumjodid, Einw. auf doppelt chromsaures Kalium *M. Richter* 2757b.

Kaliumpermanganat, Verh. geg. reduciende Agentien *J. T. Dun* 1335a.

Kaliumsulfat, Elektrolyse des — *Berthelot* 73a; Löslichkeit bei Gemischen mit Alkalisalzen und der alkalischen Erden *H. Precht* u. *B. Wittjen* 1666b.

Kaliumsulfid, Einw. auf Natriumnitrit, Entst. von Nitrososulfiden *O. Pavel* 2601b. 2605b.

Kaolin, Verh. zu Wein *R. Kayser* 2759b.

Kapern, Glycosid der —, Darst. Spaltungsversuch *P. Foerster* 217a.

Kartoffel, Wirkung auf den Organismus v. *Mehring* 955a; Vorkommen

- von Hypoxanthin im Saft *E. Schulze* 2383b.
- Knollen, stickstoffhaltige Bestandtheile *E. Schulze* u. *E. Engeler* 1090a.
- Katellagsäure, Entst. aus Protocatechusäure od. Gallussäure *H. Schiff* 2590b.
- Ketin, Entst. aus Nitrosoaceton dch. Reduktion, Platinsalz, Anal. *F. P. Treadwell* u. *E. Steiger* 1060a.
- Ketinbildung, *V. Meyer* 1047a.
- Ketindicarbonsäure, Entst. aus Nitrosoacetessigäther dch. Zinn u. Salzsäure, Eig., Anal., Salze, Aethyläther, Uebf. in Ketin, Const. *S. Wiegand* 1051a.
- Ketone, Gesetzmässigkeit bei Oxydation *G. Wagner* 1194a.
- Kieselfluorverbindungen einiger Metalle, spezifisch. Gewicht *W. Müller-Erbach* 1301a.
- Kiesel-molybdänsäure *F. Parmen-tier* 725a.
- Kieselsäure, Natriumsalz, Uebf. in Analcin durch Natriumaluminat *A. de Schulten* 1754b; Kaliumsalz, Uebf. in wasserhalt. Silicat *ders.* 1755b.
- Klapperschlange, Gegengift *H. H. Krofts* 2920b.
- Kleber, Best. im Mehl *Renard* und *J. Girardin* 396a.
- Knallquecksilber, Einw. von Salzsäure, Entsteh. von Hydroxylamin *E. Carstanjen* u. *A. Ehrenberg* 1445a.
- Knochenasche von Säugethieren *Brookmann* 388a.
- Kobalt, Auffindung kleiner Mengen neben Nickel *E. Donath* u. *J. Mayrhofer* 259a.
- Kobaltammoniumverbindungen *G. Fortmann* 1890b.
- Kobaltsulfat, Krystallwasserhaltendes *ders.* 1888b.
- Kohle, Verh. bei Elektrolyse *A. Bartoli* u. *G. Papasogli* 249a; Verh. gegen Chlorsulfosäure *K. Heumann* u. *P. Köchlin* 420a; Diffusion *Pernolet* 1077a; Oxydation dch. Elektrolyse *A. Millot* 1198a; Verh. gegen Goldchlorid *G. A. König* 1443a; Verh. gegen Sulfurylchlorid *P. Köchlin* u. *K. Heumann* 1737b.
- Kohlehydrate, Verh. gegen Alkalien *T. Pfeiffer* u. *B. Tollens* 374a; Galactin, Darst. aus Luzernenkörnern *A. Muntz* 987a; — aus d. Kohlenstoff d. Gusseisens *G. Zabudsky* 946a; — des *Fucus amylaceus* *H. G. Greenish* 2248b.
- Kohlenoxyd, Schicksal im thierischen Organismus *E. Kreis* 382a; Oxydation dch. Palladiumwasserstoff u. Sauerstoff *M. Traube* 2325b.
- Kohlenoxysulfid, Eig. *Nosvay* 86a; Uebf. in Thioharnstoff dch. Ammoniak *A. Ditté* 1338a.
- Kohlensäure, Verbrennungstemperatur und Dissociation *Mallard* u. *Le Chatelier* 349a; Verb. m. Wasser *S. Wroblewski* 726a; Normalgehalt der Luft *Dumas* 1076a; Verb. m. Wasser *S. Wroblewski* 1183a; Löslichkeit in Wasser unter hohem Druck *ders.* 1434a; flüssige, Explosion in Glasröhren *L. Pfundler* 2360b; im flüssigen Zustande, Anw. *A. W. Hofmann* 2668b; antiseptische Eigenschaften *H. Kolbe* 2746b.
- Kohlensäurehydrat, Vorkommen in »Salvator«-Wasser *M. Ballo* 3003b.
- Kohlenstoff, Aequivalent, Best. dch. Verbrennung des Diamanten *H. E. Roscoe* 1435a; Best. in Eisen und Stahl *F. Watts* 2275b.
- Kohlenstoffsiliciumverbindungen, *A. Colson* 1442a.
- Kohlenwasserstoff, $C_{13}H_{20}$, isomer, Entst. aus Pyrophotosantonsäure *F. Sestini* u. *L. Danesi* 1200a.
- Kohlenwasserstoffe, gesättigte, von nicht norm. Struktur, Siedepunkte *M. Goldstein* 724a; Einw. v. Ozon *L. Maquenne* 1187a.
- Korkholz (Parenchym), Gehalt an Cellulose, Paracellulose, Cutose, Vasculose *E. Fremy* u. *Urbain* 86a.

- Korksäure, Uebf. in Mono- u. Dibromkorksäure *F. Gantler u. C. Hell* 142a.
- Korund, künstl. Bild. *A. Parmentier* 2232b.
- Kreatinin, Verh. zu Kupferoxyd u. Alkali *W. Müller* 532a.
- Kresol, Uebf. in Kresolaurin dehyd. Ameisensäure u. Chlorzink *M. Nencki* 1578a.
- m-Kresol, Darst. aus Thymol, Uebf. in Benzyl-m-kresyläther, Nitrirung *H. Orth* 1129a.
- p-Kresol, Uebf. in Bromkresol, Lutocin *G. Vogt u. A. Henninger* 1081a; Entst. von p-Kresolphtalsäureanhydrid dehyd. Phtalsäure *A. Baeyer* 2250b.
- Kresolaurin, Entst. aus Kresol dehyd. Ameisensäure und Chlorzink, Eig., *M. Nencki* 1578a.
- p-Kresolphenon, Entst. aus p-Kresolphtaleinanhydrid dehyd. Kali, Eig. *A. Baeyer* 2250b.
- p-Kresolphtalinanhydrid, Entst. aus p-Kresolphtalinanhydrid durch nasc. Wasserstoff, Eig. *ders.* 2250b.
- p-Kresolphtaleinanhydrid, Entst. aus Phtalsäureanhydrid dehyd. p-Kresol, Eig., Uebf. in Kresolphtalinanhydrid, Dimethyldioxyphenon, Methylerythrooxyanthrachinon *ders.* 2250b.
- Kresotinsäure, cfr. *H. Schiff* 2589b.
- o-Kresyläthyläther, Uebf. in Nitro-o-Kresyläthyläther *R. Kayser* 1133a.
- m-Kresyläthyläther, Uebf. in Nitro-m-Kresyläthyläther *ders.* 1134a.
- p-Kresyläthyläther, Uebf. in m-Nitro-p-Kresyläthyläther *ders.* 1134a.
- Kritische Temperaturen flüssiger Körper *B. Pawlowsky* 460a; zusammengesetzter Ester *ders.* 2460b.
- Kritischer Punkt gemischter Gase *Gerrard Ansell* 2900b.
- Kryolith, Mineralien der — Reihe, Zus. *J. Brandt* 2235b.
- Krystallisation, *G. Brügelmann* 1833b. 1840b; von Doppelsalzen aus übersättigten Lösungen *J. M. Thomson u. W. Popplewell Bloxam* 2899b.
- Krystallüberwachungen, *H. Kopp* 1653b.
- Kürbissamen, Zus. d. krystallisirten Eiweiss *H. Ritthausen* 953a.
- Kunstbutter, Entdeckung *P. Casamajor* 396a.
- Kunstwein, verschiedener Abstammung, Anal. *R. Kayser* 739a; Untersuchung *ders.* 1094a.
- Kupfer, allotropisches, Zus. *J. B. Mackintosh* 87a; Best. auf elektrol. Wege *ders.* 87a; Einw. von Salz auf geschmolzenes — *R. Monger* 923a; im Fledermausguano, Best. *M. Giunti* 957a; Reduktion mit Ameisensäure *T. Weyl* 1139a; Best. der Elemente im Werkkupfer *R. Fresenius* 1214a; volumetr. Best. *P. Casamajor* 1215a; Best. von Arsen in — *A. H. Sexton* 2273b; gediegenes, Nachweis u. quant. Best. darin vorhandener Metalle *J. Löwe* 2926b.
- Kupferchlorid, Einw. von Aluminium *D. Tommasi* 1753b.
- Kupfernitrat, Wärmeabsorption bei Vermischen m. Natriumcarbonat *E. M. Walton* 78a.
- Kupferoxyd, Löslichkeit in Ammoniak *E. J. Maumené* 2357b.
- Kupferoxydhydrat, Beständigkeit *D. Tommasi* 924a.
- Kupferoxydul, Nachweis neben Kupferoxyd und anderen Metalloxyden *A. Orłowski* 1214a.
- Kupferoxyduloxyd, schwefligsaure Salze *A. Etard* 1571a.
- Kupfersulfat, basisches *A. Steinmann* 1411a; wasserfreies, Löslichkeit in Methylalkohol *A. Klepl* 2361b.
- Kyanphenin, Uebf. in Lophin dehyd. Wasserstoff in st. nasc., Const. *B. Radziszewsky* 1493a.

L.

- Lactamo, Definition *A. Baeyer u. S. Oekonomides* 2102b.

- Lactime, Definition *dies.* 2102 *b.*
 Lactone, Siedepunkte *E. Hjelt* 629 *a.*; Bildung *ders.* 629 *a.*
 Lakmus, Farbstoff *M. Richter* 1216 *a.*
 Lanthan, Atomgewicht *B. Brauner* 115 *a.*; Stellung im periodischen System der Elemente *ders.* 117 *a.*
 Lasurstein, Ursache der blauen Färbung *W. A. Ross* 2635 *b.*
 Lauramid, Entst. aus Laurinsäure Uebf. in Lauronitril *F. Krafft u. B. Stauffer* 1729 *b.*
 Laurinsäure, Uebf. in *norm*-Dodecan *F. Krafft* 1698 *b.*; Uebf. in *norm*-Tridecan *ders.* 1699 *b.*; in Lauronitril *F. Krafft u. B. Stauffer* 1729 *b.*
 Lauronitril, Entst. aus Laurinsäure *dies.* 1729 *b.*
 Leber, Apotrophie, acute, gelbe, Gehalt an Pepton u. Hemialbuminose *E. Salkowsky* 1348 *a.*; Bildungsstätte des Harnstoffs *W. v. Schröder* 2388 *b.*; Uebf. von Pepton in Zucker *J. Seegen* 2750 *b.*; Gehalt an Nuclein *A. Kossel* 2923 *b.*
 Lebergalle, Anal. *J. J. Charles* 385 *a.*
 Ledumcampher, Zus., Anal., Eig. *E. Hjelt u. U. Collan* 2500 *b.*
 Legirungen, Apparat zur Best. des Schmelzpunktes leichtflüssiger — *L. Liebermann* 435 *a.*; Bildung durch Druck *W. Spring* 595 *a.*; von Blei, Kupfer, Anwendbarkeit zu Schwefelsäurekammern *J. Glover* 927 *a.*; Abscheidung von Silber *Solthien* 1091 *a.*; antiker Geräthschaften *W. Flight* 1338 *a.*; Specifische Wärme u. Wärmeabsorption *M. Bellotti u. R. Romanese* 2898 *b.*; von Gold, Silber u. s. w. in Begleitung von gediegenem Platin in Columbia *W. H. Seamon* 3096 *b.*
 Leichenalkaloide s. Alkaloide.
 Lein, Erkennung u. quant. Best. in Geweben *Remont* 88 *a.*
 Leuchtgas (s. a. Gas), Best. des Schwefels *O. Knublauch* 2397 *b.* 2757 *b.*; Best. im Gemenge mit Luft *C. von Than* 2790 *b.*
p-Leukanilin, Entst. aus *p*-Nitrobenzaldehyd u. Anilinsulfat, Uebf. in *p*-Rosanilin *O. Fischer* 677 *a.*
 Leukanisidin, Entst. aus *p*-Nitrobenzaldehyd dch. *o*-Anisidinsulfat, Eig., Anal. *ders.* 681 *a.*
 Licaren, Entst. aus ätherischem Oel von Licari Kanali *H. Morin* 1088 *a.*
 Lithiumphosphate *C. Rammeisberg* 2228 *b.*
 Lithion, Vorkommen im Wasser des todtten Meeres *Dieulafoy* 1442 *a.*
 Lösungen, Const. *G. Krüss* 1248 *a.*; Natur der — *W. Goodwin* 3039 *b.*
 Löthrohrreagenz, Borsäure u. Phosphorsäure *W. A. Ross* 3096 *b.*
 Lophin, Entst. aus *p*-Oxybenzaldehyd dch. Benzil und Reduktion, Const. *F. R. Japp u. H. H. Robinson* 1269 *a.*; Entst. aus Kyanphenin dch. Wasserstoff in st. nasc. oder aus Benzil durch Benzaldehyd u. Ammoniak, Const. *B. Radziszewski* 1493 *a.*; Const. *F. R. Japp* 2410 *b.*
 Luft, Normalgehalt an Kohlensäure *Dumas* 1076 *a.*; Kohlensäuregehalt *J. Reiset* 2273 *b.*; *A. Muntz u. E. Aubin* 2273 *b.*; *Dumas* 2273 *b.*; Best. des Sauerstoffs mit Jolly's Apparat *E. W. Morley* 2276 *b.*
 Luftthermometer *W. Z. Bennet* 80 *a.*; *H. Goldschmidt u. V. Meyer* 141 *a.*; *O. Pettersson* 958 *a.*; für hohe Temperaturen *M. H. Schneebeli* 2925 *b.*
 Lupinen, Samen u. Cotyledonen, Isolirung von Cholesterin *E. Schulze u. J. Barbieri* 953 *a.*; Wurzeln, Isolirung von Caulosterin *dies.* 954 *a.*
 Lupinin, Verh. gegen Natrium *G. Baumert* 631 *a.*; Uebf. in Anhydrolupinin durch Phosphorsäure *ders.* 634 *a.*; Chlorhydrat, Darst. aus Lupininrückständen *ders.* 1951 *b.*; Uebf. in Dianhydrolupinin durch wasserentziehende Mittel *ders.* 2745 *b.*
 Lutidin, Einw. von Brom *E. Grimaux* 2255 *b.*

β -Lutidin, Uebf. in β -Dilutidin C. G. Williams 373a; Einw. von Chlor-essigsäure A. Pictet 2378b.

Lutidinetricarbonsäure, Entst. aus Collidindicarbonsäure dch. Perman-ganat, Eig., Salze A. Hantzsch 2915b.

Lutorcein, Entst. aus Lutorcin, Eig. G. Vogt u. A. Henninger 1081a.

Lutorcin, Entst. aus Brom-*p*-Kresol, Eig., s. a. Cresorcin dies. 1081a.

M.

Magen, Mikrozymen, Verdauungsver-mögen A. Béchamp 1583a; Selbst-verdauung ders. 1583a; Verschwin-dung des Pepsins nach starker Mahl-zeit M. Schiff 2751b.

Magensaft, Pepsin P. Chapoteaut 2264b.

Magnesia, Bestimmung K. Brookmann 2928b.

Magnesia alba, Anal. K. Kraut 1079a.

Magnesiumacetat, basisch, Entst., Eig. W. Kubel 684a.

Magnesiumchlorid, Anw. zu Syn-thesen G. Mazzara 1578a.

Magnesiumoxychlorid, Bildungs-würme Joannis 721a.

Magnesiumsulfo-carbonat, J. Taylor 1186a.

Magnet, Circular-Polarisation durch chemische Körper unter Einfluss des — W. H. Perkin 1363a.

Majoran-Oel, Unters. F. Beilstein u. E. Wiegand 2855b.

Malachitgrün, Entst. aus Diamido-triphenylcarbinol dch. Methyljodid O. Doebner 236a.

Maleinsäure, geometrische Formel J. A. Le Bel 1201a.

Maleinsäureanhydrid, Entst. aus Chlor- od. Brombernsteinsäureanhy-drid dch. Erhitzen R. Anschütz u. C. Bennert 642a; Uebf. in Benzoyl-acrylsäure dch. Benzol u. Alumi-niumchlorid, in Tolylacrylsäure dch. Tolnol v. Pechmann 885, 888a; Entst.

aus Fumarsäure dch. Acetylchlorid, Uebf. in Chlorbernsteinsäureanhydrid dch. Salzsäure W. H. Perkin 2362b.

Malobiursäure, Const. M. Conrad u. M. Guthzeit 2847b.

Malonsäure, Uebf. in Acetbarbitur-säure, Aethylbarbitursäure, Benzyl-barbitursäure dies. 2845b.

Malonsäureester, Uebf. in β -Me-thyläthyltricarbonsäuremethyldiä-thylester dch. β -Chlorpropionsäure-methylester C. A. Bischoff u. A. Emmert 1107a; Uebf. in mehrbasi-sche Säuren d. Fettreihe C. A. Bischoff 1109a; Anw. zu Synthesen M. Con-rad, C. A. Bischoff u. M. Guthzeit 2738b; Uebf. in Dicarboxylglutacon-säureester, Glutarsäure dch. Chloro-form und Natrium M. Conrad und M. Guthzeit 2842b.

Maltose, Drehungsvermögen E. Meissl 944a.

Manconin, Entst. aus Erythrophlein E. Harnack u. R. Zabrocki 2623b.

Mandelsäure, Darst. rechtsdrehen-der aus inaktiver — J. Lewkowitsch 1505a.

Mangan, Vorkommen im Wein E. Ostermayer 542a; basische Doppel-salze A. Gorgeu 2232b; colorimetr. Best. A. Lebedur 2926b.

Manganeisenerz, Anal., aus d. Um-gegend von Petersburg N. Ijubavin 927a.

Manganhyperoxyd, Verh. gegen Halogenmetalle C. L. Müller u. G. Kircher 812a, G. Vortmann 1106a.

Manganoxydul, Verh. gegen Ozon Maquenne 1076a; basische Salze A. Gorgeu 1572a.

Mangansulfat, Elektrolyse Berthelot 76a.

Mannit, Zweites Anhydrid von —, Diacetat, Dichlorid, Aethylderiv. A. Fauconnier 3086b.

Masse, Einfluss auf chemische Um-setzungen J. Morris 2613b.

Maulbeerbaum, s. a. Morus alba.

- Meconin, Entst. aus Opiansäure *O. Prinz* 82a.
- Mehl, Best. des Klebers *Renard* u. *J. Girardin* 396a; Best. des Mutterkorns *Pöhl* 543a; Farbstoff aus — *Kloster L. de Boisbaudran* 1087a; Nachweis von Alaun *A. W. Blyth* 1849a.
- Melasse, Isolierung von α -Oxyglutarsäure *E. O. von Lippmann* 1156a; Erkennung von Stärkezuckersyrup *P. Casamajor* 1775b.
- Mellogen, Entst., Uebf. in Mellithsäure *A. Bartoli* und *G. Papasogli* 250a.
- Memecylon tinktorium Blätter, Farbstoff *Dragendorff* 1088a.
- Menthen, Eig. *R. W. Atkinson* u. *H. Yoshida* 944a.
- Menthonatrium, Einw. von Cyan, Uebf. in Mentholurethan, Mentholcarbonat *G. Arth* 1201a.
- Menthon, Eig., *R. W. Atkinson* und *H. Yoshida* 944a.
- Mesaconamid, Entst. aus Itaconsäure dch. Anilin *O. Strecker* 1641b.
- Mesaconanilid, Entst. aus Mesaconylechlorid durch Anilin, Uebf. in Citraconanil *ders.* 1641b.
- Mesidin, Uebf. in Mesitylsenföl, Dimesitylthioharnstoff, Mesitylurethan, Phthalmesidyl, Succinmesidyl *J. Eisenberg* 1012a; Verhalten bei Rosanilinfärbung *A. Rosenstiehl* u. *M. Gerber* 2367b.
- Mesitonsäure, Entst. aus Aceton, Uebf. in Acetylmesitonsäureäthyläther *A. Pinner* 576a; Entst. aus Mesitylsäure *ders.* 584a.
- Mesitonsäureäthyläther, Entst., Eig., Anal., Acetylverbindung, Uebf. in Lacton *A. Pinner* 578a.
- Mesityläthylthiurethan, Entst. aus Mesitylsenföl, Eig., Anal. *J. Eisenberg* 1015a.
- Mesitylchlorid, Entst. aus Aceton durch Acetylchlorid *F. Beilstein* u. *E. Wiegand* 358a.
- Mesitylcyanat, Entst. aus Mesitylurethan, Eig., Anal., Uebf. in Dimesitylharnstoff *J. Eisenberg* 1016a.
- Mesitylen, Einw. auf Phthalsäureanhydrid *F. Meyer* 686a. 689a; Uebf. in Mesorcin *E. Knecht* 1376a.
- Mesitylenphthaloylsäure, Entst. aus Mesitylen, Phthalsäureanhydrid u. Aluminiumchlorid, Eig. *F. Meyer* 689a.
- Mesityloxyd, Geschichte *A. Pinner* 587a; Uebf. in Oxyisobuttersäure dch. Kaliumpermanganat *ders.* 590a; Verbindung mit Natriumbisulfit *ders.* 592a.
- Mesitylphenylthioharnstoff, Entst. aus Mesitylsenföl dch. Anilin, Eig., Anal. *J. Eisenberg* 1014a.
- Mesitylsäure, Entst. aus Aceton, Uebf. in Dimethylmalonaminsäure, Dimethylbernsteinsäure, Const. *A. Pinner* 580a. 583a. 584a; Uebf. in Mesitonsäure *ders.* 584a.
- Mesitylsenföl, Entst. aus Mesidin dch. Schwefelkohlenstoff, Eig., Anal., Uebf. in Mesitylthioharnstoff, Mesitylphenylthioharnstoff, Mesityläthylthiurethan, Dimesitylthioharnstoff *J. Eisenberg* 1012a.
- Mesitylthioharnstoff, Entst. aus Mesitylsenföl, Eig., Anal. *ders.* 1013a.
- Mesityl-*o*-tolylthioharnstoff, Entst. aus Mesitylsenföl dch. *o*-Toluidin, Eig., Anal. *ders.* 1014a.
- Mesitylurethan, Entst. aus Mesidin, Eig., Anal., Uebf. in Mesitylcyanat *ders.* 1016a.
- Mesorcin, Entst. aus Amidomesitol, Eig., Anal., Verhalten beim Erhitzen *E. Knecht* 1376a.
- Metaaceton, Geschichte *A. Pinner* 588a.
- Metalbumin, Beziehung zum Mucin *O. Hammarsten* 1208a.
- Metalle, Apparat z. Best. des Schmelzpunktes leichtflüssiger — *L. Liebermann* 435a; Molekularstruktur *S. Kalischer* 702a; Verdampfung im Vacuum *E. Demarçay* 2356b; Titri-

- metrische Methode der Best. u. Trennung *A. E. Haswell* 2754*b*; Gewinnung aus Erzen durch Elektrolyse *Blas u. Miest* 2903*a*.
- Metanitrile, *W. Stadel* 2864*b*.
- Methacrylsäure, Uebf. in Dibrom-*i*-buttersäure, Bromoxy-*i*-buttersäure, Oxy-*i*-buttersäure, Brommethacrylsäure *C. Kolbe* 2246*b*.
- Methämoglobin, *F. Hoppe u. Seyler* 538*a*; *Const. L. Saarbach* 2752*b*; Entst. aus Oxyhämoglobin vom Schwein *G. Hüfner u. J. Otto* 2922*b*.
- o*-Methoxybenzaldehyd, Darst. aus Salicylaldehyd, Uebf. in *o*-Methoxymandelsäurenitril *H. Vosswinckel* 2024*b*.
- m*-Methoxybenzaldehyd, Uebf. in α - und β -Dinitro-*m*-methoxybenzaldehyd *F. Tiemann u. R. Ludwig* 2056*b*.
- Methoxybenzenylamidophenanthrol, Entst., Eig. *F. Japp u. F. Streetfield* 1452*a*.
- o*-Methoxychinolin, Entst. aus *o*-Nitroanisol durch *o*-Amidoanisol, Glycerin und Schwefelsäure, Eig., Platinsalz *Z. H. Skraup* 2373*b*.
- p*-Methoxychinolin, Entst. aus *p*-Oxychinolin durch Jodmethyl und Kali, Eig., Platinsalz *ders.* 2375*b*.
- o*-Methoxymandelsäurenitril, Entst. aus *o*-Methoxybenzaldehyd dch. Blausäure, Eig., Anal., Verh. geg. Verseifung, Uebf. in *o*-Methoxyphenylimidoessigsäurenitril, *o*-Methoxyphenylanilidoessigsäurenitril *H. Vosswinckel* 2025*b*.
- o*-Methoxy-*o*-nitrobenzaldehyd, Entst. aus *o*-Methoxybenzaldehyd, Eig., Anal. *ders.* 2027*b*.
- o*-Methoxyphenylanilidoessigsäurenitril, Entst. aus *o*-Methoxymandelsäurenitril dch. Anilin, Eig., Anal. *ders.* 2026*b*.
- o*-Methoxyphenylimidoessigsäurenitril, Entst. aus *o*-Methoxymandelsäurenitril durch Ammoniak, Eig., Anal. *ders.* 2025*b*.
- Methylacetamid, Verh. geg. alkal. Brom *A. W. Hofmann* 767*a*.
- Methylacetessigsäure, Entst., Eig., Baryumsalz, Uebf. in Aethylmethylketon, in Nitrosomethylacetone *M. Ceresole* 1874*b*.
- Methylacetylharnstoff, Entst. aus Acetbromamid dch. Acetamid *A. W. Hofmann* 409*a*.
- Methyläpfelsäure, Entst. aus *i*-Valeriansäure dch. Salpetersäure, Identität mit Methyloxybernsteinsäure *J. Brecht* 2318*b*.
- Methyläsculetin, Entst. aus Aesculetin, Eig., Anal. *F. Tiemann u. W. Will* 2075*b*.
- β -Methyläthyltricarbonsäuremethyldiäthylester, Entst. aus β -Chlorpropionsäuremethylester durch Natriummalonsäureester, Eig., Anal., Uebf. in Dibrombrenzweinsäure *C. A. Bischoff u. A. Emmert* 1107*a*.
- Methyläthylacetoxim, Entst. aus Methyläthylketon durch Hydroxylamin, Eig., Anal. *A. Janny* 2779*b*.
- Methyläthylketon, Uebf. in das Acetoxim *ders.* 2779*b*.
- Methylalkohol, Uebf. in Trimethylenoxyd (Oxymethylen), Methylenitan *J. Kablukow* 1448*a*; *B. Tollens* 1629*b*; Auflösung von wasserfreiem Kupfersulfat *A. Klepl* 2361*b*.
- Methylalloxan, Entst. aus Theobromin, Uebf. in Dimethylalloxantin *R. Maly und R. Andreasch* 1084*a*; Uebf. in Methylalloxanthin dch. Dialursäure *R. Andreasch* 2247*b*.
- Methylalloxanthin, Entst. aus Methylalloxan durch Dialursäure, Eig. *ders.* 2247*b*.
- α -Methylamidobuttersäure, Uebf. in α -Methylamidobutyrocyamidin durch Cyanamid *E. Du villier* 2743*b*.
- α -Methylamidobutyrocyamidin, Entst. aus α -Methylamidobuttersäure dch. Cyanamid, Eig. *ders.* 2743*b*.

- Methylamidocarbimidamidodinitrophenol (Dinitrophenolmethylguanidin), Entsteh. aus Aethyloxy-carbimidamidodinitrophenol dch. Methylamin *P. Griess* 451 *a*.
- α -Methylamido-*i*-valeriansäure, Uebf. in α -Methylamido-*i*-valerylcyanidin durch Cyanamid *E. Du villier* 2743 *b*.
- α -Methylamido-*i*-valerylcyanidin, Entst. aus Methylamido-*i*-valeriansäure dch. Cyanamid, *Eig. ders.* 2743 *b*.
- Methylamin, Entst. aus Acetbromamid durch Alkali *A. W. Hofmann* 411 *a*, 765 *a*.
- Methylamylpiperidin, Entst., *Eig.*, Salze, *Anal. C. Schotten* 422 *a*.
- Methylanilin, Uebf. in Dinitromethyldiphenylamin durch α -Dinitrochlorbenzol *H. Leymann* 1236 *a*.
- Methylantracen, Entst. aus Methylanthrachinon, *Eig.*, Schmelzp., Const., Uebf. in Methyldibromanthracen *E. Börnstein* 1821 *b*.
- Methylanthrachinon, Schmelzp., Const., Ueberf. in Methylantracen, Methyldibromanthracen *ders.* 1821 *b*.
- Methylarbutin, Entst. aus Arbutin dch. Jodmethyl, Schmp., Krystallwassergehalt *H. Schiff* 1841 *b*, vgl. *a. A. Michael* 1925 *b*.
- Methylaurin, Einw. v. Brom, Uebf. in *p*-Oxybenzoesäure *C. Zulkowski* 2367 *b*.
- p*-Methylbenzyloxyphenylessigsäure, Entst. aus Benzylcresol dch. Chloressigsäure, *Eig. G. Mazzara* 250 *a*.
- Methylbenzylpiperidin, Entsteh., *Eig.*, Salze, *Anal.*, Uebf. in Piperiden und Benzyl dimethylamin *C. Schotten* 423 *a*.
- Methylbromisatin, Entstehg. aus Bromisatinsilber durch Jodmethyl, *Eig.*, *Anal.*, Uebf. in Methylbromisatoid *A. Baeyer* u. *S. Oekonomides* 2093 *b*.
- Methylbromisatoid, Entst. aus Methylbromisatin, *Eig. dies.* 2095 *b*.
- Methylbromstickstoff, Entst. aus Acetbromamid dch. alkalisches Brom od. aus Methylaminchlorhydrat dch. Brom *A. W. Hofmann* 767 *a*.
- Methylbromtarconinsäure, Entst. aus Bromtarconin, *Eig.*, Salze, Uebf. in Tarconsäure *E. v. Gerichten* 1459 *a*.
- Methyl-*ps*-butylacetoxim, Entst. aus Pinakolin dch. Hydroxylamin, *Eig.*, *Anal. A. Janny* 2781 *b*.
- Methyl-*i*-butylbenzol s. *i*-Butyltoluol.
- Methylcarbostyrl, Entstehg. aus Chlorchinolin, *Eig. P. Friedländer* u. *H. Ostermaier* 336 *a*.
- α -Methyl- β -chlorcrotonsäure, Verh. geg. wässriges Kali *R. Friedrich* 218 *a*.
- α -Methyl-*o*-cumarsäure, Uebf. in Methylsalicylsäure dch. Permanganat *F. Tiemann* u. *W. Will* 2079 *b*.
- Methyleumarsäure s. *a*. Cumar-säuremethyleat.
- β -Methyl-*o*-cumarsäure, Uebf. in Methylsalicylsäure dch. Permanganat *dies.* 2079 *b*.
- Methyleumidin, Entst., *Eig.*, Platinsalz, *Anal. A. W. Hofmann* 2896 *b*.
- Methyldibromanthracen, Entst. aus Methylantracen, *Eig.*, *Anal. E. Börnstein* 1822 *b*.
- Methyldiphenyläther, Entsteh. aus Natriumphenylat dch. Natriummetaphosphat, *Eig.*, *Anal. H. v. Niederhäusern* 1124 *a*.
- Methyldiphenylenoxyd, Entst. aus Euxanthon durch Reduktion *C. Gräbe* u. *R. Ebrard* 1678 *b*.
- Methylenhexaphenyldiphosphoniumjodid, Entst. aus Triphenylphosphin dch. Methylenjodid *A. Michaelis* u. *L. Gleichmann* 804 *a*.
- Methylenitan, Entst. *J. Kablukow* 1448 *a*; Entst., *Eig. B. Tollens* 1632 *b*.
- Methylethyrooxyanthrachinon, Entst. aus *p*-Kresolphaleinanhydrid

- deh. Schwefelsäure, Eig. A. Baeyer 2251b.
- Methylglyoxalin, Ident. mit Oxal-methylin, Const. O. Wallach 647a.
- α -Methylhemipinsäure, Entsteh. aus Opiansäure, Eig. R. Wegscheider 2256b.
- β -Methylhemipinsäure, Entst. aus Hemipinsäure ders. 2257b.
- Methylhomoferasäure, Entst. aus Homoferasäure, Eig., Anal. F. Tiemann u. R. Kraaz 2071b.
- Methylhomoferasäuremethylether, Entst. aus Homoferasäure, Eig., Anal. dies. 2070b.
- Methylhydantoin, Entst. aus Sarkosin deh. Chloreyan J. Traube 2111b.
- Methylhydrocinchoninsäure, Entst. aus Tetrahydrocinchoninsäure, Eig., Salze H. Weidel 732a.
- Methylhydrohomoferasäure, Entsteh. aus Methylhomoferasäure, Eig., Anal., Salze F. Tiemann und R. Kraaz 2072b.
- Methylisatin, Entst. aus Isatinsilber deh. Jodmethyl, Eig., Anal., Uebf. in Methylisatoid A. Baeyer und S. Oekonomides 2093b.
- Methylisatoid, Entst. aus Methylisatin, Eig., Anal. dies. 2094b.
- Methylketol, Verh. geg. Eisenchlorid A. Baeyer 778a.
- Methylkynäthin, physiologische Wirkung G. L. Walton 2389b.
- α -Methylmorphin, Ident. m. Codein u. mit β -Methylmorphin D. B. Dott 2259b.
- β -Methylmorphin, Identität mit α -Methylmorphin ders. 2259b; cfr. O. Hesse 2260b.
- Methyl-m-nitrobenzaldoxim, Entst. aus m-Nitrobenzaldoxim, Eig., Anal. S. Gabriel 3061b.
- Methylnoropiansäure, Ueberf. in Chlormethylnoropiansäure O. Prinz 82a.
- Methyloxazobenzol, Entst., Eig. S. Scichilone 1196a.
- Methyloxybernsteinsäure, Ident. mit Methyläpfelsäure aus ϵ -Valeriansäure J. Bredt 2318b.
- Methylparabansäure, Entst. aus Theobromin deh. Chlor R. Maly u. R. Andreasch 1084a.
- Methylphenantridin, Entsteh. aus Benzylen-o-toluidin durch Erhitzen, Eig., Salze A. Etard 2917b.
- Methylphenylacetoxim, Entst. aus Acetophenon durch Hydroxylamin, Eig., Anal. A. Janny 2781b.
- Methylphenylthiocarbazin, Entst. aus Phenylthiocarbazin durch Jodmethyl, Eig., Oxydation E. Fischer 2253b.
- Methylpropyllessigsäure, Vork. im Harzöl, s. a. Capronsäure W. Kelbe u. C. Warth 308a.
- β -Methylpyridin, Entst. aus Acetamid, Glycerin und Phosphorsäureanhydrid, Ueberf. in Nicotinsäure E. Zanoni 528a.
- Methylsalicylaldehyd, s. a. o-Methoxybenzaldehyd.
- Methylsalicylsäure, Entstehung aus α - u. β -Methyl-o-cumarsäure durch Oxydation F. Tiemann und W. Will 2079b.
- Methyltriphenyldiphosphoniumjodid, Entsteh. aus Triphenylphosphin durch Jodmethyl A. Michaelis u. L. Gleichmann 803a.
- Methylumbelliferon, Ueberf. in Dimethylumbellsäuremethylether, Dimethylumbellsäure F. Tiemann und W. Will 2079b.
- Methylunterschwefligsäure, Natriumsalz, Eig. W. Spring u. E. Legros 946a.
- Mikroorganismen, Leben der — N. P. Wassilieff 535a.
- Mikrozymen d. Magens, Verdauungsvermögen A. Béchamp 1583a.
- Milch, Verhalten des Caseins in — L. Hermann 333a; Fettbestimm. auf aräometrischem Wege Soxhlet 392a; der Ammen, Anal. C. Krauch 956a;

- Gehalt an freien Fettsäuren *C. Arnold* 1846a; Veränderungen condensirter — *O. Loew* 1482a; Best. des Fettgehaltes *R. Emmerich* 2393b; Ursache des Fadenziehens *Schmidt-Mühlheim* 2631b; Nichtbildung von Casein auf Kosten des Albumins *ders.* 2751b; Verh. und Best. des Peptons *ders.* 2751b; Untersuchung *O. Hehner* 2984b; der Frauen, Zus. *M. A. M. de Leon* 2265b.
- Milchcasein, Verh. in Milch nach Erwärmen *E. Meissl* 1259a.
- Milchsäure, Entsteh. aus Traubenzucker dch. Alkalien *M. Nencki* u. *N. Sieber* 85a; Darst. aus Traubenzucker *H. Kiliani* 136a; innere Aetherificirung *N. Menschutkin* 163a; Aetherificirung mit *i*-Butylalkohol *ders.* 163a; m. Essigsäure *ders.* 164a; Darst. aus Invertzucker *H. Kiliani* 699a; Gährungs-, Entst. aus Traubenzucker b. Luftabschluss *M. Nencki* u. *N. Sieber* 2747b; Vork. im Harn bei Krankheiten *dies.* 2749b.
- Milchzucker, strobometr. Best. des Uebergangs der Birotation zur constanten Drehung *F. Urech* 2130b; Salpetersäureester *G. Gé* 2238b; Verhalten bei Fadenziehen d. Milch *Schmidt-Mühlheim* 2631b.
- Milz, Gehalt an Nuclein *A. Kossel* 2923b.
- Mineralien, mechanische Trennung durch Elektromagneten *C. Dölter* 1095a; *L. Pebal* 1850a.
- Mineralwasser, s. a. Wasser, Quelle Adelholzen in Oberbayern, Anal. *R. Kayser* 1093a; v. Buxton, Anal. *J. C. Thresh* 1349a.
- Mohnkuchen, Nuclein *W. Klinkenberg* 2630b.
- Molekulargewicht der Homologen, Einfluss auf den Verlauf unvollständiger Umsetzungen *N. Menschutkin* 721a.
- Molekularrefraktion flüssiger Verbindungen, Beziehung zu ihrer chem. Constitution *H. Schröder* 994a; flüssiger organischer Verbindungen *H. Landolt* 1031a.
- Molekularstruktur d. Metalle *S. Kallischer* 702a.
- Molekularvolumen fester Körper *E. Wilson* 523a.
- Molekularvolumina, Beziehung z. Atomverkettung *R. Schiff* 1270a; *A. Zander* 1430a.
- Molybdändioxyd, *F. Mauro* u. *R. Panebianco* 526a.
- Molybdänfluor- u. -fluoroxydverbindungen *dies.* 1567a, 2213b, 2509b.
- Molybdänkieselsäure, *F. Parmentier* 725a.
- Molybdänlösung, Darst. u. Anwendung *Kupfferschläger* 260a; *R. Fresenius* 331a.
- Molybdänsäure, Reduktion *O. Frh. v. d. Pfordten* 1927b; Salze, Verbindungen m. Phosphorsäuresalzen *W. Gibbs* 352a.
- Molybdänsäurehydrat, Entst., aus Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure, Zus. *F. Parmentier* 3084b.
- Morphin, Verh. geg. Zinkstaub *E. v. Gerichten* u. *H. Schrötter* 376a; Uebf. in Pikrinsäure dch. Salpetersäure *Chastaing* 734a; Beziehungen zum Phenanthren *E. v. Gerichten* u. *H. Schrötter* 1484a; Uebf. in stickstofffreien Körper $C_{16}H_{12}O_2$ *dies.* 2181b; Verh. geg. Jodmethyl u. Alkali, Const. *O. Hesse* 2260b.
- Morus alba, Rindenüberzug, Gehalt an bernsteinsaurem Kalk *G. Goldschmidt* 1080a.
- Most, Anal. *R. Kayser* 739a; Untersuchung *ders.* 1094a.
- Mucin, Beziehung zum Metalbumin (*ps*-Mucin) *O. Hammarsten* 1209a; Substanz der schleimigen Hülle der Froscheier *P. Giacosa* 2921b.
- ps*-Mucin, Bezeichnung für Metalbumin *O. Hammarsten* 1209a.

Mucobromsäure, Einw. v. Kaliumnitrit *H. B. Hill u. C. R. Sanger* 1906b.
 Münzen, antike, Analyse *W. Flight* 1338a.
 Muskel, embryonaler, Gehalt an Nuclein, in Bez. z. — im erwachsenen Zustand *A. Kossel* 2923b; saure Reaction dch. primäres Phosphat im thätigen, Rolle der Phosphorsäure im —tetanus *Weyl u. Zeidler* 2629b.
 Mutterkorn, Best. im Mehl u. Brod *Pöhl* 543a.
 Myristinsäure, Uebf. in Tetradeccan *F. Kraft* 1700b; Uebf. in Pentadecan *ders.* 1700b; Uebf. in Hexadecan *ders.* 1701b; Uebf. in Myristonitril *F. Kraft u. B. Stauffer* 1730b.
 Myristonitril, Entst., Eig., Anal. *ders.* 1730b.

N.

Nahrung, Einfluss auf Stoff- u. Kraftwechsel *H. v. Huesslin* 3091b.
 Nahrungsmittel für Kranke und Kinder, Untersuchung *A. Stutzer, G. Fassbender u. W. Klingenberg* 1592a.
 Naphta-Koks, Untersuch. *A. Lidow* 3099b.
 Naphtalin, Einw. von Jod *A. Bleunard u. G. Frau* 935a; Constitut. *A. Claus* 1405a; Formel *O. Widmann* 2162b; Einw. von Chloroform und Aluminiumchlorid *M. Hönig u. F. Berger* 2620b; Erstarrungspunkt im Gemisch m. Stearinsäure *H. Courtonne* 3090b.
 Naphtalindisulfochlorid, Eigen., *H. E. Armstrong* 204a. 205a.
 Naphtalindisulfosäure, 4 isomere, Entst., Chloride *ders.* 204a. 205a.
 Naphtalintetrasulfosäure, 2 isomere, Eig., Salze *C. Senhofer* 1080a.
 β -Naphtochinolin, Entstehung aus β -Naphtylamin, Schmp., Oxydation *Z. D. Skraup* 896a.
 α -Naphtochinon, Uebf. in α -Naphtochinonäthylanilid, α -Dinaphtodichinon *L. Elsbach* 1810b.

β -Naphtochinon, Const. *H. E. Armstrong* 206a; Entsteh. und Const. *C. Liebermann u. P. Jacobson* 527a; Ueberf. in β -Naphtochinondianilid *T. Zincke* 481a.
 α -Naphtochinonäthylanilid, Entsteh., Eig., Anal., Chlorhydrat *L. Elsbach* 1810b.
 β -Naphtochinonäthylanilid, Entsteh. aus β -Naphtochinon u. Äthylanilin, Eig., Anal., Ueberf. in Oxynaphtochinon *ders.* 691a.
 β -Naphtochinonanilid, Darst. des Methyl-, Äthyl-, i -Propyl-, Propyläthers *T. Zincke* 281a; Verh. geg. salpetrige Säure *ders.* 284a; Uebf. in β -Naphtochinondianilid *ders.* 481a.
 β -Naphtochinondianilid, Entst. aus β -Naphtochinon, β -Naphtochinonanilid, α -Naphtochinonderiv., Oxynaphtochinon, Oximidonaphtol, Dimimidonaphtol *ders.* 481a; Eig., Salze *ders.* 482a.
 α -Naphtochinon-*o*-toluidid, Entsteh. aus Oxynaphtochinon od. aus α -Naphtochinon durch *o*-Toluidin, Eig., Anal. *L. Elsbach* 689a.
 α -Naphtochinon-*p*-toluidid, Entsteh., aus α -Naphtochinon dch. *p*-Toluidin od. dch. β -Naphtochinon-*p*-toluidid dch. Eisessig oder dch. Oxynaphtochinon durch *p*-Toluidin Eig., Anal. *ders.* 686a.
 β -Naphtochinontoluid, Aether, Uebf. in Ditoluid, Oxynaphtochinon, Einw. v. salpetriger Säure *T. Zincke u. F. Brauns* 1769b.
 β -Naphtochinon-*o*-toluidid, Entsteh., Eig., Verh. geg. salpetrige Säure *T. Zincke* 287a; Entst. aus β -Naphtochinon dch. *o*-Toluidin, Eig., Uebf. in Oxynaphtochinon, α -Naphtochinon-*o*-toluidid *L. Elsbach* 689a.
 β -Naphtochinon-*p*-toluidid, Entsteh., Eig., Äthyläther, Verh. geg. Essigsäure u. gegen salpetrige Säure *T. Zincke* 287a; Entst., Eig., Anal., Const., Ueberf. in α -Naphtochinon-

- p*-toluidid, Oxynaphtochinon, β -Naphtochinonäthylanilid *L. Elsbach* 636a.
- α -Naphtol, Uebf. in α -Acetnaphtalid, α -Naphtylamin *A. Calm* 615a; Uebf. in α -Dinaphtylenoxyd deh. Phosphorsäureanhydrid *A. P. Dianin* 1195a.
- β -Naphtol, Ueberf. in β -Naphtylsulfat, β -Naphtolhydrosulfat, β -Naphtalindisulfos. (Chlorid) *H. E. Armstrong* 202a; Uebf. in β -Acetnaphtalid, β -Naphtylamin *A. Calm* 610a; Einw. von Chloroform und Natronlauge *G. Rousseau* 732a; Ueberf. in β -Naphtolaldehyd, Oxynaphtoësäure *G. Kauffmann* 804a; Uebf. in β -Oxydinaphtylen *A. P. Dianin* 1194a; Einw. von Chloroform, Entst. von Pinakon, Pinakolin, Naphtolaldehyd *G. Rousseau* 2251b; Einw. v. Chloroform *ders.* 2364b.
- Naphtolaldehyd, Entst. aus β -Naphtol deh. Chloroform, cfr. *ders.* 2251b.
- β -Naphtolaldehyd, Entstehung aus β -Naphtol deh. Chloroformreaktion Eig., Anal., Natronsalz, Ueberf. in Oxynaphtoësäure, Dinaphtol durch Kali *G. Kauffmann* 804a.
- α -Naphtoläthyläther, Darstellung *C. Liebermann u. A. Hagen* 1428a.
- β -Naphtoläthyläther *dies.* 1428a.
- β -Naphtol-azo-acetamidotoluol, Entst. aus *p*-Diazocetolluidin deh. β -Naphtolkalium, Eig., Anal. *O. Walch* 2830b.
- β -Naphtolhydrosulfat, Entsteh. *H. E. Armstrong* 203a.
- α -Naphtolsulfamid, Entst., Eig. *A. Claus u. H. Oehler* 313a.
- α -Naphtolsulfonchlorid, Entsteh., Eig. *dies.* 313a.
- α -Naphtolsulfosäure, Darst., Uebf. in α -Naphtolsulfonchlorid, α -Naphtolsulfamid, Chlornaphtol, Dichlornaphtalin *dies.* 312a.
- β -Naphtolsulfosäure, Ueberf. in ϵ -Dichlornaphtalin durch Phosphorpentachlorid, in Chlor- β -naphtol, Berichte d. D. chem. Gesellschaft, Jahrg. XV.
- Chlorphtalsäure, Const. *A. Claus u. M. Delne* 319a.
- β -Naphtol- β -sulfosäure, *H. E. Armstrong* 202a; Const. *ders.* 206a.
- α -Naphtonitril, Ueberf. in Nitronaphtonitril, Nitronaphtoësäure, Constitut. *F. Graeff* 1126a.
- α -Naphtoylechlorid, Ueberführ. in α -Naphtoyleyanid *P. Boessneck* 3064b.
- α -Naphtoyleyanid, Entsteh. aus α -Naphtoylechlorid, Eig., Anal., Uebf. in α -Naphtoylformamid, α -Naphtylglyoxylsäure *ders.* 3065b.
- α -Naphtoylformamid, Entst. aus α -Naphtoyleyanid, Eig., Anal., Uebf. in α -Naphtylglyoxylsäure *ders.* 3066b.
- α -Naphtylglyoxylsäure, Entsteh. aus α -Naphtoyleyanid, Eig. *ders.* 3066b.
- Naphtylamin, Verbind. m. Hydrochinon *A. Hebebrand* 1974b.
- α -Naphtylamin, Entst. aus α -Naphtol durch Ammoniumacetat *A. Calm* 615a; Einw. auf *p*-Diazobenzolsulfosäure *P. Griess* 2190b.
- β -Naphtylamin, Entst. aus β -Naphtol deh. Ammoniumacetat *A. Calm* 611a; Einw. auf *p*-Diazobenzolsulfosäure *P. Griess* 2191b.
- α -Naphtylamin-*p*-azo-*p*-benzolsulfosäure, Entst. aus α -Naphtylamin deh. *p*-Diazobenzolsulfosäure, Salze, Reduktion zu Sulfanilsäure, Diamidonaphtalin, Const. *ders.* 2190b.
- β -Naphtylamin-*o*-azo-*p*-benzolsulfosäure, Entsteh. aus *p*-Diazobenzolsulfosäure deh. β -Naphtylamin, Eig., Reduktion zu α - β -Diamidonaphtalin, Sulfanilsäure *ders.* 2191b.
- α -Naphtylaminsulfosäure, Einw. auf Diazobenzolsulfosäure *ders.* 2194b.
- β -Naphtylaminsulfosäure, Einw. auf Diazobenzolsulfosäure *ders.* 2194b.
- α -Naphtylaminsulfosäure-azo-*p*-benzolsulfosäure, Entst. aus Diazobenzolsulfosäure deh. α -Naphtylaminsulfosäure, Eig., Baryumsalze *ders.* 2194b.

- Naphtylarsenchlorid, Eig., Uebf. in Naphtylarsenoxyd *A. Michaelis* u. *C. Schulte* 1954 *b*.
- Naphtylarsenoxyd, Entsteh. aus Naphtylarsenchlorid, Eig., Uebf. in Arsenonaphtalin *dies.* 1954 *b*.
- α -Naphtylphenylamin, Einw. auf Benzotrichlorid *R. Meldola* 1580 *a*.
- β -Naphtylphenylamin, Einw. auf Benzotrichlorid *ders.* 1580 *a*.
- β -Naphtylschwefelsäure, Entst., Eig., Anal. *R. Nietzki* 305 *a*.
- α -Naphtylsenföhl, Eig., Anal., Uebf. in gemischte Harnstoffe *K. Mainzer* 1413 *a*.
- β -Naphtylsulfat, Entst., Verh. geg. Phosphorpentachlorid *H. E. Armstrong* 202 *a*.
- Nartin, Umwandlung des Namens in Nartinsäure *E. v. Gerichten* 1460 *a*.
- Natrium, Verhältnisse zum Kali in natürlichen Wässern *C. Cloëz* 726 *a*; Best. in Pflanzenaschen, Düngemitteln u. s. w. *C. Richardson* 966 *a*; Haftenergie an organischen Resten *J. Wislicenus* 1477 *a*; Verh. geg. Sulfurylchlorid *P. Köchlin* u. *K. Heumann* 1737 *b*.
- Natriumäthylat, Verh. geg. Chlorcyan *E. Mulder* 69 *a*; *J. Ponomareff* 513 *a*; Verh. geg. Cyan *ders.* 515 *a*.
- Natriumcarbonat, Wärmeabsorption bei Vermischen mit Bleinitrat, Bariumnitrat, Aluminiumnitrat, Kupfernitrat *E. M. Walton* 78 *a*.
- Natriumchlorid, Uebf. v. Calciumphosphat in Apatit *A. Ditte* 1750 *b*; Zersetzung durch Kohlensäure bei niedriger Temperatur *H. Schulz* 2385 *b*.
- Natriumglycerat, Verh. geg. Kohlenoxyd *W. F. Loebisch* u. *A. Looss* 380 *a*.
- Natriummalonsäureäther, Uebf. in Cyanmalonsäureäther dch. Chlorcyan *A. Haller* 2244 *b*.
- Natriumnitrit, Einw. auf Kaliumsulfid, Natriumsulfid od. Ammoniumsulfid, Entst. von Nitrososulfiden *O. Pavel* 2601 *b*, 2605 *b*.
- Natriumsulfat, Ausdehnungscoefficient der Lösungen *W. W. J. Nicol* 1931 *b*.
- Natriumsulfid, Einw. auf Natriumnitrit, Entst. von Nitrososulfiden *O. Pavel* 2601 *b*, 2605 *b*.
- Natriumsulfocarbonat, *J. Taylor* 1186 *a*.
- Neutralität, chemische *A. Joly* 922 *a*.
- Nickel, Auffindung kleiner Mengen neben Kobalt *E. Donath* u. *J. Mayrhofer* 259 *a*; Nachweis kleiner Mengen neben Kobalt *A. Jorissen* 1215 *a*.
- Nickelchlorür, Einw. von Schwefelwasserstoff *H. Baubigny* 2227 *b*.
- Nickelsulfat, Verhalten zu Schwefelwasserstoff *derselbe* 1437 *a*, 1569 *a*; Einwirkung der Wärme in Gegenwart von Schwefelwasserstoff *ders.* 1751 *b*; Einw. von Schwefelwasserstoff *ders.* 2227 *b*; Nickelsulfhydrat, Entst., Verh. *ders.* 1569 *a*.
- Nicotin, Best. im Taback *R. Kissling* 963 *a*; Gehalt im Cigarrenrauch *ders.* 1771 *b*; Best. im Taback *G. Dragendorff* 2758 *b*; Drehungsvermögen des salzsauren, essigsauren, schwefelsauren Salzes *P. Schwebel* 2850 *b*.
- Nicotinsäure, Entst. aus Pyridin, Ident. *O. Fischer* 62 *a*.
- Niere, Verh. geg. Benzylalkohol, Salicylaldehyd, Toluol *O. Schmiedeberg* 255 *a*; der Schweine, Verh. geg. Benzylamin dch. Ferment, Histozyim *ders.* 256 *a*.
- Niesswurz, schwarze, Gehalt an Helloboretin *A. Herlandt* 544 *a*.
- o*-Nitranilin, Uebf. in Salicyl-*o*-nitranilid *Schack, Kriche* u. *H. Hübner* 367 *a*; Uebf. in Dichlor-*o*-nitranilin *C. Langer* 1063 *a*; Einw. auf Chinon *A. Hebebrand* 1976 *b*.
- m*-Nitranilin, Uebf. in Trichlor-*m*-nitranilin *C. Langer* 1063 *a*; Einw. auf Chinon *A. Hebebrand* 1976 *b*.

- p*-Nitranilin, Uebf. in *p*-Nitrophenylxantogenamid *S. M. Losanitsch* 470a; Einw. von Chinon *A. Hebebrand* 1974a.
- p*-Nitranisol, Entst. aus *p*-Nitrochlorbenzol dech. methylalkoholisches Kali *C. Willgerödt* 1004a.
- Nitrate, Reduktion in der Ackerkrume *Dehéruin u. Maquenne* 2906b.
- Nitrilotriphenylmethan, Entst. aus Benzoyldiphenylamin dech. Chlorzink, Eig., Anal., Salze *A. Bernthsen* 3013b.
- Nitrite, Best. auf colorimetr. Wege m. Gallussäure *E. W. Davy* 2634b.
- m*-Nitro-*p*-acetamidobenzylecyanid, Entst. aus Mono- u. Diacetyl-*p*-amidobenzylecyanid, Eig., Anal., Uebf. in Amidonitrophenylessigsäure *S. Gabriel* 836a; Uebf. in *m*-Nitro-*p*-amidobenzylecyanid *ders.* 839a.
- m*-Nitro-*p*-acetamidohydrozimmtsäure, Entst. aus *p*-Acetamidohydrozimmtsäure, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure *ders.* 844a.
- Nitroacetessigäther, Darst. aus Bromessigäther dech. Silbernitrit *A. Steiner* 1604a.
- o*-Nitroacetophenon, Entst. aus *o*-Nitrobenzoylchlorid dech. Natracetessigäther u. Verseifung, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Amidoacetophenon *H. Gevekoht* 2084b.
- m*-Nitroacetophenon, Uebf. in *m*-Nitrophenylmethylacetoxim dech. Hydroxylamin *S. Gabriel* 3063b.
- p*-Nitroacetophenon, Entst. aus *p*-Nitrophenylpropionsäure, Eig., Uebf. in *p*-Nitrochlorstyrol *V. B. Drewsen* 1457a.
- Nitroacetylchloranisidin, Entst. aus Acetylchloranisidin, Eig. *F. Herold* 1686b.
- Nitroäthannatrium, Einw. auf Benzoylchlorid, Uebf. in Dibenzhydroxamsäure *J. Kiesel* 727a.
- Nitroalizarin, Einwirk. auf Rohrzucker, Erythrit, Mannit u. s. w. dech. Schwefelsäure *H. Brunner* 178a.
- m*-Nitro-*p*-amidobenzylecyanid, Entst. aus *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzylecyanid, Eig., Anal., Diazotirungsversuch *S. Gabriel* 839a.
- m*-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure, Uebf. in *m*-*p*-Diamidosäure, Entst. aus *m*-Nitro-*p*-acetamidohydrozimmtsäure, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Nitro-*p*-diazohydrozimmtsäure *J. Gabriel* 844a.
- Nitro-*i*-amylphenoläthyläther, Eig., Uebf. in Amidoäther *A. Liebmänn* 1991b.
- m*-Nitro-*p*-amidophenylessigsäure, Entst. aus *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzylecyanid durch Salzsäure, Eig., Anal., Uebf. in Nitrosomethyl-*m*-nitro-*p*-diazobenzol dech. Amylnitrit *S. Gabriel* 837a.
- o*-Nitroanthrachinon, Entst., Eig., Anal., Uebf. in *o*-Amidoanthrachinon *H. Roemer* 1786b.
- α -Nitroanthrachinonsulfosäure, Entst. aus Anthrachinonsulfosäure, Eig., Salze, Anal., Sulfonchlorid, Uebf. in Alizarin, in Amidosäure *A. Claus* 1515a.
- β -Nitroanthrachinonsulfosäure, Entst. aus Anthrachinonsulfosäure, Eig., Salze, Anal., Verb. geg. Kali (keine Alizarinbildung), Ueberf. in Amidosäure *ders.* 1516a.
- Nitroazobenzol-*p*-sulfosäure, 2 isomere, Entst. aus Azobenzol-*p*-sulfosäure, Eig., Salze *H. Janovsky* 2578b.
- m*-Nitroazobenzol-*p*-sulfosäure, Entst. aus *p*-Azobenzolsulfosäure, Const., Reduktion zu Sulfanilsäure u. *m*-Phenylendiamin *J. v. Janovsky* 2370b.
- o*-Nitrobenzaldehyd, Ueberf. in Anthranil, *o*-Amidobenzylalkohol *P. Friedländer u. R. Henriques* 2105b; Uebf. in Indigblau dech. Aceton od.

- Brenztraubensäure, in *o*-Nitrophenylmilchsäureketon *A. Baeyer* 2856*b*; Einw. von Aldehyd, Brenztraubensäure, Entst. von Indigo *ders.* 2861*b*; Uebf. in Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol dch. Hydroxylamin *S. Gabriel* 3060*b*.
- m*-Nitrobenzaldehyd, Entst. aus Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol *ders.* 838*a*; Darst. aus Benzaldehyd, Uebf. in Amido-, Diazo-, Oxybenzaldehyd *F. Tiemann* u. *R. Ludwig* 2044*b*; Uebf. in *m*-Nitrobenzylalldoxim (Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol) *S. Gabriel* 3060*b*.
- p*-Nitrobenzaldehyd, Einw. auf Anilin, *o*-Toluidin, *o*-Anisidin, Dimethylanilin *O. Fischer* 677*a*.
- Nitrobenzol, Uebf. in Tetrabrombenzol *R. Meyer* 46*a*; Einw. auf Resorcin dch. Schwefelsäure *H. Brunner* 174*a*; Ueberf. in Azoxybenzol durch Natriummethylat *H. Klinger* 865*a*.
- Nitrobenzolzobenzol-*p*-sulfosäure, Entst. aus Azobenzol-*p*-sulfosäure *H. Janovsky* 2578*b*.
- m*-Nitrobenzophenon, Entst. aus *m*-Nitrodiphenylmethan, Eig., Anal. *P. Becker* 2092*b*.
- m*-Nitrobenzoyl-*p*-amidonitrophenol, Entstehung aus Benzoyl-*p*-amidophenol, Eig., Uebf. in Amidonitrophenol *Morse, Güssefeldt* u. *H. Hübner* 370*a*.
- o*-Nitrobenzoylchlorid, Uebf. in Nitroacetophenon dch. Natracetessigäther und Verseifung *H. Gevekoht* 2084*b*.
- o*-Nitrobenzylalldoxim, Entst. aus *o*-Nitrobenzaldehyd dch. Hydroxylamin *S. Gabriel* 3060*b*.
- m*-Nitrobenzylalldoxim, Entsteh., Eig., Anal., Uebf. in Methylnitrobenzalldoxim, Const. *ders.* 3060*b*.
- m*-Nitrobenzylalkohol, Darstell., Ueberf. in *m*-Nitrodiphenylmethan, *m*-Dinitrodibenzylbenzol *P. Becker* 2090*b*.
- p*-Nitrobenzyleyanid, Ueberf. in *p*-Amidobenzyleyanid *S. Gabriel* 834*a*.
- p*-Nitrobenzylnitrat, Entst. aus *p*-Nitrobenzylchlorid durch Silbernitrat *H. Orth* 1136*a*.
- o*-Nitro-*p*-benzylphenol, Entst., Amido- und Bromderivate, Const. *E. Rennie* 1581*a*.
- o*-Nitrobittermandelölgrün, Entst. aus *o*-Nitrobenzaldehyd dch. Dimethylanilinsulfat *O. Fischer* 682*a*.
- Nitrobrenzcatechin, 2 isomere, Entst. aus Brenzcatechin, Eig. *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 2255*b*.
- Nitrobromchinolin, Entst. aus Bromchinolin, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Amidobromchinolin *W. La Coste* 1918*b*.
- α -Nitrobromcymol, Entst. aus α -Brom-*m*-*i*-cymol, Eig., Anal. *W. Kelbe* 40*a*.
- Nitro-*i*-butylphenyläthyläther, Entst., Eig., Uebf. in Amidoäther *A. Liebmann* 1991*b*.
- Nitrocarbopyrrolsäure, Entst. aus Dinitropyrocoll, Eig. *L. Ciamician* u. *L. Danesi* 1083*a*.
- Nitrochinolinearbonsäure, Entst. aus Chinaldin dch. rauch. Salpetersäure, Eig., Anal., Silbersalz *O. Doebner* u. *W. v. Miller* 3077*b*.
- p*-Nitrochlorbenzol, Uebf. in *p*-Nitrophenetol durch alkohol. Kali; in *p*-Nitranisol durch methylalkohol. Kali *C. Willgerodt* 1002*a*.
- p*-Nitrochlorbenzol, Uebf. in Nitrodimethylanilin durch Trimethylamin *H. Leymann* 1234*a*.
- p*-Nitrochlorstyrol, Entst. aus *p*-Nitroacetophenon, Eig. *V. B. Drewsen* 1457*a*.
- o*-Nitro cinnamylameisensäure, aus *o*-Nitrobenzaldehyd dch. Brenztraubensäure, Eig., Anal., Uebf. in Indigo *A. Baeyer* 2863*b*.
- o*-Nitro cinnamylmethylketon, Entst. aus *o*-Nitro- β -phenylmilch-

- säuremethyleketon, Eig., Anal., Entst. aus Cinnamylmethyleketon *ders.* 2858b.
- Nitrocuminol, Darst. aus Cuminol, Uebf. in Nitrocumylchlorid, Cymidin, Thymol *O. Widmann* 166a; Const. *ders.* 171a; Entst. aus Cuminol, Uebf. in Nitrocuminsäure *ders.* 2548b.
- Nitrocuminsäure, Entst. aus Cuminol, Uebf. in Nitrooxy-*i*-propylbenzoësäure, Nitropropenylbenzoësäure *ders.* 2548b.
- Nitrocymol, Uebf. in Nitrocymoldisulfosäure *T. Leone* 527a.
- Nitrocymoldisulfosäure, Entst. aus Nitrocymol deh. Chlorsulfosäure, Salze *T. Leone* 527a.
- Nitrocumylchlorid, Entst. aus Cuminol, Eig., Uebf. in Cymidin, Thymol *O. Widmann* 167a; Const. *ders.* 171a.
- m*-Nitro-*p*-diazohydrozimmtsäure, Entst., Eig., Uebf. in *m*-Nitrohydrozimmtsäure *S. Gabriel* 845a.
- Nitrodibromdiphenyl, Entst. aus Dibromdiphenyl, Eig., Anal. *E. Lellmann* 2837b.
- p*-Nitrodimethylanilin, Entst. aus *p*-Nitrochlorbenzol deh. Trimethylamin, Identität *H. Leymann* 1234a.
- p*-Nitrodiphenylamin, Entst. aus Benzoyl-*p*-nitrodiphenylamin, Eig., Identität *E. Lellmann* 826a.
- o*-Nitrodiphenyldiacetylen, Entst. aus Phenylacetylen u. *o*-Nitrophenylacetylen, Eig., Anal., Uebf. in Phenylacetylenisatogen *A. Baeyer* u. *L. Landeberg* 58a.
- m*-Nitrodiphenylmethan, Entst. aus *m*-Nitrobenzylalkohol deh. Benzol und Schwefelsäure, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Dinitrodibenzylbenzol, Dinitrodiphenylmethan, *m*-Amidodiphenylmethan, *m*-Nitrobenzophenon *P. Becker* 2091b.
- Nitro-*p*-ditolylamin, Entst. aus Benzoylnitro-*p*-ditolylamin, Eig., Anal. *E. Lellmann* 831a.
- Nitro Eugenol, Entst. aus Eugenol, Const., Eig., Uebf. in Amidochlorhydroeugenol, Nitrovanillinsäure *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 2255b.
- Nitroharmalin, Const. *A. Ladenburg* 1026a.
- Nitrohemipinsäure, Entst. aus Nitroopiansäure, Eig. *O. Prinz* 81a.
- m*-Nitrohydrozimmtsäure, Entst., aus *m*-Nitro-*p*-diazohydrozimmtsäure, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Amidohydrozimmtsäure *S. Gabriel* 846a.
- p*-Nitrohydrozimmtsäure, Uebf. in Amidohydrozimmtsäure, *p*-Acetamidohydrozimmtsäure, *m*-Nitro-*p*-acetamidohydrozimmtsäure, *m*-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure, *m*-Nitro-*p*-diazohydrozimmtsäure, *m*-Nitrohydrozimmtsäure *S. Gabriel* u. *H. Steudemann* 843a.
- Nitrokresol, Entst. aus Dinitrotoluol, Eig., Anal., Methyläther, Uebf. in Amidokresol, Cresorcin *E. Knecht* u. *Bull* 299a; Uebf. in Dibromnitrokresol *E. Knecht* 1071a.
- o*-Nitro-*m*-kresol, Entst. aus *m*-Kresol, Eig. *H. Orth* 1131a. 1132a.
- Nitro-*o*-kresyläthyläther, Entst. aus *o*-Kresyläthyläther, Eig. *ders.* 1133a; Uebf. in Amidokresyläthyläther *ders.* 1134a.
- Nitro-*m*-kresyläthyläther, Entst. aus *m*-Kresyläthyläther, Eig. *E. Kayser* 1134a; Uebf. in Amido-*m*-kresyläther 1134a.
- m*-Nitro-*p*-kresyläthyläther, Entst. aus *p*-Kresyläthyläther, Eig. *ders.* 1134a; Uebf. in Amido-*p*-kresyläthyläther *ders.* 1134a.
- Nitroisophtalsäure, Entst. aus *m*-Nitro-*m*-xylol *E. Wroblewsky* 1022a.
- γ -Nitroisophtalsäure, Eig., Salze Äthyläther, Uebf. in γ -Amidoisophtalsäure, Diazoisophtalsäure, Chlorisophtalsäure, Oxyisophtalsäure *B. Beyer* 2369b.

- Nitromesidin, Entst. aus Dinitromesitylen, Uebf. in Nitromesitol *E. Knecht* 1376a.
- Nitromesitol, Entst. aus Nitromesidin, Eig., Anal., Uebf. in Amidomesitol *ders.* 1376a.
- α -Nitromethyl-*m*-oxybenzaldehyd, Verh. gegen Aceton und Natronlauge *F. Tiemann u. R. Ludwig* 3055b.
- β -Nitromethyl-*m*-oxybenzaldehyd, Verh. gegen Aceton u. Kali *ders.* 3055b.
- γ -Nitromethyl-*m*-oxybenzaldehyd, Nichtexistenz *ders.* 3054b.
- Nitromethylsalicylaldehyd, s. a. *o*-Methoxy-*o*-nitrobenzaldehyd.
- Nitronaphtoësäure, Entsteh. aus α -Naphtonitril, Const. *F. Graeff* 1126a.
- β -*o*-Nitro- α -naphtol, Entst. aus Benz-*o*-nitro- α -naphtalid durch Verseifen, Eig., Kaliumsalz, Analyse *R. Worms* 1815b.
- Nitronaphtole, Const. *ders.* 1813b.
- Nitro- α -naphtonitril, Entst., Uebf. in Nitronaphtoësäure *F. Graeff* 1126a.
- Nitroopiansäure, Entsteh., Eig., Aethyläther, Uebf. in Nitrohemipiansäure, Azooopiansäure *O. Prinz* 81a.
- m*-Nitrooxalyl-*p*-toluidid, Entst. aus *m*-Nitro-*p*-toluidin durch Oxalsäure, Uebf. in Oxalyldiamidotoluol *O. Hinsberg* 2691b.
- m*-Nitrooxalyl-*p*-toluidsäure, Entst. aus *m*-Nitro-*p*-toluidin durch Oxalsäure, Eig., Aethyläther, Uebf. in Anhydroamidooxalyltoluidsäure *ders.* 2691b.
- Nitrooxyanthrachinonäther, Entsteh. aus dem Nitrosoanthron des Nitroanthroläthers, Eig., Anal., Uebf. in Amidoäther, Const. *C. Liebermann u. A. Hagen* 1796b.
- α -Nitro-*m*-oxybenzaldehyd, Entsteh. aus *m*-Oxybenzaldehyd, Eig., Anal., Methyläther *F. Tiemann u. R. Ludwig* 2053b. 2054b; Const. *ders.* 2057b; Eig. *ders.* 3056b.
- β -Nitro-*m*-oxybenzaldehyd, Entsteh. aus *m*-Oxybenzaldehyd, Eig., Anal., Methyläther *ders.* 2054b. 2055b; Eig. *ders.* 3056b. Const. *ders.* 2057b;
- γ (*p*)-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd, Entst. aus *m*-Oxybenzaldehyd, Eig., Anal., Methyläther *ders.* 2054b. 2055b; Const. *ders.* 2057b; Uebf. in Vanillin *ders.* 2058b; Nichtexistenz *ders.* 3054b.
- Nitrooxycampher, Entst. aus β -Dibromcampher *J. Kachler u. F. V. Spitzer* 2337b.
- Nitro-*o*-oxychinolin, Entst. aus *o*-Oxychinolin neben Dinitroderiv. *Z. H. Skraup* 2373b.
- Nitro-*m*-oxychinolin, Entst. aus *m*-Oxychinolin, Eig. *ders.* 2376b.
- Nitro-*p*-oxychinolin, Entst. aus *p*-Oxychinolin, Eig., Salze *ders.* 2374b.
- Nitrooxy-*i*-propenylbenzoësäure, Entst. aus Nitrooxy-*i*-propylbenzoësäure, Eig., Anal., Salze, Aether, Uebf. in Indol *O. Widmann* 2551b.
- Nitrooxy-*i*-propylbenzoësäure, Entst. aus Nitrocuminsäure od. Nitrocuminol durch alkal. Permanganat, Eig., Anal., Salze, Aethyläther, Uebf. in Azooxypropylbenzoësäure, Nitropropenylbenzoësäure *ders.* 2549b.
- m*-Nitro-*o*-oxytoluol, Entst. aus Nitro-*o*-toluidin, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Amido-*o*-oxytoluol *R. H. C. Neville u. A. Winther* 2978b.
- m*-Nitro-*p*-oxytoluol, Entst. aus *m*-Nitro-*p*-acettoluid, Identität, Uebf. in *m*-Amido-*p*-oxytoluol *ders.* 2982b.
- s*-Nitrooxytoluol, Entst. aus *s*-Nitro-*o*-toluidin, Eig., Anal., Uebf. in *s*-Di-oxytoluol *ders.* 2986b.
- Nitro-*p*-oxy-*m*-toluylsäure, Entsteh. aus *p*-Oxy-*m*-toluylsäure, Eig., Salze *R. W. Palmer* 2912b.
- p*-Nitrophenetol, Entst. aus *p*-Nitrochlorbenzol durch alkohol. Kali *C. Willgerodt* 1002a.
- Nitrophenol, Uebf. in Oxychinolin durch Amidophenol, Glycerin und Schwefelsäure *Z. D. Skraup* 893a.

- o*-Nitrophenolbenzoat, Entst., Eig., Uebf. in Anhydrobenzamidophenol *Morse, Güssfeld u. H. Hübner* 370a.
- p*-Nitrophenolbenzoat, Uebf. in *p*-Amidophenolbenzoat *dies.* 370a.
- o*-Nitrophenylacetylen, Entst. aus *o*-Nitrophenylpropionsäure, Uebf. in *o*-Dinitrodiphenyldiacetylen *A. Baeyer* 51a; Uebf. in Amidoverbindung *A. Baeyer und L. Landsberg* 60a; Verh. geg. Acetessigäther *dies.* 212a; Entst., Eig. *C. L. Müller* 1456a.
- p*-Nitrophenylacetylen, Entst. aus *p*-Nitrophenylpropionsäure, Eig. *C. L. Müller* 1456a; *J. B. Drewsen* 1457a.
- p*-Nitrophenylalanin, Entst. aus Phenylalanin, Uebf. in Tyrosin *E. Erlenmeyer u. A. A. Lipp* 1545a.
- p*-Nitrophenyldibrompropionsäure, Entst. aus *p*-Nitrozimmtsäure *V. B. Drewsen* 1456a.
- p*-Nitrophenyldibrompropionsäureäther, Entst. aus *p*-Nitrozimmtsäure, Eig., Uebf. in *p*-Nitrophenylpropionsäure *C. L. Müller* 1455a; *V. B. Drewsen* 1446a.
- o*-Nitrophenylglycolsäure, Uebf. in *o*-Amidophenylglycolsäureanhydrid *A. Thate* 1453a.
- m*-Nitrophenylmethylacetoxim, Entst. aus *m*-Nitroacetophenon dehyd. Hydroxylamin, Eig., Anal., Uebf. in Methylderiv. *S. Gabriel* 3063b.
- o*-Nitro- β -phenylmilchsäureketon, Entst. aus *o*-Nitrobenzaldehyd durch Aceton, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Nitrocinnamylmethylketon *A. Baeyer* 2857b.
- o*-Nitrophenylpropionsäure, Uebf. in *o*-Nitrophenylacetylen *dies.* 51a; Uebf. in Isatogenschwefligsäure *dies.* 56a; Eig., Uebf. in *o*-Nitrophenylacetylen *C. L. Müller* 1456a; Uebf. in *p*-Nitroacetophenon, Nitrochlorstyrol *V. B. Drewsen* 1457a.
- p*-Nitrophenylpropionsäure, Entst., Eig., Uebf. in *p*-Nitrophenylacetylen *C. L. Müller* 1455a; *V. B. Drewsen* 1457a.
- p*-Nitrophenylxantogenamid, Entst. aus *p*-Nitranilin, Eig., Anal. *S. M. Losanitsch* 470a.
- Nitropyroschleimsäure, Entst. aus Dehydroschleimsäure, Eig., Äthylester *A. Klinkhard* 351a.
- p*-Nitrosalicylanilid, Entst. aus Salicylanilid, Eig. *Schack, Kriche u. H. Hübner* 367a.
- Nitrosoacetessigäther, Darst., Uebf. in Ketindicarbonsäureäther dehyd. Zinn u. Salzsäure *S. Wiegand* 1050a.
- Nitrosoacetone, Darst., Eig., Verh. gegen Wasser, Silbersalz, Benzylnitrosoacetone *F. P. Treadwell u. E. Steiger* 1059a; Entstehung aus Acetessigester *M. Ceresole* 1826a; Ueberführung in Acetoximsäure dehyd. salzsaures Hydroxylamin und Schwefelsäure *F. P. Treadwell u. B. Westerberger* 2787b.
- Nitrosoacetophenonanilid, Entst. aus Acetophenonanilid, Eig., Anal., Reduktion *R. Möhlau* 2472b.
- Nitrosoacetophenonnitranilid, Entst. aus Acetophenonanilid, Eig., Anal., Uebf. in Acetophenonnitranilid *R. Möhlau* 2474b.
- Nitrosoanthron des Nitroanthroläthyläthers, Verh., Uebf. in Nitrooxyanthrachinonäthyläther, Const. *C. Liebermann u. A. Hagen* 1795b.
- Nitrosobenzylacetone, Entst. aus benzylacetessigsäurem Baryum, Eig., Anal. *M. Ceresole* 1876b.
- Nitrosobuttersäure, Entst. aus Äthylacetessigäther, Eig., Anal., Silbersalz *S. Wiegand* 1057a.
- Nitroso-*i*-butylketone, Entst. aus *i*-Butylacetessigester dehyd. Natriumnitrit, Eig., Anal. *F. P. Treadwell u. B. Westerberger* 2788b.
- Nitrosoderivate der Fettreihe, Bereitung *J. Kissel* 1574a.
- Nitrosodiäthylnaphtylamin, Entstehung, Eig. *B. Smith* 1579a.

- Nitrosodimethylanilin, Uebf. von Tannin in Gallocyanin *A. Pabst* 2910*b*.
- Nitrosoessigäther, Entst. aus Acetessigäther *M. Prpper* 1154*a*.
- Nitrosoindoxyl, Entst. aus Äthylindoxylsäure, Eig., Anal., Verh. geg. Alkali, Silberverbindg., Äthylderiv., Uebf. in Isatin dch. Reduktion *A. Baeyer* 782*a*.
- Nitrosokörper, Const. *V. Meyer* 1047*a*.
- Nitrosomethylaceton, Entst. aus Methylacetessigsäurem Baryum *M. Ceresole* 1874*b*.
- o*-Nitrosomethylamidobenzol, Uebf. in *o*-Amidobenzaldehyd *S. Gabriel* 2005*a*.
- Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol, Entst. aus *o*-Nitrobenzaldehyd dch. Hydroxylamin; Const. *ders.* 3060*b*.
- Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol, Entst. aus Nitrosomethyl-*m*-nitro-*p*-diazobenzol Eig., Anal., Uebf. in *m*-Nitrobenzaldehyd *ders.* 838*a*; Entst., Eig., Anal., Uebf. in Methylnitrobenzaloxim, Constitution *ders.* 3060*b*.
- Nitrosomethyl-*m*-nitro-*p*-diazobenzol, Entst. aus *m*-Nitro-*p*-amido-phenyllessigsäure, Eig., Anal., Uebf. in Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol *ders.* 837*a*.
- β -Nitroso- α -naphthol, Darst. aus α -Naphthol, Uebf. in β -Nitroso- α -naphtholbenzoyläther, Benzenyl- β -amido- α -naphthol *R. Worms* 1816*b*.
- α -Nitroso- β -naphtholbenzoyläther, Entstehung aus α -Nitroso- β -naphthol, Eig., Anal., Uebf. in Benzenyl- α -amido- β -naphthol *ders.* 1817*b*.
- β -Nitroso- α -naphtholbenzoyläther, Darst., Eig., Uebf. in Benzenyl- β -amido- α -naphthol *ders.* 1816*b*.
- Nitrosopiperidin, Entst., Eig. *C. Schotten* 425*a*; Uebf. in Piperylhydrazin *L. Knorr* 859*a*.
- α -Nitrosopropionsäure, Entst. aus Brenztraubensäure durch Hydroxylamin *V. Meyer* u. *A. Janny* 1527*a*.
- Nitrosoprusside, Const. *O. Pavel* 2618*b*.
- Nitrososulfide, Entst. aus Natriumnitrit dch. Kaliumsulfid od. Natriumsulfid oder Ammoniumsulfid *ders.* 2601*b*, 2605*b*; Const. *ders.* 2611*b*.
- Nitrosotetrahydrocinchoninsäure, Entst., Eig. *H. Weidel* 732*a*.
- Nitrosothymol, Entst. aus Cymidin, aus Thymol, Ident. *O. Widmann* 170*a*.
- Nitrosoverbindungen, Const. *V. Meyer* u. *M. Ceresole* 3067*b*.
- Nitrotoluidin, Uebf. in *p*-Toluyldiamitoluolanhydrobase *Plate* u. *H. Hübner* 366*a*; flüssiges, Behandlung z. Trennung d. Isomeren *A. Bernthsen* 3016*b*.
- Nitro-*o*-toluidin, Uebf. in Nitrokresol, Amidokresol, Dioxytoluol *R. H. C. Neville* u. *A. Winther* 2977*b*.
- o*-Nitro-*p*-toluidin, Ueberf. in *o*-Nitro-*p*-oxytoluol, *o*-Amido-*p*-oxytoluol, *o*-*p*-Dioxytoluol *dies.* 2980*b*.
- m*-Nitro-*p*-toluidin, Uebf. in *m*-Nitrooxalyl-*p*-toluidid dch. Oxalsäure, Nitrooxalyltoluidsäure *O. Hinsberg* 2691*b*.
- s*-Nitrotoluidin, Entst. aus symm. Dinitrotoluol, Eig. *H. Becker* 1138*a*; Entst. aus *s*-Dinitrotoluol, Eig., Anal., Ueberf. in *s*-Dioxytoluol *R. H. C. Neville* u. *A. Winther* 2985*b*.
- m*-Nitrotoluol, Uebf. in *m*-Toluchinolin dch. *m*-Amidotoluol, Glycerin u. Schwefelsäure *Z. D. Skraup* 893*a*; Entst. von *m*-Toluchinolin durch *m*-Toluidin, Glycerin u. Schwefelsäure *Z. H. Skraup* 2255*b*.
- Nitrotropein, Entst. aus Tropin, Eig., Salze, Anal. *A. Ladenburg* 1025*a*.
- β -Nitrouramidobenzoësäure, Uebf. in δ -Azimidobenzoësäure, Azimidouramidobenzoësäure *P. Griess* 1880*b*.

- γ -Nitrouramidobenzoësäure, Ueberf. in γ -Azimidobenzoësäure, γ -Azimidouramidobenzoësäure *ders.* 1882*b*.
- δ -Nitrouramidobenzoësäure, Uebf. in β -Azimidobenzoësäure, Azimidouramidobenzoësäure *ders.* 1880*b*.
- β -Nitro-*i*-valeriansäure, Entst. aus *i*-Valeriansäure, Eig., Krystallformen (Arzruni), Uebf. in Amid-*i*-valeriansäure, Const. *J. Bredt* 2320*b*.
- Nitrovanillinsäure, Entstg. aus Eugenol *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 2256*b*.
- α -Nitro-*p*-xylol, Entst., Eig. *V. Oliveri* 1577*a*.
- β -Nitro-*p*-xylol, Entst., Eig. *ders.* 1577*a*.
- γ -Nitro-*p*-xylol, Entst., Eig. *ders.* 1577*a*.
- Nitro-*m*-xylol, Const. Uebf. in Nitro-*m*-toluylsäure, Oxy-*m*-toluylsäure *J. Remsen* u. *M. Kuhara* 951*a*.
- m*-Nitro-*m*-xylol, Uebf. in Nitroisophtalsäure *E. Wroblewsky* 1022*a*.
- o*-Nitrozimmtsäure, Ueberföhr. in *o*-Bromzimmtsäure, *o*-Bromhydrozimmtsäure *ders.* 2294*b*.
- m*-Nitrozimmtsäure, Ueberföhr. in *m*-Bromzimmtsäure, *m*-Bromhydrozimmtsäure *S. Gabriel* 2296*b*.
- p*-Nitrozimmtsäure, Ueberföhr. in *p*-Bromzimmtsäure, *p*-Hydrozimmtsäure *ders.* 2299*b*.
- o*-Nitrozimmtsäureäther, Uebf. in *o*-Amidozimmtsäureäther *P. Friedländer* u. *A. Weinberg* 1422*a*; Eig., Additionsprodukt *m. Brom C. L. Müller* 1455*a*.
- p*-Nitrozimmtsäureäther, Eig., Bromadditionsprodukt, *p*-Nitrophenylpropionsäure *derselbe* 1455*a*; *V. B. Drewsen* 1456*a*.
- Nomenklatur der näheren Derivate der Kohlensäure *A. Bernthsen* 528*a*; complicirter Azokörper *K. Heumann* 813*a*; *O. Wallach* 2812*b*.
- Nonadecan, *norm.*, Entsteh., Eig., Anal. *F. Krafft* 1704*b*.
- Nonan, *norm.*, Darst., Eig., Anal. *ders.* 1691*b*; Ueberf. in Decan *ders.* 1695*b*.
- Nonoxylamid, Uebf. in Oktylnonoxylharnstoff dch. alkalisches Brom *A. W. Hofmann* 760*a*; in Oktylamin 773*a*; Darstell. aus nonoxylsaurem Ammoniak dch. Erhitzen, Eigensch. *ders.* 984*a*.
- Nonylamin, Entsteh. aus Decoxylamid durch alkalisches Brom, Eig., Identität *ders.* 773*a*.
- Nonyldecoxylharnstoff, Entsteh. aus Decoxylamid durch alkalisches Brom, Eig., Anal. *ders.* 761*a*.
- Nonylsäure, s. a. Nonoxylsäure; *norm.*, Entst. aus Undecylensäure, Uebf. in Nonan *F. Krafft* 1691*b*.
- Normalsäure, Darst. *O. Knublauch* 1212*a*.
- Nuclein, Vorkommen in d. Schimmelpilzen und in der Hefe *A. Stutzer* 2630*b*; aus Mohn-, Erdnuss-, Rapskuchen, amerikan. Baumwollsaamen, Fleischnuttermehl u. II, Palmkuchen, Hefe, Stickstoff- u. Schwefelgehalt in Beziehung zu Phosphor *W. Klinkenberg* 2630*b*; Gehalt in leukämischem Blut, Leber, Milz, Muskeln, Eiter, Zersetzung *A. Kossel* 2923*b*.
- O.
- Oenanthol, Siedep., Spec. Gewicht, Condensation, Einwirk. von Kaliumhydroxyd *W. H. Perkin* 2802*b*; von Zinkchlorid *ders.* 2806*b*.
- Oenanthylamid, Ueberf. in Sextylönanthylharnstoff durch alkalisches Brom *A. W. Hofmann* 759*a*; in Hexylamin *ders.* 771*a*; Darst. aus Oenanthylsaurem Ammoniak durch Erhitzen *ders.* 983*a*.
- Oenogallussäure, Best. im Wein *F. Jean* 1095*a*.
- Oenolin, Titrirung des — im Wein *ders.* 89*a*.

- Oenotannin, Titrierung des — im Wein *ders.* 89a.
- Oktadekan, *norm.*, Entst., Eig., Anal. *F. Krafft* 1703b.
- Okten, Isolierung aus den Destillationsprodukten des Colophoniums *A. Renard* 2258b.
- Oktohydrophenanthrolin, Entst. aus Phenanthrolin neb. Tetrahydrophenanthrolin *Z. H. Skraup* und *G. Vortmann* 2380b.
- Oktoxylamid, Uebf. in Heptylokt-oxyharnstoff *deh.* alkalisches Brom *A. W. Hofmann* 760a; Darstellung aus oktoxylsaurem Ammoniak *deh.* Erhitzen, Eig. *ders.* 983a.
- Oktylamin, Entst. aus Nonoxylamid *deh.* alkalisches Brom, Eig., Anal. *ders.* 773a.
- Oktylnonoxylharnstoff, Entsteh. aus Nonoxylamid durch alkalisches Brom, Eig., Anal. *ders.* 760a.
- Okto-*m*-oxybenzoid, Entsteh. aus *m*-Oxybenzoesäure, Eig., *H. Schiff* 2588b.
- Oktoxylsäure, Benennungsweise für Caprylsäure *A. W. Hofmann* 759a.
- Oktylsenöl, Siedepunkt *H. Jahn* 1293a; 1340a.
- Olive, Wachs und butterartige Substanz vom Epicarpium der — Frucht *E. Mingioli* 381a.
- Olivensöl, Erkennung v. Baumwollöl *M. Zecchini* 1220a.
- Omphalocarpum Procera, Früchte, Anal. *W. A. H. Naylor* 377a.
- Opiansäure, Ueberf. in Nitroopian-säure, Chloropian-säure, Dichloropian-säure u. Chloranil, Meconin *O. Prinz* 81a; Const., Schmp., Salze, Uebf. in Methylhemipinsäure *R. Wegscheider* 2256b.
- Orcacetein, Entst. aus Orcin durch Eisessig u. Chlorzink, Eig. *F. Rasinski* 2908b.
- Orcacetophenon, Entst. aus Orcin *deh.* Eisessig u. Phosphoroxchlorid *ders.* 2908b.
- Orcendiazotoluidin, Entsteh. aus Orcin, *o*-Toluidin und Kaliumnitrit, Eig. *S. Seichilone* 2236b.
- Orcin, Ueberf. in Orcinaurin durch Ameisensäure u. Chlorzink *M. Nencki* 1579a; Uebf. in Orcendiazotoluidin *S. Seichilone* 2236b; Uebf. in Tetraoxydiphenylmethan, Phloroglucin, Brenzcatechin *deh.* Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 2622b; Uebf. in Orcacetein *deh.* Eisessig u. Chlorzink, in Orcacetophenon *deh.* Phosphoroxchlorid *F. Rasinski* 2908b; Verhalten gegen Acetessigäther und Schwefelsäure *M. Wittenberg* 2909b; Einw. auf Amidodimethylanilin und Kaliumbiechromat (Blauer Farbstoff) *A. Pabst* 2910b; Entst. aus *s*-Amidoxytoluol, Eigensch., Schmp., Anal. *R. H. C. Nevile* und *A. Winther* 2987b; Entst. aus *s*-Bromtoluolsulfosäure *dies.* 2990b; oder aus *s*-Bromtoluidin *dies.* 2991b; oder aus *m*-Dibromtoluol *dies.* 2992b; oder aus *o*- resp. *p*-Amidotoluoldi-*m*-sulfosäure *dies.* 2992b.
- a-i*-Orcin, Identität mit Dioxytoluol (1,2,4) *dies.* 2982b.
- γ*-Orcin, Entst. aus Toluylendiamin, Identität m. Cresorcin (Knecht) *O. Wallach* 2835b.
- Orcinaurin, Entst. aus Orcin *deh.* Ameisensäure und Chlorzink, Eig., Acetylderiv. *M. Nencki* 1579a.
- Organe, menschliche, bei Leukämie (perniciöser Anämie), quant. chem. Zus. *J. Graanboom* 2887b.
- Organische Körper, Chem. Const. in Beziehung zu physikalisch. Eigenschaften *J. W. Brühl* 915a.
- Organische Substanz in Trinkwasser, Best. *deh.* ammoniakalische Silberlösung *H. Leffmann* 957a.
- Organismen, Reduktion v. Sulfaten *A. Etard* u. *L. Olivier* 3091b.
- Organismus, Bildung von freiem Stickstoff im — der Thiere *H. Leo* 381a; *E. Pflüger* 382a; Verhalten

- v. Kohlenoxyd *E. Kreis* 382a; (der Pferde), Vorhalten gegen Phenol *J. Munk, König, Ludwig, Straube* 384a; Wirk. v. Kartoffelzucker v. *Mehring* 955a; Verh. gegen Chloralhydrat, Butylchloralhydrat *ders.* 1019a; Verh. von Tyrosin *H. Blendermann* 1205a; Fettansatz *A. Lebedeff* 1205a; Reduktionsprocesse *E. Külz* 1538a; Stoffwechsel bei Fieber *N. Zuntz* 1586a; *D. Finkler* 1586a; Wirkung des jodsauren u. bromsauren Chinins *C. Cameron* 1587a; Verhalten des Elastins bei Pepsinverdauung *J. Horbaczewski* 1769b; Gehalt an Xanthin u. Hypoxanthin in versch. Organen *A. Kossel* 1770b; Wirkung des Collidins *Marcus u. O. de Coninck* 1770b; zeitlicher Ablauf der Zersetzung *L. Feder* 2260b; giftige Wirkung des Hydroxylamins *G. Bertoni* 2272b; Veränderung des Kochsalzes dch. Kohlensäure *H. Schulz* 2385b; Verhalten gegen Injektion von Hämoglobulinlösung *G. Stadelmann* 2387b; Bildungsstätte des Harnstoffs (Leber) *W. v. Schröder* 2388b; Vertheilung u. Ausscheidung des Blei *V. Lehmann* 2627b; Oxydationsvorgänge *M. Nencki u. N. Sieber* 2748b; Verh. v. Tyrosin u. der aromatischen Oxyssäuren *C. Schotten* 2920b.
- Orseille, Extrakt, Nachweis der Verfälschung m. Anilinroth u. —violett *G. Hepp* 88a; Best. im Wein *B. Haas* 397a.
- Osmium, Verh. geg. Zink bei Erhitzen *H. Saint-Claire Deville u. H. Debray* 1752b.
- Oxäthylaldehydin, Entst. aus Aldehydin dch. Aethylenchlorhydrin, Eig., Platinsalz, Hydrat *A. Wurtz* 2376b.
- Oxäthylechinolinechlorid, Entst. aus Chinolin dch. Aethylenchlorhydrin, Eig., Salze *ders.* 2377b.
- Oxäthyl- α -collidin, Platin-, Goldsalz, Entst. aus α -Collidin dch. Aethylenchlorhydrin *ders.* 2376b.
- Oxalmethylin, Identität m. Methylglyoxalin, Const. *O. Wallach* 647a.
- Oxalsäure, Zers. *Lorin* 249a; Verh. geg. Königswasser, qualit. Nachweis *A. Longi* 391a; Zers., Einfluss der Glycerinmengen *Lorin* 928a; synthetische Darst. aus Ameisensäuren Salzen *V. Merz u. W. Weith* 1507a; Darst. reiner wasserhaltigen und wasserfreien *J. L. Péter* 1444a.
- Oxalsäurephenyläther, Entst. aus Phenol dch. Oxalsäure u. Chlorzink *M. Nencki* 1579a.
- Oxalylanthranilsäure, Entst. aus Carbostryl, Eig., Anal., Uebf. in Anthranilsäure *P. Friedländer u. H. Ostermaier* 332a.
- m-p*-Oxalyldiamotoluol, Entst. aus *m*-Nitrooxalyl-*p*-toluidid dch. Reduktion, Eig., Salze, Uebf. in Halb-anhydro- und Anhydrooxalyldiamidotoluol *O. Hinsberg* 2691b.
- Oxalylpiperidin, Entst., Eig., Anal. *C. Schotten* 426a.
- Oximidonaphthol, Uebf. in β -Naphthochinondianilid, Constitution *T. Zincke* 481a.
- Oxktenol, Entst. aus *i*-Dibutylon, Eig., Uebf. in Oktylsäure *A. Butlerow* 1575a.
- Oxyacanthin, Alkaloid aus *Berberis Aquifolium repens* *H. Parsons* 2745b.
- Oxyanthrachinonäther, Entst. aus Anthroläther, Eig., Anal., Uebf. in Oxyanthrachinon dch. Schwefelsäure *C. Liebermann u. A. Hagen* 1798b.
- Oxyanthroläther (Flavoläther), Verhalten geg. Salpetersäure *C. Liebermann u. A. Hagen* 1800b.
- Oxyazobenzol, Nebenprodukt, Verh. geg. Brom u. Reduktion *S. Scichilone* 1196a.
- p*-Oxyazobenzol-*p*-sulfosäure, Entst. aus *p*-Diazobenzol-*p*-sulfosäure *P. Griess* 2186b.
- Oxyazobenzoldisulfosäure, Entsteh. aus Azoxybenzol, Eig., Salze *H. Limpricht* 1295a.

- Oxyazobenzolsulfosäure, Entst. aus Azoxybenzol, Eig., Salze, Chlorid, Amid, Const. *ders.* 1295a; Uebf. in *p*-Azophenol durch Kalischmelze *R. Bohn u. K. Heumann* 3037b.
- Oxyazobenzoltetrasulfosäure, Entst. aus Azoxybenzol, Eig., Salze *H. Limpricht* 1299a.
- Oxyazobenzoltrisulfosäure, Entst. aus Azoxybenzol, Eig., Salze, Chlorid, Amid, Ueberf. in Sulfanilsäure, Amidophenoldisulfosäure *ders.* 1295a.
- o*-Oxybenzaldehyd, s. a. Salicylaldehyd.
- m*-Oxybenzaldehyd, Darstell. aus Benzaldehyd, Eig. *F. Tiemann u. R. Ludwig* 2044b; Acetverb. *dies.* 2047b; Essigsäureacetverbind. *dies.* 2047b; Methyläther *dies.* 2048b; Uebf. in Metacumarsäure *dies.* 2048b; Uebf. in α -, β -, γ -Nitro-*m*-oxybenzaldehyd *dies.* 2052b.
- p*-Oxybenzaldehyd, Ueberführ. in *p*-Oxylophin dch. Benzil *F. R. Japp u. H. H. Robinson* 1269a; Nebenprodukt bei Darst. aus Phenol durch Chloroform und Kali *F. Tiemann* 2635b.
- Oxybenzoësäure, Kalksalz, Verh. bei Erhitzen *G. Goldschmidt u. J. Herzig* 1031a.
- m*-Oxybenzoësäure, innere Aetherificirung, und Aetherificirung mit *i*-Butylalkohol und mit Essigsäure *N. Menshutkin* 165a; Uebf. in Dimoxybenzoid u. Okto-*m*-oxybenzoid *H. Schiff* 2588b.
- p*-Oxybenzoësäure, Uebf. in zwei Anhydride *A. Klepl* 2370b; Uebf. in Tetra-*p*-oxybenzoid *H. Schiff* 2588b.
- Oxy-*i*-buttersäure, Entsteh. aus Mesityloxyd durch Kaliumpermanganat *A. Pinner* 581a; Entst. aus Bromoxy-*i*-buttersäure, Eig. *C. Kolbe* 2246b; Entst. aus Acetonchloroform *C. Willgerodt* 2305b.
- γ -Oxybuttersäure, Entstehg. aus symm. Propylenglycol *J. Frühling* 2621b; Eig., Kaliumsalz, Lacton *ders.* 2622b.
- Oxycarbostryl, Uebf. in Chlorchinolin dch. Phosphorpentachlorid *P. Friedländer u. H. Ostermaier* 333a.
- β -Oxycarbostryl, s. a. α -, β -Dioxychinolin.
- γ -Oxycarbostryl, Entstehung aus *o*-Amidophenylpropionsäure durch Schwefelsäure, Eig., Anal., Const. *A. Baeyer u. F. Bloem* 2151b.
- Oxychinolin, Darstell. *W. La Coste* 563a; Entst. aus Nitrophenol durch Amidophenol, Glycerin u. Schwefelsäure, Eig. *Z. D. Skraup* 893a; (zweites, *K. Bedall u. O. Fischer*), s. a. *p*-Oxychinolin.
- α -Oxychinolin, Const. *dies.* 683a; Identität mit *o*-Oxychinolin *Z. D. Skraup* 894a; Ausbeute *O. Fischer* 1981b.
- o*-Oxychinolin, Entst. aus *o*-Amidophenol dch. *o*-Nitrophenol, Glycerin u. Schwefelsäure, Eig., Salze, Acetylverb., Uebf. in Dibromoxychinolin, Identität *Z. H. Skraup* 2372b.
- m*-Oxychinolin, Entst. aus *m*-Chinolin-sulfosäure, Eig., Salze, Methyläther *O. Fischer* 1979b; Entst. aus *m*-Nitrophenol, *m*-Amidophenol, Glycerin, Schwefelsäure, Eig., Salze, Nitro-, Hydrooxy-, Benzoylderiv., Bromverb. *Z. H. Skraup* 2375b.
- p*-Oxychinolin, Entst. aus *p*-Nitrophenol, *p*-Amidophenol, Glycerin, Schwefelsäure, Eig., Salze, Uebf. in Nitro-, Brom-, Acetylderiv. *ders.* 2374b.
- α -Oxychinophenol, s. a. Dioxychinolin.
- Oxycrotonlacton *W. Roser* 1323a.
- Oxydation dch. Ozon *Mailfert* 1434a; physiologische Untersuchungen *M. Nencki u. N. Sieber* 2747b; in den Geweben der Leukämischen *dies.* 2749b.

- β -Oxydinaphtylen, s. a. Dinaphtylenoxyd.
- α -Oxyglutarsäure, Vork. in der Melasse *E. O. v. Lippmann* 1156 a.
- Oxyhämoglobin vom Schwein, Verh. geg. Chinolin, Ueberf. in Methämoglobin *J. Otto* 2922 b.
- α -Oxyisophtalaldehyd, Entst. aus Salicylaldehyd od. p -Oxybenzaldehyd deh. Chloroform, Eig., Salze, Anal. *H. Vossinckel* 2022 b.
- β -Oxyisophtalaldehyd, Entst. aus Salicylaldehyd deh. Chloroform, Eig., Salze, Anal. *ders.* 2023 b.
- γ -Oxyisophtalsäure, Entst. aus γ -Amidoisophtalsäure, Eig., Identität *B. Beyer* 2369 b.
- γ -Oxylactone, *W. Roser* 1323 a.
- p -Oxylophin, Entst. aus p -Oxybenzaldehyd deh. Benzil, Eig., Acetyl-deriv., Uebf. in Lophin *F. R. Japp* u. *H. H. Robinson* 1269 a.
- Oxymethylen, Darst. *J. Kablukow* 1448 a; *B. Tollens* 1629 b.
- Oxynaphtochinon, Uebf. in β -Naphtochinondianilid *T. Zincke* 481 a; Entst. *C. Liebermann* u. *P. Jacobson* 527 a; Entst. aus β -Naphtochinon- p -toluidid deh. Eisessig, Uebf. in α -Naphtochinon- p -toluidid deh. p -Toluidin, α -Naphtochinon- o -toluidid deh. o -Toluidin *L. Elsbach* 688 a; Entst. aus β -Naphtochinonäthylanilid *ders.* 691 a.
- Oxynaphtoësäure, isomer, Entst. aus β -Naphtolaldehyd deh. Kali, Eig., Anal., Uebf. in β -Naphtol deh. Erhitzen, Salze *G. Kauffmann* 806 a.
- Oxypropylmalonlactonsäure, Entst. aus Allylmalonsäure durch Bromwasserstoff, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Valerolacton *E. Hjelt* 621 a.
- Oxypropyltoluidin, Entst. aus p -Toluidin deh. Propylenoxyd, Eig., Anal. *R. F. Morley* 179 a.
- Oxypurpurogallin, Entst., Eig. *P. de Clermont* u. *P. Chautard* 1458 a.
- Oxysäuren, Isolirung aus Harn *E. Baumann* 1207 a; aromatische, Verh. im Organismus *C. Schotten* 2920 b.
- p -Oxystyrol, Entst. aus p -cumar-saurem Baryt *A. Bernthsen* u. *F. Bender* 1983 b.
- Oxytetrolsäure, Entst., Eig., Anal. *C. Duisberg* 1384 a.
- Oxytetrolsäureäthyläther, Entst. aus Bromacetessigäther, Eig., Anal., Uebf. in Oxytetrolsäure *ders.* 1384 a; *cf. L. Rügheimer* 1629 b.
- Oxy- m -toluylsäure, Entst. aus Nitro- m -xylol, Eig. *J. Remsen* u. *M. Kuhara* 951 a.
- p -Oxy- m -toluylsäure, Uebf. in Nitrosäure *R. W. Mahon* 2912 b.
- Ozon, zur thermochemisch. Kenntniss *E. Mulder* u. *H. G. L. van der Meulen* 511 a; Einw. auf Manganoxydul *Maquenne* 1076 a; Bild. u. Zers. deh. elektrischen Strom *P. Hautefeuille* u. *J. Chappuis* 1076 a; Einw. auf anorganische Salze *A. Mailfert* 1185 a; Einw. auf Kohlenwasserstoffe *L. Maquenne* 1187 a; Verflüssigung *P. Hautefeuille* u. *J. Chappuis* 1434 a; Oxydationen *Mailfert* 1434 a; s. a. *J. Remsen* 1755 b; Bildung deh. Kalilaug u. Kupfer *S. Kappel* 2359 b.

P.

- Palladium, Darst. *T. Wilm* 241 a; Anwendbarkeit zur Absorption von Wasserstoff *A. Tschirikoff* 742 a; Verhalten gegen Zink bei Erhitzen *H. Saint-Claire Deville* u. *H. Debray* 1752 b; Verhalten gegen Kohlenoxyd oder Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser *M. Traube* 2854 b.
- Palmitonitril, Entst., Eig., Anal. *F. Kraft* u. *B. Stauffer* 1730 b.
- Palmkuchen, Nuclein *W. Klinkenberg* 2630 b.
- Palmöl, Best. von neutralem Fett, Palmitinsäure und Oelsäure *F. Sear* 395 a.

- Pankreaspeptone, Eig. *J. Béchamp* 1346a.
- Pankreasverdauung, Entst. pto-
mainartiger Substanzen durch Albu-
minkörper *A. Béchamp* 1584a.
- Papier, saure Reaktion *Feichtinger*
2932b.
- Pappel (Parenchym), Geh. an Vascu-
lose, Cellulose und Paracellulose
E. Frey u. *Urbain* 86a.
- Paraffin, krystallisirtes, Vorkommen
in Basaltlava v. *Paternó O. Silvestri*
926a.
- Paralbumin, Erkennung *O. Ham-
marsten* 1209a.
- Paramidoacetessigester, Entsteh.
aus Acetessigäther durch wässriges
Ammoniak, Eig., Anal. *C. Duisberg*
1386a.
- Paraoxaläthylin, Entst. aus Gly-
oxal deh. Propylaldehyd und Am-
moniak *B. Radziszewski* 2708b.
- Paraoxalmothylin, Entst. aus Gly-
oxal deh. Acetaldehyd u. Ammoniak
ders. 2706b.
- Patentherichte, *R. Biedermann* 90a.
264a. 544a. 743a. 967a. 1095a.
1221a. 1350a. 1467a. 1594a. 1776b.
2277b. 2636b. 2761b. 2945b. 3101b.
- Pathologie des Stoffwechsels in Bez.
auf Respirationsstörungen *F. Penzoldt*
u. *R. Fleischer* 1344a.
- Pathologische Basen *F. Selme*
538a.
- Patina, Bildung *R. Weber* 2359b.
- Pentabromacetessigäther, Entst.
aus Acetessigäther, Eigensch., Anal.
C. Duisberg 1381a.
- Pentachloranilin, Entst. aus s-Di-
chloranilin, Eig., Ueberf. in Penta-
chlorphenolchlor *C. Langer* 1330a,
1331a.
- Pentachlornaphtalin, Oxydation
A. Claus u. *L. Spruck* 1401a.
- Pentachlorphenolchlor, Entsteh.
aus Pentachloranilin durch Chlor
C. Langer 1331a.
- Pentadecan, norm., Entsteh., Eig.,
Anal. *F. Kraft* 1701b.
- Pentathionsäure, Zersetz. *W. Smith*
u. *T. Takamatsu* 1440a; Kaliumsalz,
Einw. v. Kaliumamalgam, Schwefel-
wasserstoff, Kuli *J. Lewes* 2222b;
Nichtexistenz *W. Spring* 2618b.
- Pepsin, Verh. geg. Fibrin u. Casein
O. Schmiedeberg 255a; Bedingungen
der Wirkung *A. Mayer* 955a; lösliche
und unlösliche Modification *A. Bé-
champ* 1583a; *A. Gautier* 1583a;
Verdauung, Entst. v. Hemielastin u.
Elastinpepton *J. Horbaczewski* 1769b.
- Pepton, Zur Kenntniss *C. H. Pekel-
haring* 531a; Pankreas—, Eigensch.
J. Béchamp 1346a; Gehalt in der
Leber bei acuter, gelber Apotrophie
E. Salkowski 1348a; Beziehung zu
ungeformten Fermenten *O. Loew*
1583a; Einfluss auf die diastatische
Wirkung d. Speichels *R. H. Chitten-
den* u. *J. S. Ely* 2263b; Sauerstoff-
aufnahme *M. Nencki* und *N. Sieber*
2747b; Uebf. in Zucker durch die
Leber *J. Seegen* 2750b; Verh. und
Best. in der Milch *Schmidt-Mühlheim*
2751b.
- Perchloräthylen, Bildungswärme
J. Thomsen 3000b.
- Perchlorpyrocoll, Entsteh., Eig.,
Uebf. in α -Trichlorcarboxypyrrolsäure
L. Ciamician und *L. Danesi* 1082a.
- Persio, Best. im Wein *B. Haas* 397a.
- Persulfocycansäure, Uebf. in Sulfo-
cyankalium durch Cyankalium *A.
Steiner* 1603b.
- Perubalsam, Unters. auf Verfälsch.
R. Emmerich 2393b.
- Petroleum, kaukasisches, Analyse
W. Markownikoff und *W. Ogloblin*
733a; Verwendbark. zu Absorption
v. Kohlenwasserstoffen in Ozokerit-
bergwerken *H. Hassenpflug* 2274b;
Bestimm. des Entflammungspunktes
J. T. Stoddard 2555b; in der Praxis
zulässiger Entflammungspunkt, Me-
thode d. Best. *L. Liebermann* 2758b.

- Pfahlbaunephrito, Anal. *K. Seubert* u. *G. Link* 219a.
- Pfeffermünzcamphor, s. Menthol.
- Pflanzen, Analysen *Sacc* 1462a; Erzeugung v. Zucker *A. Perrey* 1847a.
- Pflanzenextrakt, Best. des Stickstoffs *E. Schulze* 538a.
- Pflanzenfett, Anal. *F. Reinitzer* 1464a.
- Pflanzenfresser, Stoffverbrauch bei hungerndem Zustande *M. Rubner* 257a.
- Pflanzenkörper, Entst. von Farbstoff *J. Reinke* 1203a.
- Pflanzenskelett, Gehalt an Pectose, Cellulose, Paracellulose, Metacellulose, Vasculose, Cutose *E. Fremy* u. *Urbain* 85a.
- Pflanzenzellen, Ausscheidung von Sauerstoff *T. W. Engelmann* 2754b.
- Phenacetein, Entst. aus Phenol dch. Essigsäureanhydrid und Chlorzink, Eig. *F. Rasinsky* 2907b.
- Phenanthrenchinon, Uebf. in Anhydrosalicyldiamidophenanthren dch. Salicylaldehyd u. Ammoniak *F. Japp* u. *F. Streiffeld* 1452a; Einw. von Ammoniak *dies.* 2368b.
- Phenanthrolin, Entst. aus *m*-Diamidobenzol dch. Nitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure, Eig., Verh. geg. Brom, Uebf. in Dipyridylcarbon-säure *Z. D. Skraup* 895a; Entst. aus *m*-Diamidobenzol, *m*-Dinitrobenzol, Glycerin, Schwefelsäure, Eig., Salze, Jodmethylat, Hydroverb., Uebf. in Phenanthrolinsäure *Z. H. Skraup* u. *G. Vortmann* 2878b.
- Phenanthrolinsäure, Entst. aus Phenanthrolin durch Permanganat, Eig., Salze, Uebf. in Dipyridylcarbon-säure *dies.* 2380b.
- Phenol, Verh. zu Eisenchlorid *A. Sarauw* 46a; Elektrolyse *A. Bartoli* und *Papasogli* 250a; Verhalten im Organismus der Pferde *J. Munk, König, Ludwig* u. *Straube* 384a; Verh. geg. Bernsteinsäure *G. Damm* u. *L. Schreiner* 555a; Isolirung aus Harn *E. Baumann* 1207a; Uebf. in Aurin dch. Ameisensäure u. Chlorzink *M. Nencki* 1578a; Verb. mit schwefliger Säure *A. Hölzer* 2249b; Verb. m. Kohlensäure *E. Klepl* 2250b; volumetr. Best. m. Kaliumhypobromit *T. Chandelon* 2395b; Einw. v. Alkalihypochloriten *ders.* 2395b; Uebf. in dreibasischen Phenylameisensäure-äther dch. Chloroform und Kali *F. Tiemann* 2686b; Uebf. in Phenacetein durch Essigsäureanhydrid und Chlorzink; in Phenylbenzoat durch Benzoësäure u. Phosphoroxchlorid *F. Rasinsky* 2907b; Nachweis organischer Säuren *W. Bachmeyer* 2934b.
- Phenol-azo-acet-*m*-amidobenzol, Entst. aus Diazoacetylulendiamin durch Phenol, Eig., Anal., Ueberf. in Phenol-azo-amidobenzol *O. Wallach* u. *E. Schulze* 3021b.
- Phenol-*o*-azo-*p*-acetylulidin, Entst. aus Diazoacetylulid, Eig., Anal. *O. Wallach* 2827b.
- Phenol-azo-*m*-amidobenzol, Entst. aus Phenol-azo-acet-*m*-amidobenzol, Eig., Anal., Uebf. in Benzol-disazo-phenol *O. Wallach* u. *E. Schulze* 3021b.
- Phenol-*o*-azo-*p*-amidotoluol, Entst. aus Diazoacetylulid dch. Phenolkalium, Eig., Anal., Uebf. in Toluol-disazo-phenol *O. Wallach* 2827b.
- Phenolbromphenyläther, Entst. aus schwefels. Diazophenol *C. Bühmer* 84a.
- Phenolphthalein, Entst. aus Salicylsäure dch. Phtalsäureanhydrid und Chlorzink *G. Auerbach* 2918b.
- Phenolphthaleinanhydrid, Entst. aus Phenol dch. Phtalsäureanhydrid u. Schwefelsäure, Eig., Uebf. in Dibromphthaleinanhydrid, Phenolphthaleinanhydrid *A. Baeyer* 2251b.
- Phenylacetropoïn, Entst. aus phenylessigs. Tropin, Salze, Anal. *A. Ladenburg* 1026a.

- Phenylacetylen, Uebf. in Diphenyl-
diacetylen dch. Ferrieyankalium *A.*
Baeyer u. L. Landsberg 57a.
- Phenylacetylenisatogen, Entst.
aus *o*-Nitrodiphenyldiacetylen *dies.*
59a.
- Phenylalanin, Entst. aus Phenyl-
äthylaldehyd, Eig., Salze *E. Erlan-*
meyer u. A. Lipp 1006a; Uebf. in
p-Nitrophenylalanin, *p*-Hydroxy-
phenylmilchsäure, Tyrosin *dieselben*
1544a.
- Phenylamidodiphenylmethan,
Entst. aus Diphenylamin dch. Ben-
zylchlorid u. Chlorzink *R. Meldola*
1580a.
- Phenylanilidoacetamid, Entst. aus
d. Nitril, Eig., Anal., Uebf. in Phe-
nylanilidoessigsäure *F. Tiemann u.*
K. Piest 2030b.
- Phenylanilidoacetonitril, Entst.
aus Benzaldehydcyanhydrin durch
Anilin, Uebf. in Phenylanilidoessig-
säureamid, Phenylessigsäure, Phenyl-
α-dibromanilidoessigsäurenitril *dies.*
2028b; Verh. geg. Schwefelwasser-
stoff, Uebf. in Benzenyl-*o*-amido-
phenylmercaptan *dies.* *2033b.*
- Phenylanilidoessigsäure, Entst.
aus d. Amid, Eig., Anal., Uebf. in
Benzylphenylamin *dies.* *2030b.*
- Phenylarsenchlorür, Uebf. in Phe-
nylarsensulfid dch. Schwefelwasser-
stoff *C. Schulte 1956b.*
- Phenylarsenoxyd, Uebf. in Phenyl-
arsensulfid dch. Schwefelwasserstoff
ders. *1956b.*
- Phenylarsensesquisulfid, Entst.
aus Phenylarsinsäure dch. Schwefel-
wasserstoff *ders.* *1957b.*
- Phenylarsinsäure, Uebf. in Phe-
nylarsensesquisulfid, Eig., Anal., Uebf.
in Dinatriumphenylsulfarseniat *C.*
Schulte 1957b.
- Phenylbenz kreatin, Entsteh. aus
Cyanamidobenzoësäure dch. Anilin,
Eig., Anal. *J. Traube 2119b.*
- Phenylbenzoat, Entst. aus Phenol
dch. Benzoësäure u. Phosphorox-
chlorid *F. Rasinski 2908b.*
- Phenylborchlorid, Darst. aus Queck-
silberdiphenyl u. Borchlorid, Uebf.
in Phenylborsäure, Phenylborsäure-
äthyläther *A. Michaelis u. P. Becker*
180a.
- Phenylboroxyd, Entst. aus Phenyl-
borsäure, Eig., Anal. *dies.* *184a.*
- Phenylborsäure, Darst. aus Phe-
nylborchlorid, Eig., Anal., Salze,
physiologische und therapeutische
Wirkung, Uebf. in Phenylboroxyd
dies. *181a.*
- Phenylborsäureäthyläther, Ent-
steh. aus Phenylborchlorid dch. Al-
kohol, Eig., Verh. geg. Chlor *dies.*
184a.
- Phenylbromäthyl, isomer, Entst.
aus Styrol dch. Bromwasserstoff *A.*
Bernthsen u. F. Bender 1983b.
- Phenylbromessigsäure, Uebf. in
Stilbendicarbonsäureanhydrid und
Diphenylfumar säure durch Natrium
L. Rügheimer 1626b.
- Phenylbutylglycol, Entst. aus Ben-
zoylpropionaldehyd durch Natrium-
amalgam, Eig., Acetat *E. Burcker*
731a.
- Phenylbutyrolacton, Entst. aus
Benzoylpropionsäure dch. Natrium-
amalgam, Identität, Verh. gegen
Schwefelsäure *v. Pechmann 890a.*
- Phenylcarbaminthiosäureäthy-
lenäther, Entst. aus Phenylimido-
phenylthiocarbaminäthylenäther dch.
verd. Schwefelsäure, Eig., Anal. *W.*
Will 344a; Entst. aus Phenylthio-
carbaminsäureäthylenäther dch. Oxy-
dation *ders.* *345a.*
- Phenylcarbaminthiosäureäther
(Methyl- und Äthyläther) Entst.
aus Phenylimidophenylthiocarbamin-
säureäther dch. verd. Schwefelsäure,
Eig., Anal. *ders.* *339a.*
- Phenylcarbostyryl, Entsteh. aus
Chlorchinolin durch Phenolnatrium,

- Eig., Anal. *P. Friedländer u. H. Ostermaier* 336a.
- Phenylechinolin, Entst. aus *p*-Amidodiphenyl, Nitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure, Eig., Anal. *W. La Coste* 562a.
- Phenyl- α -chlorpropionsäure, Entst. aus Benzaldehyd dehyd. chlor-essigs. Natrium u. Essigsäureanhydrid *J. Plöchl* 1945b.
- Phenylecyanamid, Uebf. in Phenylthiohydantoin dehyd. Thioglycolsäure *R. Andreasch* 325a; Uebf. in Phenylthiohydantoin durch Thioglycolsäure *ders.* 381a.
- Phenyleystin, Drehungsvermögen *E. Baumann* 1732b.
- Phenyl- α -dibromanilidoacetonitril, Entst. aus Phenylanilidoessigsäurenitril, Eig., Anal. *F. Tie-
mann u. K. Piest* 2032b.
- Phenyldithiocarbaminsäure-äthylenäther, Entst. aus Phenylimido phenylthiocarbaminsäureäthylenäther durch Schwefelkohlenstoff, Eig., Anal., Uebf. in Phenylcarbaminthiosäureäthylenäther (Jodmethyladditionsprodukt) *W. Will* 345a.
- Phenyldithiocarbaminsäuremethyläther, Entst. aus Phenylimidophenylthiocarbaminsäureäther, Eig., Anal. *ders.* 342a.
- Phenyldithiurethan, Entst. aus Phenylimidophenylcarbaminiäthyl durch Schwefelkohlenstoff, Eig. *A. Bernthsen u. G. Friese* 570a.
- Phenyldithiurethan, Entst. aus Thiocarbanilid, Jodäthyl u. Schwefelkohlenstoff, Eig., Schmp., Identität *W. Will* 1305a.
- Phenylendiamin, Verh. geg. Epichlorhydrin *J. v. Hoermann* 1543a; s. a. Diamidobenzol.
- o*-Phenylendiamin, Uebf. in Anhydrotoluyldiamidobenzol dehyd. *p*-Toluychlorid *Hanemann u. H. Hübner* 365a; Uebf. in *o*-Phenylenthioharnstoff dehyd. Rhodanammonium *E. Lell-*
mann 2146b; Einw. von *p*-Diazobenzolsulfosäure, Entstehung von Azimidobenzol, Sulfanilsäure *P. Griess* 2195b.
- m*-Phenylendiamin, Uebf. in *m*-Phenylendiglycocoläthyläther dehyd. Chlor-essigsäureäther *J. Zimmermann* 518a; Uebf. in Phenanthrolin *Z. D. Skraup* 895a; Uebf. in Dinitrophenylphenylendiamin durch α -Dinitrochlorbenzol *H. Leymann* 1237a; Uebf. in *m*-Diamidobenzol-*p*-azo-*p*-benzolsulfosäure durch Diazobenzolsulfosäure *P. Griess* 2196b; Uebf. in Acet-*m*-phenylendiamin, Phenol-azo-amidobenzol, Benzol-disazo-phenol *O. Wallach u. E. Schulze* 3020b.
- p*-Phenylendiamin, Einw. von Diazobenzolsulfosäure *P. Griess* 2195b.
- m*-Phenylendiamindirhodanat, Uebf. in *m*-Phenylendithioharnstoff *E. Lellmann* 2840b.
- p*-Phenylendiamindirhodanat, Uebf. in *p*-Phenylendiamindithioharnstoff *ders.* 2840b.
- m*-Phenylendiglycocoläthyläther, Entst. aus *m*-Phenylendiamin dehyd. Chlor-essigsäureäther, Eig., Anal. *J. Zimmermann* 518a.
- m*-Phenylendithioharnstoff, Entsteh. aus *m*-Phenylendiamindirhodanat, Eigensch., Anal. *E. Lellmann* 2840b.
- p*-Phenylendithioharnstoff, Entsteh. aus *p*-Phenylendiamindirhodanat, Eig., Anal. *ders.* 2840b.
- o*-Phenylenthioharnstoff, Entst. aus *o*-Phenylendiamin dehyd. Rhodanammonium *ders.* 2146b; Eig. *ders.* 2839b.
- Phenyllessigsäurechlorid, Uebf. in Äthyldeoxybenzoin durch Äthylbenzol u. Aluminiumchlorid, Dimethyldesoxybenzoin *C. Söllcher* 1680b.
- Phenylglycolylpiperpropylalkol, Entst. aus Piperpropylalkin durch Mandelsäure, Goldsalz, Anal. *A. Ladenburg* 1143a.

- Phenylhydrazin, Uebf. in Phenylhydrazinthioharnstoff, Phenylthiosemicarbazid *E. Fischer* 2252 *b*; Entstehung aus *p*-Hydrazinbenzoesäure durch Erhitzen *ders.* 2254 *b*.
- Phenylhydrazinthioharnstoff, Uebf. in Diphenylthiocarbazon, Phenylthiosemicarbazid, Diphenylthiocarbodiazon *ders.* 2252 *b*.
- Phenylimidoäthylphenylcarbaminthiäthyl, Entst. aus Phenylimidophenylcarbaminthiäthyl durch Jodäthyl, Eig., Platinsalz, Analyse, Ueberf. in Aethylphenyldithiurethan *A. Bernthsen u. G. Fricke* 566 *a*.
- Phenylimidobenzylphenylcarbaminthiäthyl, Entst. aus Phenylimidophenylcarbaminthiäthyl durch Benzylchlorid, Chlorhydrat *dieselben* 570 *a*.
- Phenylimidophenylcarbaminthiäthyl, Uebf. in Phenylimidoäthylphenylcarbaminthiäthyl, Aethylphenyldithiurethan, Phenylimidobenzylphenylcarbaminthiäthyl, Phenyl-dithiurethan *dies.* 566 *a*.
- Phenylimidophenylthiocarbaminäthylenäther, Entsteh. aus Thiocarbamilid dch. Aethylenbromid, Salze, Anal., Uebf. in Phenylcarbaminthiosäureäthylenäther, Phenyl-dithiocarbaminsäureäthylenäther *W. Will* 343 *a*.
- Phenylimidophenylthiocarbaminsäure-Aethyläther, Verh. beim Erhitzen, Uebf. der Aether in Phenylcarbaminthiosäureäther, Phenyl-dithiocarbaminsäureäther *derselbe* 328 *a*.
- Phenylimidotolylcarbaminthiäthylen, Entst. aus *p*-Tolyldithiocarbaminäthylen durch Anilin, Eig. *W. Will u. O. Bielschowski* 1315 *a*.
- Phenylkakodyl, Entst. aus Diphenylarsenoxyd, Eig., Anal. *A. Michaelis u. C. Schulte* 1954 *b*.
- Phenylmercaptursäure, Drehungsvermögen *E. Baumann* 1732 *b*.
- Phenylnaphtalin, Entst. aus Brombenzol u. Naphtalin, Eig. *W. Smith u. T. Takamatsu* 365 *a*.
- Phenyl- α -naphtylthioharnstoff, Verh. geg. Schwefelsäure *K. Mainzer* 1414 *a*.
- Phenyl- β -naphtylthioharnstoff, Verh. geg. Schwefelsäure *ders.* 1417 *a*.
- Phenylpropionsäure-Aether, Uebf. in Benzoylessigsäure dch. Schwefelsäure *A. Baeyer* 2705 *b*.
- Phenylpropylketon (Propiophenon), Entst. aus Benzol durch Butyrylchlorid und Aluminiumchlorid *E. Burcker* 360 *a*.
- Phenylsenföhl, Verh. geg. Alkohol (Säureamide) bei niedriger Temperatur (Entst. von Xanthogenamid) *E. Bamberger* 2164 *b*.
- Phenylsenfölglycolid, Const. *P. J. Meyer* 516 *a*.
- Phenylthiocarbizin, Entsteh. aus Phenylthiosemicarbazid durch Salzsäure, Eig., Salze, Acetylderiv., Benzoylderiv., Uebf. in Methylphenylthiocarbizin, Bromphenylthiocarbizin *E. Fischer* 2253 *b*.
- Phenylthiohydantoin, Entst. aus Phenylcyanamid durch Thioglycolsäure *R. Andreasch* 325 *a*; Entsteh. aus Phenylcyanamid dch. Thioglycolsäure, Identität *ders.* 381 *a*.
- Phenylthiosemicarbazid, Entst. aus Phenylhydrazinthioharnstoff dch. Alkali od. aus Phenylhydrazin dch. Rhodanammonium, Eig., Salze, Uebf. in Phenylthiocarbizin *E. Fischer* 2253 *b*.
- Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff, Verhalten geg. Schwefelsäure *K. Mainzer* 1419 *a*.
- Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff *ders.* 1420 *a*.
- Phenyltribrompropionsäure, Entst., Eig., Uebf. in Dibromstyrol *L. P. Kinnicutt* 1762 *b*.
- Phenylxanthogenamid, Entst. aus Phenylsenföhl durch Alkohol bei nie-

- driger Temperatur *E. Bamberger* 2164*b*.
- Philippium, Nichtvorkommen in Samarskit *H. E. Roscoe* 1274*a*.
- Phloroglucin, Gew. aus Gallussäure, Ausbeute, oder aus Orcin *L. Barth* u. *J. Schreder* 2622*b*.
- Phloroglucinvanillein, Entst., Eig. *C. Etti* 2623*b*.
- Phoron, Entst. aus Glycerin durch Spaltpilzgährung u. deh. Destill. üb. Kalk und Zinkstaub *K. E. Schulze* 64*a*; Geschichte *A. Pinner* 588*a*; Verh. geg. Kaliumpermanganat *ders.* 591*a*; Uebf. in Di-*i*-butylketondisulfosäure deh. Natriumbisulfid *ders.* 592*a*.
- Phoronsäure, Verh. gegen Kaliumpermanganat *ders.* 585*a*.
- i*-Phosphine, aromatische *A. Michaelis* u. *L. Gleichmann* 1961*b*.
- Phosphor, Umwandlung des gelben in rothen, Vorlesungsversuch *V. Meyer* 298*a*; Verhalten gegen Chlorsulfosäure, Entstehung von Phosphorsäure, Schweflige Säure, Salzsäure, Phosphoroxychlorid *K. Heumann* u. *P. Köchlin* 417*a*; Best. im Eisen *L. Smith* 1468*a*; Einw. v. Sulfurylchlorid, Uebf. in Phosphortrichlorid *P. Köchlin* u. *K. Heumann* 1736*b*; Best. in Eisen und Stahl *E. Agthe* 2273*b*; schwarzer *P. Thenard* 2617*b*; schwarzer, Auftreten b. Destillation *Maumené* 2733*b*; Nachweis u. quant. Best. *J. Löwe* 2926*b*.
- Phosphorjodüre, Molekulargröße *L. Troost* 2357*b*.
- Phosphormolybdänsäure, Salze *W. Gibbs* 352*a*.
- Phosphoroxychlorid, Einwirk. auf Phenole *A. Weber* u. *R. Heim* 639*a*.
- Phosphorpentasulfid, Siedepunktbest. m. Luftthermometer *H. Goldschmidt* 303*a*.
- Phosphorsäure, Best. d. verschied. Formen. *Die Versammlung behufs Berathung der bez. Methoden* 388*a*; Gewichtsanalytische Bestimm. nach *P. Wagner R. Kiesel* 389*a*; in der Ackerkrume des nördl. Frankreichs *A. Ladureau* 727*a*; Sättigung deh. Basen *A. Joly* 922*a*; Kalium-, Natrium-, Ammoniumsalze, neutrale *E. Filhol* u. *Senderens* 1078*a*; volumetr. Bestimmung nach *Joulié C. Mohr* 1214*a*; Salze *E. Rotondi* 1441*a*; Best. der zurückgegangenen *T. S. Glading* 1773*b*; Best. *O. Frhr. v. d. Pfordten* 1929*b*; Alkalisalze, Verh. zu Lackmus, Phenolphthalein, Cochenille *G. Tobias* 2453*b*; Best. *H. Pemberton* 2635*b*; Bestimm. mit Molybdän *C. Stünkel*, *T. Weiske* u. *P. Wagner* 2755*b*; Best. *K. Brookmann* 2928*b*; volumetr. Bestimmung *Kratschmer* u. *Sztankovský* 2928*b*; Zurückgehen in Superphosphaten *J. Post* 2928*b*; Bestimm. *Cl. Richardson* 2929*b*; Salze, Zersetzung bei hoher Temperatur *H. Grandeau* 3082*b*.
- Phosphortrichlorid, Entsteh. aus Phosphor durch Sulfurylchlorid *P. Köchlin* u. *K. Heumann* 1736*b*.
- Phosphorwasserstoff, Hydratbild. *L. Cailletet* u. *Bordet* 2227*b*.
- Photosantonsäure, Uebf. in Pyrophotosantonsäure, Kohlenwasserstoff, $C_{13}H_{20}$ (isomer) *F. Sestini* u. *L. Danesi* 1200*a*.
- Phrenosin, phosphorfreier Gehirnstoff *J. L. W. Thudichum* 533*a*; *Parkus* 534*a*.
- Phytosterin, Unters. *O. Hesse* 938*a*.
- Phtalinanhydrid, Entst. aus Phtaleinanhydrid deh. nasc. Wasserstoff, Eig. *A. Baeyer* 2251*b*.
- Phtalmesidyl, Entst. aus Mesidin deh. Phtalsäureanhydrid, Eig., Anal., Uebf. in Phtalnitromesidyl *J. Eisenberg* 1017*a*.
- Phtalnitromesidyl, Entsteh. aus Phtalmesidyl, Eig., Anal. *ders.* 1018*a*.
- Phtalsäure, Silbersalz, Verh. gegen Jod *K. Birnbaum* und *H. Reinherz* 460*a*; —Anhydrid, Einw. auf Xylol,

- Mesitylen, Pseudocumol *F. Meyer* 636a; Verh. gegen Hämatoin *J. J. Hummel u. A. G. Perkin* 2346b; Ueberf. in Phthalursäure, Phtalureid, Thiophthalursäure *A. Piutti* 2739b. Phtalureid, Entst. aus Phtalursäure *ders.* 2739b. Phtalursäure, Entst. aus Phtalsäureanhydrid *deh.* Harnstoff, Eig., Salze, Uebf. in Phtalureid *ders.* 2739b. Phtalyldidiphenylamin, Entsteh. aus Diphenylamin durch Phtalylchlorid, Eig., Anal. *E. Lettmann* 830a. Phytolacca divica, Früchte, Anal. *Ballant* 377a. β -Picolin, s. a. β -Methylpyridin. Picolintetracarbonsäure, Entst. aus Collidindicarbonsäure *deh.* Permanganat, Eig., Salze *A. Hantzsch* 2915b. Picrylchlorid, Einw. auf Rosanilin *E. Nölting* 1454a. Pikraminsäure, Ueberf. in Aethyl-oxy-carbimidamidodinitrophenol *deh.* Cyan und Alkohol *P. Griess* 447a. Pikrinsäure, Entsteh. aus Dinitrodiazophenol *Morse, Güssefeldt und H. Hübner* 371a. Pikrotin (Barth u. Kretschy), Zus. *L. Barth u. M. Kretschy* 379a. Pikrotoxin, Verb. von Pikrotin m. Pikrotoxinin *ders.* 379a; Ausscheid. aus seinen Lösungen *deh.* ammoniak. basisch essigs. Blei *R. Palm* 2758b. Pilocarpin, Einw. von Kalihydrat *P. Chastaing* 735a; Uebf. in Joborandin *ders.* 1201a. Pilzgewebe, Gehalt an Metacellulose *E. Fremy u. Urbain* 87a. Pinakolin, Uebf. in Methylphenylacetoxim *deh.* Hydroxylamin *A. Janney* 2781b. Pinakon, $C_{12}H_{14}O_2$, Entstehg. aus β -Naphthol *deh.* Chloroform *G. Rousseau* 732a; 2251b. Piperäthylalkin, Uebf. in Benzoylpiperäthylalkin *deh.* Benzoylchlorid *A. Ladenburg* 1143a. Piperäthylalkinjodür, Entstehg. Eig., Anal. *ders.* 1146a. Piperidin, Uebf. in Piperpropylglycolin *deh.* Chlorhydrin *C. F. Roth* 115a; Uebf. in Amylpiperidin, Benzylpiperidin, Nitrosopiperidin, Piperylurethan, Acetyl-piperidin, Oxalyl-piperidin, Pyridin *C. Schotten* 421a; Uebf. in Piperin *deh.* Piperinsäurechlorid *L. Rügheimer* 1391a. Piperin, Entst. aus Piperinsäure *deh.* Piperidin *ders.* 1391a. Piperinsäure, Ueberf. in Piperinsäurechlorid, Piperin *ders.* 1390a. Piperpropylalkin, Uebf. i. Phenylglycolylpiperpropylalkin, Acetyl-piperpropylalkin, Alkinjodür *A. Ladenburg* 1143a; Ueberf. in Propylpiperidin *ders.* 1147a. Piperpropylalkinjodür, Entsteh. Eig., Anal., Uebf. in Chlorür, Goldsalz *ders.* 1145a. Piperpropylglycolin, Entst. aus Piperidin durch Chlorhydrin, Eig., Anal., Salze *C. F. Roth* 1150a. Piperylen, Entst. aus Methylbenzylpiperidin *deh.* Erhitzen der Methylammoniumbase *C. Schotten* 424a. Pirylen, Entst. aus Dimethylpiperidin, Eig., Anal. *A. Ladenburg* 1024a. Piperylhydrazin, Entst. aus Nitrosopiperidin durch Reduktion, Eig., Anal., Uebf. in Piperyltetrazon *L. Knorr* 859a. Piperyltetrazon, Entst. aus Piperylhydrazol durch Quecksilberoxyd *ders.* 860a. Piperylurethan, Entst. aus Piperidin durch Chlorkohlensäureäther, Eig., Anal. *C. Schotten* 425a. Platin, Ausdehnung von glühendem — *E. L. Nichols* 524a; quant. Best. neb. Arsen, Zinn, Antimon *G. Campari* 958a; Absorption von Gasen *Berthelot* 1569a; Verh. gegen Zink bei Erhitzen *H. Saint-Claire Deville u. H. Debray* 1752b; Verbindung mit Silicium *P. Schützenberger u. A. Col-*

- son 2231*b*; Verh. geg. Kohlenoxyd od. Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser *M. Traube* 2854*b*.
- Platinchlorid, Verh. geg. cyansaures Kali *F. W. Clarke* und *M. E. Owens* 352*a*.
- Platinmetalle, Verh. beim Glühen in der Luft *T. Wilm* 2225*b*.
- Podophyllin, wirksame Bestandtheile *V. Podwissotzki* 377*a*.
- Polarisationsebene, Verhältnisse d. Rotationsgrösse der — *F. Flawitzki* 5*a*.
- Polarisiren, Fehlerquelle *A. Hölzer* 1932*b*.
- Polyasparaginharnstoff, Entst. aus Asparaginsäure deh. Harnstoff *E. Grimaux* 2365*b*.
- Poröse Körper, Diffusion alkoholischer Flüssigkeiten *H. Gal* 3080*b*.
- Propargylsäure, Entst. aus Kaliumsalz s. Acetylen-carbonsäure *E. Bau-drowski* 2698*b*.
- Propargylpentacarbonsäure-ester, Entst. aus Chloräthyltricarbonsäureester deh. Natrium und Alkohol, Eig., Anal. *C. A. Bischoff* u. *A. Emmert* 1108*a*.
- Propenyltricarbonsäure siehe *a. β -Methyläthyltricarbonsäure*.
- Propiohomoferulasäure, Entsteh. aus Vanillin deh. Propionsäureanhydrid und propionsaures Natrium, Eig., Anal., Uebf. in Homoferulasäure *F. Tiemann* u. *R. Kraaz* 2060*b*.
- Propionaldehyd, Verh. geg. Ammoniak *A. Waage* 2619*b*.
- Propionamid, Ueberf. in Propionbromamid, Propiondibromamid, Acetylpropionylharnstoff *A. W. Hofmann* 753*a*; Darst. aus Ammoniumpropionat deh. Erhitzen *ders.* 981*a*.
- Propionbromamid, Entst. aus Propionamid deh. Brom, Eig., Verh. gegen Alkali (Uebf. in Acetylamin) *ders.* 753*a*.
- Propiondibromamid, Entst. aus Propionnatriumbromamid, Eig. *ders.* 754*a*.
- Propionnatriumbromamid, Entsteh. aus Propionamid, Natronhydrat u. Brom, Eig., Uebf. in Propiondibromamid *ders.* 754*a*.
- Propionsäureäthyläther, Tension d. Dampfes bei verschiedenen Temperaturen *Naccari* u. *Pagliani* 523*a*.
- Propiophenon s. Phenylpropylketon.
- Propylacetessigester, Entst. aus Acetessigester deh. Propyljodid und Natrium, Uebf. in Dipropylacetessigester, Eig., Dipropylelessigsäure *B. S. Burton* 949*a*.
- Propylaldehyd, Uebf. in Propylalldoxim deh. Hydroxylamin *J. Petraczek* 2784*b*.
- Propylalldoxim, Entst. aus Propylaldehyd durch Hydroxylamin, Eig., Anal. *J. Petraczek* 2784*b*.
- Propyläthyltricarbonsäure, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Propylbernsteinsäure *G. Waltz* 608*a*.
- Propyläthyltricarbonsäure-ester, Entst. aus Äthyltricarbonsäureester deh. Propyljodid und Natriumäthylat, Eig., Anal., Uebf. in Propyläthyltricarbonsäure, Propylbernsteinsäure *ders.* 608*a*.
- i*-Propylamin, Entst. aus *i*-Butyrbromamid deh. Alkali *A. W. Hofmann* 755*a*, 768*a*.
- Propylazaurolsäure, Entsteh. aus Propylnitrolsäure durch Natriumamalgam, Eig. *V. Meyer* u. *E. J. Constan* 2742*b*.
- p*-Propylbenzoesäure, Entst. aus *p*-Brompropylbenzol durch Natrium u. Kohlensäure *R. Meyer* u. *E. Müller* 698*a*; Constitut., s. *a. Cuminsäure dies.* 1905*b*.
- Propylbernsteinsäure, Entsteh. *a. Propyläthyltricarbonsäureester*, Eig., Anal., Salze *G. Waltz* 608*a*.
- i*-Propylbernsteinsäure, Entsteh. aus Acetessigäther, Chloressigäther

- und *i*-Propyljodid, Eig., Calciumsalz *W. Roser* 295a; Entst. aus Aethenyltricarbonsäureester, Eig., Anal., Salze *G. Walz* 609a.
- i*-Propylbromid, Entst. aus *i*-Propyljodid *R. Meyer* u. *E. Müller* 1904b.
- Propylbutyrylharnstoff, Entst. aus Butyramid durch alkalisches Brom, Eig., Anal., *A. W. Hofmann* 757a.
- i*-Propyl-*i*-butyrylharnstoff, Entst. aus *i*-Butyramid durch alkalisches Brom, Eig., Anal. *ders.* 756a.
- i*-Propylchlorid, Entst. aus *i*-Propyljodid *R. Meyer* und *E. Müller* 1906b.
- i*-Propylecyansäureäther, Entst. aus *i*-Butyrbromamid durch Alkalicarbonat, Eig. *A. W. Hofmann* 756a.
- Propylen, Darst. aus Propylalkohol deh. Phosphorsäureanhydrid *F. Beilstein* u. *E. Wiegand* 1498a.
- Propylenbromhydrin, sym., Entsteh. aus sym. Propylenglycol, Eig., Uebf. in Cyanhydrin, γ -Oxybuttersäure *J. Frühling* 2622b.
- Propylenbromid, norm., Uebf. in Trimethylenglykol durch Silberoxyd *F. Beilstein* u. *E. Wiegand* 1497a; Uebf. in Propionaldehyd, Propionsäure deh. Silberoxyd *ders.* 1497a.
- Propylenecyanhydrin, sym., Entst. aus Propylenglycol, Uebf. in γ -Oxybuttersäure *J. Frühling* 2622b.
- Propylendipiperidin, Entst. aus Piperpropylalkinjodür durch Kali *A. Ladenburg* 1148a.
- Propyldisulfide, Eigensch., Anal., *W. Spring* u. *E. Legros* 1940b.
- Propylglyoxalin, Entst. aus Glyoxalin deh. Propylbromid, Eig., Platinsalz, Anal. *O. Wallach* 650a.
- i*-Propyljodid, Uebf. in *i*-Propylbromid u. *i*-Propylchlorid *R. Meyer* u. *E. Müller* 1904b.
- Propyl-*m*-kresol, Entst. unter Anwend. v. Magnesiumchlorid *G. Mazzara* 1578a.
- i*-Propyl-*m*-kresol, Entsteh. unter Anwend. von Chlormagnesium *ders.* 1578a.
- i*-Propylmethyleton, Entst. aus Dimethylacetessigsäure *M. Ceresole* 1874b.
- Propylphenylketon, Ueberführ. in Benzoylpropionaldehyd deh. Chlorchromsäure *E. Burcker* 731a.
- Propylpiperidin, Entst. aus Piperpropylalkin, Eig., Anal. *A. Ladenburg* 1147a.
- i*-Propylsenföhl, Entst., Eig., Uebf. in Thiosinamin *H. Jahn* 1290a, 1340a.
- Propylunterschweflignsäure, Entst. aus *i*-Propyljodid, Eig., Anal. *W. Spring* u. *E. Legros* 1938b.
- o*-Propylunterschweflignsäure, Entst. aus *o*-Propyljodid, Eigensch., Anal. *ders.* 1938b.
- Proteinkörper, cfr. *E. Grimaux* 2364b.
- Protocatechusäure, Verhalt. geg. Schwefelsäure *E. Nötling* u. *R. Bourcart* 1454a; Uebf. in Diprotocatechusäure, Tetraprotocatechusäure, Kattellagsäure *H. Schiff* 2589b.
- Protokoll der Sitzung v. 9. Januar 1a; v. 23. Januar 105a; v. 13. Februar 270a; v. 27. Februar 406a; v. 13. März 549a; v. 27. März 751a; v. 24. April 975a; v. 8. Mai 1103a; v. 22. Mai 1231a; v. 12. Juni 1359a; v. 26. Juni 1473a; v. 10. Juli 1601b; v. 24. Juli 1781b; v. 9. Oktober 2235b; v. 23. Oktober 2397b; v. 13. November 2653b; v. 27. November 2767b; v. 11. Dez. 2951b.
- Protokoll der Vorstandssitzung vom 7. Januar 4a; v. 11. Juni 1361a; v. 12. Nov. 2655b.
- Protoplasma, lebendes, reduciende Eigenschaften *O. Loew* u. *T. Bokorny* 695a; s. a. *ders.* 2753b.
- Pseudotropin, s. a. Atrolactyltropein.
- Pseudocumol, Einw. auf Phtalsäureanhydrid *F. Meyer* 636a.

- Pseudokohlenstoff, Benennung f. natürlich vorkommende und durch Wärme erzeugte Kohle *C. F. Cross* u. *J. Bevan* 1582a.
- Ptomafnartige Produkte b. Magen- u. Pankreasverdauung mehrerer Albuminsubst. *A. Béchamp* 1584a.
- Ptomafne, s. a. Alkaloide, Bedeutung für gerichtliche Chemie u. Toxicologie *T. Husemann* 261a; Verh. gegen Kaliumferricyanid im Vergleich mit Pflanzenalkaloiden *P. Spica* 263a; Entst. bei der fauligen Gährung d. Eiweiss *A. Gautier* und *A. Etard* 1585a.
- Pulvinsäure, Ueberf. in Carboxyl-cornicularlactonsäure, Cornicularlactonsäure, Cornicularsäure, *i*-Dihydro-cornicularsäure, Diphenylvaleriansäure, Const. *A. Spiegel* 1546a.
- Purpurogallin, Zus., Eig., Salze, Ueberf. in Tetrabrompurpurogallin, Oxypurpurogallin, Tetraacetat *P. de Clermont* und *P. Chautard* 1457a, 1458a.
- Pyridin, Uebf. in Pyridinsulfosäure, Cyanpyridin u. Nicotinsäure *O. Fischer* 62a; Entst. aus Pyrrol *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 1181a; Uebf. in Pyridinbetaïn durch Chloroessigsäure *E. v. Gerichten* 1251a; Einw. von Brom *E. Grimaux* 2254b, 2372b.
- Pyridinbetaïn, Entst. aus Pyridin durch Chloroessigsäure, Chlorhydrat, Anal., Platinsalz *E. v. Gerichten* 1251a.
- Pyridinpentacarbonsäure, Entst. aus Collidindiacarbonsäure dch. Permanganat, Eig., Salze *A. Hantzsch* 2916b.
- Pyridinsulfosäure, Entst., Salze, Uebf. in Cyanpyridin u. Nicotinsäure *O. Fischer* 62a.
- Pyrite, Bestimmung des Schwefels *A. Bernthsen* 540a.
- Pyrocoll, Uebf. in Brompyrocoll, Dibrompyrocoll *G. L. Ciamician* u. *L. Danesi* 373a; Uebf. in Mono-, Dibrompyrocoll, Perchlorpyrocoll, *α*-Trichlorcarbopyrrolsäure, Dinitropyrocoll, Nitrocarbopyrrolsäure *dies.* 1082a.
- Pyrocinehonimid, Entst. aus Pyrocinehonsäureanhydrid, Eig. *H. Weidel* u. *R. Brix* 2382b.
- Pyrocinehonsäure, Entst. aus Terpentinöl, Salze, Uebf. in Essigsäure u. Kohlensäure, Const., Identität mit Dimethylfumarsäureanhydrid *W. Roser* 1320a; Beziehung zur Xeronsäure, Uebf. in as. Dimethylbernsteinsäure dch. Reduktion, Const. *ders.* 2012b.
- Pyrocinehonsäureanhydrid, Identität mit Hydromuconsäureanhydrid *ders.* 2347b; Entst. aus Cinchonsäure, Eig., Uebf. in Pyrocinehonimid, Hydropyrocinehonsäure *H. Weidel* u. *R. Brix* 2382b.
- Pyrogallol, Verh. gegen Bernsteinsäure u. Chlorzink *G. Damm* u. *L. Schreiner* 556a; Oxydation zu Purpurogallin *P. de Clermont* u. *P. Chautard* 1457a; Uebf. in Allylendigalleïn dch. Acetessigäther u. Schwefelsäure, Eig., Diacetylderiv., Verh. gegen Aceton und Phosphoroxychlorid *M. Wittenberg* 2909b.
- Pyrogallolvanilleïn, Entst., Eig. *C. Etti* 2623b.
- Pyrogallussäure, Darst. aus Gallussäure, Ausbeute *L. Barth* u. *J. Schreder* 2622b.
- Pyroglutaminsäure, Entst. aus Glutaminsäure durch Erhitzen *L. Hailing* 1342a.
- α*-, *β*- u. *γ*-Pyrokresol, Isolirung aus Steinkohlentheer, Eig., Anal., Uebf. in Pyrocresoloxyd, Bromderiv. *H. Schwarz* 2201b.
- Pyrophotosantonsäure, Entst., Eig., Uebf. in Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{20}$ (isomer) *F. Sestini* u. *L. Danesi* 1200a.
- Pyrosulfurylchlorid, Entstehung, Wärmeentwicklung bei Zersetzung

durch Kali *J. Ogier* 720a; Dampfdichte *ders.* 726a.

Pyroxanthin, Krystallformen *H. B. Hill* 359a.

Pyrrol, Uebf. in Brompyridin durch Bromoform, Pyridin *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 1172a; Entst. aus Glutaminsäure *deh.* Erhitzen *L. Hattinger* 1342a; Einw. von Zink und Essigsäure *G. L. Ciamician* u. *Dennstedt* 1831b; Uebf. in Tetrolurethan *dies.* 2579b; in Allylpyrrol *dies.* 2581b; in Tetrajodpyrrol *dies.* 2582b.

Pyrrolcarbamid, Entst. aus Tetrolurethan *deh.* Ammoniak *dies.* 944a.

Pyrrolkalium, Uebf. in Tetrolurethan *dies.* 943a.

Q.

Quantitative Analyse, Anwendung von Faltenfiltern *L. Cohn* 88a.

Quassiin, Bitterstoff der Quassa, Isolirung, Eig., Zus. *A. Christensen* 2624b.

Quebrachamin aus Quebrachorinde Eig. *O. Hesse* 941a.

Quebrachin, Isolirung aus Quebrachorinde Eig. *ders.* 940a.

Quebrachorinde, Isolirung v. Aspidospermin, Quebrachin, Aspidosamin, Aspidospermatin, Hypoquebrachin, Quebrachamin *ders.* 938a.

Quecksilber, Salze, Verh. gegen Chromsalze *F. W. Clarke* u. *D. Stern* 352a; Dest. im Vacuum *A. W. Wright* 394a; Haloidsalze, Wärme bei Bildung *Berthelot* 721a. 916a; volumetr. Best. mit Kaliumpermanganat *ders.* 1089a; Salze, wechselseitige Verdrängung *ders.* 2207b; Nachweis in thierischen Substanzen *H. Paschke* 2626b; Hemialbumosurie nach Gebrauch *Ter-Grigorianz* 2628b.

Quecksilberchlorid, Verhalten bei Vermischen mit Silbernitrat *E. M. Walton* 79a; Reaktionen *H. Debray* 1436a; Einwirk. der Wärme unter niedrigem Druck *T. Carnelley* 2208b.

Quecksilberjodid, Wärmeentwicklung bei Umwandlung der gelben in rothe Modification *Berthelot* 75a; Verh. zu unterschwefligsaurem Natrium *J. M. Eder* u. *G. Ulm* 1337a.

Quecksilberoxydulchromat *P. u. M. M. Richter* 1489a.

Quecksilbermethylonjodid, Uebf. in Quecksilbermethylenchlorjodid *deh.* Quecksilberchlorid u. Alkohol, Eig., Const. *J. Sukurai* 2737b.

R.

Rachitis, Pathologie *A. Baginsky* 1209a.

Rapskuchen, Verunreinigung durch andere Senföl gebende Samenkuchen *Ulex* 742a; Best. der Verunreinigungen *deh.* andere Senföl gebende Samenkuchen *G. Ulex* 2274b; Nuclein *W. Klinkenberg* 2630b.

Raute, Glycosid der —, Spaltung *P. Förster* 217a.

Reaktionen, Verzögerung *J. J. Hood* 2208b.

Reaktionswerth der Säurecomponenten *N. Menschutkin* 1445a.

Referate *E. Mylius* 72a, 240a, 349a, 522a, 719a, 915a, 975a, 1182a, 1334a, 1432a, 1555a, 1749b, 2207b, 2351b, 2616b, 2732b, 2898b, 3080b.

Resocyanin, Entst. aus Resorcin, Acetessigäther und Chlorzink *W. Schmid* 364a; Verh. gegen Kaliumschmelze *M. Wittenberg* 2909b.

Resorcin, Uebf. in p-Azotoluolresorcin *O. Wallach* 26a; in Azoxylolresorcin *ders.* 27a; in Azonaphtalinresorcin *ders.* 28a; Einw. auf Nitrobenzol *deh.* Schwefelsäure *H. Brunner* 174a; Uebf. in Resocyanin *deh.* Acetessigäther u. Chlorzink *W. Schmid* 364a; Verh. geg. Bernsteinsäure u. Chlorzink *G. Damm* u. *L. Schreiner* 555a; Einw. auf Amidodimethylanilin und Kaliumbichromat (Blauer Farbstoff) *A. Pabst* 2910b.

- Resorcin-azo-benzol, Uebf. in Resorcin-disazo-benzol dech. Diazobenzolchlorid *O. Wallach u. B. Fischer* 2816*b*; Uebf. in α -Resorcin-disazo-benzol-toluol dech. Diazotoluolchlorid *dies.* 2823*b*.
- Resorcinblau *H. Brunner* 177*a*.
- α -Resorcin-disazo-benzol, Entst. aus Resorcin-azo-benzol dech. Diazobenzolchlorid, Diacetylderiv. *O. Wallach u. B. Fischer* 2816*b*.
- β -Resorcin-disazo-benzol, Entst. aus Resorcin-azo-benzol dech. Diazobenzolchlorid, Eig., Anal. *dies.* 2817*b*.
- α -Resorcin-disazo-benzol-toluol, Entst. aus *p*-Diazotoluolchlorid durch Resorcin-azo-benzol, Eig., Anal., Identität *dies.* 2823*b*.
- α' -Resorcin-disazo-benzol-toluol, Entst. aus *p*-Diazotoluolchlorid durch Resorcin-azo-benzol, Eig., Anal., Identität *dies.* 2824*b*.
- β -Resorcin-disazo-benzol-toluol, Entst. aus *p*-Diazotoluolchlorid durch Resorcin-azo-benzol, Eig., Anal., Identität *dies.* 2824*b*.
- α -Resorcin-disazo-*o*-toluol, Entst. aus Resorcin-azo-*p*-toluol dech. Diazotoluolchlorid *dies.* 2825*b*.
- α -Resorcin-disazo-*p*-toluol, Entst. aus Resorcin-azo-*p*-toluol dech. Diazo-*p*-toluol, Eig., Anal. *dies.* 2825*b*.
- β -Resorcin-disazo-*o*-toluol, Entst. aus Resorcin-azo-*p*-toluol dech. Diazotoluolchlorid *dies.* 2825*b*.
- β -Resorcin-disazo-*p*-toluol, Entst. aus Resorcin-azo-*p*-toluol dech. Diazo-*p*-toluol, Eig., Anal. *dies.* 2825*b*.
- α -Resorcin-disazo-toluol-benzol, Entst. aus Resorcin-azo-toluol, Eig., Anal. *dies.* 2821*b*.
- α' -Resorcin-disazo-toluol-benzol, Entst. aus Resorcin-azo-toluol, Eig., Anal. *dies.* 2822*b*.
- Rhabarber, Petersburger, Anpflanzungsversuch *F. Heitstein* 901*a*.
- Rhodium, Darst. *T. Wilm* 242*a*; Verh. geg. Zink bei Erhitzen *H. Saint-Claire Deville u. H. Debray* 1752*b*.
- Rhodogen, Farbstoff der Zuckerrübe *J. Reinke* 1203*a*.
- Rhutenium, Verh. gegen Zink bei Erhitzen *H. Saint-Claire Deville u. H. Debray* 1752*b*.
- Rohrzucker, Verh. geg. Alkali *T. Pfeiffer u. B. Tollens* 374*a*; Veränderung im Magen des Menschen *W. Leube* 1347*a*; strobometr. Best. der Invertirungsgeschwindigkeit *F. Urech* 2130*b*; Oxydation dech. Chromsäure od. Permanganat *C. Heyer* 2244*b*; Uebf. in Saccharin, Saccharinsäure *H. Kiliani* 2954*b*.
- Rosanidin, Entst. aus *p*-Nitrobenzaldehyd durch *o*-Anisidinsulfat *O. Fischer* 681*a*.
- Rosanilin, homologe und isomere *A. Rosenstiehl u. F. M. Gerber* 1453*a*; Einw. v. Chlordinitrobenzol, Pikrylchlorid, Chlornitronaphtalin *E. Nölting* 1453*a*; Bedingungen zur Bildung *A. Rosenstiehl u. M. Gerber* 2367*b*.
- p*-Rosanilin, Entst. *O. Fischer* 678*a*.
- Rosinen, Verh. des Farbstoffs Oenocyanin *E. J. Maumené* 3086*b*.
- Rotationsgrösse der Polarisations-ebene, Verhältnisse der — *F. Flawitzki* 5*a*.
- Rothwein s. Wein.
- Rubidium Darst. *C. Setterberg* 526*a*.

S.

- Saccharin, Entst. aus Invertzucker *H. Kiliani* 701*a*; Darst. aus Rohrzucker, Eig., Ueberf. in Saccharinsäure, Oxydation *ders.* 2954*a*.
- Saccharinsäure, Entst. aus Saccharin, Salze *ders.* 2954*b*.
- Saccharose, Massenwirkung u. Zeitverbrauch bei Inversion *F. Urech* 2457*b*; Ausscheidungsgeschwindigkeit

- keit des Kupferoxyduls aus Fehling'scher Lösung *ders.* 2687*b*.
- Säureamide, Einw. von Phosphor-pentachlorid *O. Wallach* 2737*b*.
- Salicin, Synthese *A. Michael* 1922*b*.
- Salicylaldehyd, Nebenprodukt bei Darst. aus Phenol *deh. Chloroform und Kali F. Tiemann* 2685*b*; s. a. *o*-Oxybenzaldehyd.
- Salicylanilid, Entst., Uebf. in *p*-Nitrososalicylanilid *Schack, Kriese u. H. Hübner* 367*a*.
- Salicyl-*o*-nitranilid, Entst., Eig., Uebf. in Salicyldiamidobenzolanhydriobase *dies.* 367*a*.
- Salicylsäure, Verh. geg. *i*-Butylalkohol u. Zinkchlorid *A. Liebmann* 153*a*; Aetherifizierung *N. Menschutkin* 165*a*; Ueberf. in Salicylanilid, Uebf. in Salicyl-*o*-nitranilid *Schack, Kriese u. H. Hübner* 367*a*; Entst. aus Benzylalkohol und aus Salicylaldehyd durch Blut und Niere *O. Schmiedeberg* 255*a*; Silbersalz, Uebf. in Jodsalicylsäure, Dijodsalicylsäure, Salicylsäure *K. Birnbaum u. H. Reinherz* 458*a*; Vorkommen in Violaceen *K. Mandelin* 1091*a*; Einw. v. Acetochlorhydrase *A. Michael* 1922*b*; Verhalten der Lösungen in Wasser *W. Alexejew* 2369*b*; Ueberf. in Phenolphthalein *deh. Phtalsäureanhydrid u. Chlorzink G. Auerbach* 2918*b*.
- Salpeter, Verh. bei Gährungen *Gayon u. Dupetit* 2736*b*; Bildung in der Atmosphäre *A. Müntz u. E. Aubin* 3081*b*.
- Salpetersäure, Verb. mit Ammoniak *L. Troost* 1078*a*; Best. als Ammoniak *A. Guyard* 1211*a*; Verbindungen mit Ammoniak *E. Reiher* 1339*a*; Bildung aus Ammoniak *deh. Kupfer u. Luft S. Kappel* 2359*b*; Best. als Stickoxyd *R. Warrington* 2390*b*; Best. im Boden *ders.* 2391*b*; Salze, Reduktion in der Ackerkrume *Déhérain u. Maquenne* 3081*b*.
- Salpetrigsäure, Best. als Ammoniak *A. Guyard* 1211*a*; Nachweis *deh. Fuchsinlösung A. Jorissen* 1217*a*.
- Salpetrigsäureanhydrid, Existenz im Dampfzustande *G. Lunge* 495*a*.
- Salze, Wechselwirkung fester — *W. Ostwald* 349*a*; Einwirk. v. Oxyden *E. J. Mills u. G. Donald* 351*a*; Löslichkeit der — der Alkalien u. alkalischen Erden *H. Precht u. B. Wiltjen* 1666*b*.
- Salzsäure, Entst. aus Natriumchlorid *deh. Kohlensäure H. Schulz* 2385*b*; Elektrolyse *D. Tommasi* 2904*b*.
- Samarakit, Nichtvorkommen v. Philippium im — *H. E. Roscoe* 1274*a*.
- Sandelöl, Isolierung aus Sandelholz, Untersuchung *P. Chapoteaut* 1197*a*.
- Sandstein »Pennant Grits«, Anal., Veränderung *E. Wethered* 922*a*.
- Saphir, Ursache der blauen Färbung *W. A. Ross* 2635*b*.
- Sarkin, Const. *E. Fischer* 455*a*.
- Sarkosin, Uebf. in Methylhydantoin, Sarkosinanhydrid durch Chloreyan *J. Traube* 2111*b*.
- Sassyrinde, Isolierung von Erythrophloin *E. Harnack u. R. Zabrocki* 2623*b*.
- Satureja hortensis, Gehalt an Carvacrol, Cymol und Terpen im ätherischen Oele *E. Jahn* 816*a*.
- Satureia montana, Gehalt an ätherischem Oel *A. Haller* 735*a*.
- Sauerstoff, Verbindung mit Wasserstoff durch elektrische Entladungen *Déhérain u. Maquenne* 79*a*; Aktivierung *M. Traube* 222*a*. 2421*b*; Entwicklung aus Kaliumchlorat durch Eisenoxyd und Mangansuperoxyd *E. J. Mills u. G. Donald* 351*a*; Ursache der Schwankungen des Luftgehalts an — *E. W. Morley* 391*a*; Aktivierung *M. Traube* 659*a*. 2421*b*; Einfluss des elektrischen Stromes bei Umwandl. in Ozon *P. Hautefeuille u. J. Chappuis* 1076*a*; Verh. bei 105° *L. Cailliet* 1433*a*; Umwandlung in

- Ozon durch Erwärmen *J. Remsen* 1755*b*; Ursache des schwankenden Verhältnisses zum Stickstoff der Luft *E. W. Morley* 2226*b*; — der Luft, Best. mit Jolly's Apparat *ders.* 2276; Gehalt in der Luft in Beziehung zum Stickstoff *ders.* 2277*b*; Einfluss auf Gährungen *F. Hoppe-Seyler* 2383*b*; Beziehungen zum Leben der Zelle *M. Nencki* u. *N. Sieber* 2748*b*; Aktiver —, Entst. bei Oxydation von Metallen bei Gegenwart von Wasser *Kingzett* 2750*b*; — Ausscheid. v. Pflanzenzellen im Mikrospektrum *T. W. Engelmann* 2753*b*; — aus Kaliumchlorat, Ursache des Chlorgehalts *A. Wagner* 2930*b*; Entwicklung aus Wasserstoffhyperoxyd *deh.* Fibrin; hemmender Einfluss der Blausäure *A. Béchamp* 3092*b*.
- Schiesspulver, Chemische Theorie *H. Debus* 1338*a*.
- Schimmelpilze, Gehalt an Nuclein *A. Stutzer* 2630*b*.
- Schizomyceten, Zur Biologie der — *T. W. Engelmann* 531*a*.
- Schleimsäure, Uebf. in Dehydro-schleimsäure, Nitropyroschleimsäure *A. Klinkhardt* 357*a*.
- Schmalz, Anal. *W. Rüdiger* 543*a*.
- Schmelzpunkt, Bestimmungsapparat *C. F. Cross* u. *E. J. Bevan* 966*a*; *E. J. Mills* 1182*a*; Untersuch. *ders.* 2900*b*; Bestimmung der Fette *Kratschmer* 2759*b*.
- Schwefel, Uebf. in Schwefelchlorür *deh.* Chlorsulfosäure *K. Heumann* u. *P. Köchlin* 417*a*; Best. in Pyriten *F. Brückmann* 540*a*; Natürlicher, Analyse einiger Flüssigkeitseinschlüsse in —krystallen *O. Sitvestri* 927*a*; Einwirkung auf Glas *W. Schlezner* 1191*a*; Uebf. in Schwefelwasserstoff durch Wasser *J. Böhm* 1337*a*; Verbindungszustand in der Steinkohle und Verhalten beim Verkoken *T. M. Drown* 1443*a*; Verh. gegen Sulfurylchlorid *P. Köchlin* u. *K. Heumann* 1737*b*; Best. im Leuchtgas *O. Knublauch* 2397*b*. 2505*b*; Verh. gegen Zinkstaub *H. Schwarz* 2505*b*; Atomrefraktion *R. Nasini* 2878*b*; Nachweis u. quant. Best. *J. Löwe* 2926*b*; Best. in Eisen u. Stahl *G. Craig* 2927*b*.
- Schwefelkohlenstoff, Uebf. in Carbotrithiohexabromid durch Brom *C. Hell* u. *F. Urech* 273*a*.
- Schwefelchlorür, Entst. aus Schwefel *deh.* Chlorsulfosäure *K. Heumann* u. *P. Köchlin* 417*a*; Uebf. in Schwefeloxychlorür durch Sulfurylchlorid *J. Ogier* 921*a*; Bildungswärme *J. Thomsen* 3023*b*.
- Schwefelkies, Aufschliessung durch Salpeter-Salzsäure *G. Lunge* 1091*a*.
- Schwefelkohlenstoff, Einw. auf *p*-Nitranilin *S. M. Losanitsch* 470*a*; Einw. v. Brom *C. Hell* u. *F. Urech* 987*a*; Einw. auf Brom in Gegenwart tertiärer Alkohole *des.* 1249*a*; Best. in Alkalithiocarbonaten *E. L. de Bouquet* 2933*b*; Verh. geg. Metalle, geg. Permanganat *E. Obach* 3085*b*.
- Schwefeloxychlorür, Entst. aus Sulfurylchlorid *deh.* Schwefelchlorür *J. Ogier* 921*a*.
- Schwefelsäure, quant. Best. *Ziegler* 262*a*; Verfahren von Lasne u. Benker zur Regenerierung der Stickstoffoxyde bei Fabrikation der — *G. Lunge* 488*a*; Fabrikation, Anwendbarkeit v. Bleilegirungen m. Kupfer u. Antimon zu den Kammern *J. Glover* 927*a*; Best. im Wein *R. Kayser* 1094*a*; Reinigung durch Krystallisation *W. S. Djaden-Moddermann* 1193*a*; Verh. geg. Tellur, Jod *R. Weber* 1336*a*; — des Gloverthurms und der Kammern, Gehalt an Selen *Kienten* 1753*b*; Elektrisches Leitungsvermögen *W. Kohlrausch* 2351*b*; Fabrikation, Demonstration in Vorlesungen *A. W. Hofmann* 2670*b*.
- Schwefelsäureanhydrid, Verh. geg. Tellur, Jod *R. Weber* 1336*a*.

- Schwefelstickstoff, Eig., Explosions- und Bildungswärme *Berthelot* u. *Vielle* 1432 a.
- Schwefelwasserstoff, entfärbende Wirkung auf Lacmus und Indigo *Bellucci* 542 a; Einw. auf Nickel-sulzlös. in Gegenwart der Metalle ders. Gruppe *Baubigny* 1184 a; Bildung aus Schwefel dch. Wasser *J. Böhm* 1337 a; Einw. auf tetrathionsaures u. pentathionsaures Kalium *V. Leves* 2222 b.
- Schwefelwasserstoffhydrat, Tension b. versch. Temp. *de Forcrand* 1183 a. 2228 b.
- Schwein, Oxyhämoglobin vom —, Verh. geg. Chinolin *J. Otto* 2922 b.
- Schweflige Säure, Best. im Wein *B. Haas* 154 a; *L. Liebermann* 437 a. 439 a; Nachweis im Wein *V. Wartha* 1398 a; *L. Liebermann* 2553 b; Kupferoxyduloxysalz *A. Etard* 1571 a; Kupfersalze, Isomerie *ders.* 2233 b; Löslichkeit in Schwefelsäure *J. T. Dunn* 2275 b; Verflüssigung zu Vorlesungsversuchen *A. W. Hofmann* 2666 b.
- Sebacinsäure, Entst. aus Fettsäuren dch. überh. Wasserdampf *A. Cahours* u. *E. Demarcay* 1080 a.
- Seide, Erkennung und quantitative Best. in Geweben *Remont* 88 a.
- Selen, Gehalt in der Schwefelsäure des Gloverthurms u. der Kammern, Isolierung *Kienlen* 1753 b; Siedp. *L. Troost* 1751 b.
- Selenchloride, Bildungswärme *J. Thomsen* 3023 b.
- Senf, Analytische Methode *A. R. Leeds* u. *E. Everhardt* 2760 b.
- Senföle, Darst. unter Anwendung von Phosphorsäure *A. W. Hofmann* 985 a.
- Serin, Verh. geg. Baryt *E. Baumann* 1735 b.
- Sextylönanthylharnstoff, Entst. aus Oonanthylamid dch. alkalisches Brom, Eig., Anal. *A. W. Hofmann* 759 a.
- Siedepunkte, gesättigter Kohlenwasserstoffe von nicht norm. Struktur *M. Goldstein* 724 a; — von Körpern, Beziehungen zu dem spec. Volum *W. Stüdel* 2559 b.
- Silber, Nachweis im Bleiglanz auf nassem Wege *J. Krutwig* 307 a; Abscheidung aus Legierungen *Sollhien* 1091 a; Quant. Best. in Bleierzen *J. Krutwig* 1266 a; elektrolytische Best. nach Luckow *ders.* 1267 a; ammon-alkalische Lösung zum Nachweis von Aldehyd *B. Tollens* 1635 b; Reduktion von Erzen dch. Zinnamalgam u. Soda *P. Law* 2235 b.
- Silberbromid, Reduktion dch. Licht *D. Tommasi* 1185 a.
- Silberjodid, Verb. m. Bleijodid *E. F. Rodwell* 524 a; spezifische Wärme u. Wärmeabsorption *M. Bellotti* u. *R. Romanese* 2898 b.
- Silbermalonylharnstoff, Darst. aus Barbitursäure, Uebf. in Dimethyl- u. Diäthylbarbitursäure *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 2848 b.
- Silbernitrat, Verh. bei Vermischen mit Quecksilberchlorid *E. M. Walton* 79 a; Einw. v. Thiophosphorylchlorid *T. E. Thorpe* u. *S. Dyson* 2221 b; Einw. v. Thionylchlorid *T. E. Thorpe* 2223 b.
- Silberoxydul, Untersuchung d. Bild. *W. Piltz* 243 a; *cf. ders.* 2901 b.
- Silberplumbiat, Entst. aus Kaliumplumbat dch. Silbernitrat, Anal., Const. *J. Krutwig* 1264 a.
- Silicium, Verh. geg. Schwefelkohlenstoff *A. Colson* 1750 b; Verbindung mit Platin *P. Schützenberger* u. *A. Colson* 2231 b; Best. in Eisen u. Stahl *F. Watts* 2275 b.
- Siliciumsulfide, *P. Sabatier* 2900 b.
- Smaragd, Ursache der grünen Färbung *W. A. Ross* 2635 b.
- Sophoretin, Entst. aus Glycosid der chinesischen Gelbbeeren, Bromprodukt *P. Foerster* 215 a.

- Sophoria, Glycosid der chinesischen Gelbbeere, Darst., Uebf. in Sophoretin u. Isodulcit *ders.* 215a.
- Sorbinsäure, Uebf. in Bromcapronsäuren, Lactone *E. Hjelt* 621a.
- Sorghumrohr, Best. vgl. *P. Casamajor* 1776b.
- Spaltpilzgährungen, *A. Fütz* 867a.
- Speichel, diastatische Wirkung *R. H. Chittenden* u. *W. L. Griswold* 786a; Vorkommen von Nitriten *R. H. Musgrave* 3094b.
- Spektralanalyse, neuer Hilfsapparat *H. Schulz* 2754b.
- Spektrum, Photographieen des ultravioletten — *W. N. Hartley* 1482a; 2924b.
- Spermaflecken, Untersuchung *Vogel* 396a.
- Spiritus, Otto's Best. des Fuselöls *C. Krauch* 396a; Best. des Fuselöls *L. Marquardt* 1370a; quant. Best. des Fuselöls *ders.* 1661b.
- Specifische Wärme, der Gase bei hoher Temperatur *M. Le Chatelier* 76a; s. a. Wärmecapazität.
- Specifisches Gewicht von permanenten Gasen bei hoher Temperatur *V. Meyer* u. *H. Goldschmidt* 1161a; fester u. flüssiger Körper, Best. *G. Brügelmann* 1213a.
- Stärke, Verh. geg. Alkali *T. Pfeiffer* u. *B. Tollens* 374a; aus Reis, Zus. u. Best. *F. Salomon* 3100b.
- Stärkemehl, Bildung in der Belladonnawurzel *H. Werner* 2636b; direkte Gährung *V. Marcano* 3089b.
- Stärkezuckersyrup, Erkennung in Zuckermelassen *P. Casamajor* 1775b.
- Stahl, Einfluss von Druck auf Härte *Lau* 1192a; Anal. *F. Watts* 2275a; Best. des Schwefels *G. Craig* 2927b.
- Stearamid, Ueberf. in Heptdecylstearylharnstoff dch. alkalisches Brom *A. W. Hofmann* 761a; Entsteh. aus Stearinsäureäther durch Ammoniak oder aus stearinsäurem Ammoniak dch. Erhitzen *ders.* 984a.
- Stearinsäure, Uebf. in Oktodekan *F. Kraft* 1703b; Uebf. in norm-Nonadekan *ders.* 1704b; Erstarrungspunkt im Gemenge mit Naphtalin *H. Courtonne* 3090b.
- Stearonitril, Entst., Eig., Anal. *F. Kraft* u. *B. Stauffer* 1730b.
- Steinkohle, Eisen u. Schwefelgehalt *O. Helm* 543a; Theeröle m. Siedepunkt zwischen Naphtalin u. Ace-naphten *A. Emmert* u. *F. Reingruber* 936a; Verbindungszustand d. Schwefels *T. M. Drown* 1443a; Theer, Isolirung von α -, β -, γ -Pyrocresol *H. Schwarz* 2201b.
- Stereocaulon vesuvianum, Verh. d. Atranorsäure *M. Cappola* 1093a.
- Stickstoff, Verhalten v. feuchtem — bei Durchgang elektrischer Ströme *Dehérain* u. *Maquenne* 79a; Apparat zum Auffangen und Messen *R. Schmitt* 89a; Bildung im thierischen Organismus *H. Leo* 381a; Gleichgewicht im thierischen Organismus *E. Pflüger* 382a; Gehalt der Futtermittel *W. Klinkenberg* 537a; volumetr. Best. *A. Bernthsen* 540a; Best. von organischem — in Flüssigkeiten u. festen Körpern *W. Bettel* 541a; Entbindung bei der Fäulnis *B. E. Dietzell* 551a; Ursache des schwankenden Verhältnisses zu Sauerstoff der Luft *E. W. Morley* 2226b; Bestimmungsapparat *T. S. Gladding* 2276b; Best. nach Rufflo *G. Fassbender* 2926b.
- Stickstoffoxyd, Zersetzung durch Knallquecksilberexplosion *Berthelot* 72a; Verhalten geg. brennbare Stoffe *ders.* 75a; Absorption dch. Kaliumpermanganat oder Chromsäure *C. Böhmer* 1211a; Verhalten geg. ein glühendes Gemenge von Chromoxyd u. kohlensaurem Natrium *A. Wagner* 2756b.
- Stickstoffoxydul, Best. *W. Hempel* 903a; Anwendung von verflüssigtem *A. W. Hofmann* 2668b; Zers. durch glühendes Gemenge v. Chromoxyd

- u. Kohlensäurem Natrium *A. Wagner* 2756 b.
- Stilbendicarbonsäureanhydrid, s. a. Diphenylmaleinsäure *L. Rüggheimer* 1626 b.
- Steocarobasäure, Entst. aus Carobin (*Jacoranda procera*) *T. Peckolt* 1578 a.
- Stoffansatz, Bedeutung des Asparagins für — *H. Weiske, G. Kennepohl u. B. Schulze* 2261 b.
- Stoffverbrauch der Pflanzenfresser im hungernden Zustande *M. Rubner* 257 a; beim hungernden Huhn *F. Kuckein* 2333 b.
- Stoffwechsel, thierischer, in seinen Beziehungen zur physiologisch. Oxydation *S. Wolffberg* 385 a; *E. Pflüger* 385 a; Beziehung zur geistigen Thätigkeit *Speck* 1210 a; Pathologie des — in Bez. auf Respirationsstörungen *F. Penzoldt u. R. Fleischer* 1344 a; des fiebernden Organismus *N. Zuntz* 1586 a; *D. Finkler* 1586 a; Einfluss der Nahrungszufuhr *H. v. Hoesslin* 3091 b.
- Storax, amerikanischer, Untersuch. *W. v. Miller* 2624 b.
- Strontianit, Entst. auf künstl. Wege *L. Bourgeois* 1754 b.
- Strontium, Trennung von Baryum dech. chromsaures Kali *Mescherszski* 2755 b.
- Strontiumsulfat, Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure *E. Varenne u. Pauleau* 79 a.
- Strychnin, Uebf. in Indol dech. Kalischmelze *H. Goldschmidt* 1977 b.
- Styrax, Isolirung von Styrogenin *E. Mylius* 945 a.
- Styrogenin, Isolirung aus d. Styrax, Eig., Anal. *ders.* 945 a.
- Styrol, Uebf. in Bromäthylbenzol dech. Bromwasserstoff *A. Bernthsen u. F. Bender* 1933 b.
- Suberencarbonsäure, Entst. aus Suberylglycolsäure *R. S. Dale u. C. Schorlemmer* 1087 a.
- Suberinsäure, Entst. aus Fettsäuren dech. überh. Wasserdampf *A. Cahours u. E. Demarçay* 1030 a.
- Suberon, Entst. aus suberinsaurem Kalk, Uebf. in Suberylglycolsäure *R. S. Dale u. C. Schorlemmer* 1087 a.
- Suberylglycolsäure, Entst. aus Suberonyanhydrin, Eig., Uebf. in Suberencarbonsäure *ders.* 1087 a.
- Succinmesidyl, Entst. aus Mesidin dech. Bernsteinsäure, Eig., Anal. *J. Eisenberg* 1018 a.
- Succinobernsteinsäureester, Bez. zu Oxytetrolsäureester *C. Duisberg* 1385 a.
- Succinylchlorid, Uebf. in γ -Diäthylbutyrolacton u. γ -Diäthoxybuttersäure *A. Emmert u. R. Friedrich* 1851 b.
- Succinylbernsteinsäure, Entst., Eig., Aether, Uebf. in Chinontetrahydrin *F. Herrmann* 931 a.
- Succinylbernsteinsäureäther, Eig., Uebf. in Monoäthyl-, Propionsäure-äther, Chinonhydrodicarbonsäure *ders.* 931 a.
- Sulfaminäthylbenzoesäure, Entst. aus *p*-Diäthylsulfamid durch Oxydation, Eig. *J. Remsen u. W. A. Noyes* 2911 b.
- Sulfobenzaminsäure s. Benzoösulfaminsäure.
- Sulfobenzol s. γ -Benzothialdehyd.
- Sulfoeyanäthyl, Uebf. in Acetyldithiurethan dech. Thiacetsäure *M. Chanlaroff* 1987 b.
- Sulfocyankalium, Entst. aus Persulfocyanensäure dech. Cyankalium *A. Steiner* 1603 b.
- Sulfocyanensäure, Salze, Bildungswärme *Joannis* 917 a.
- Sulfocyanwasserstoff, Entfernung aus Düngern *L. Sestini u. A. Funaro* 2223 b.
- Sulfonylhydroxychlorid s. Chlorsulfonsäure.
- Sulfurylchlorid, Entst., Wärmeentwicklung bei Zersetzung dech. Kali

J. Ogier 720a; Einw. v. Schwefelchlorür, Uebf. in Schwefeloxychlorür *ders.* 921a; Einw. auf Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Natrium, Kohle, Schwefel, Benzoësaure *P. Köchlin* u. *K. Heumann* 1736b.
Sulfurylhyperoxyd, Bezeichnung für Ueberschwefelsäure *D. Mendelejew* 242a.
p-Sulfozimmtsäure s. Zimmtsulfo-
säure.
Superphosphat, Zurückgehen der Phosphorsäure *J. Post* 2928b.
Syanthren cfr. *M. König* u. *F. Berger* 2621b.

T.

Tabak, Anal. *J. Skahoeit* 957a; Best. d. Nicotins *R. Kissling* 963a; *G. Dragendorff* 2758b.
Talg, Anal. *W. Rüdiger* 543a.
Tanacetin, Isolirung, Eig., Analyse *O. Leppig* 1088a.
Tanacetsäure, Nichtexistenz *ders.* 1089a.
Tanacetum vulgare, Isolirung von Tanacetin *ders.* 1088a.
Tannin, Bestimm. im Wein *F. Jean* 1095a; Reduktion von Chamäleonlösung im Verhältniss zu Oxalsäure *C. Counciler* u. *J. Schröder* 1373a; Zusammensetzung, Platinsalz *E. von Gerichten* 1460a.
Tarchonanthus camphoratus, Darst. v. Tarchoninalkohol aus den Blättern *F. Canzoneri* u. *G. Spica* 1760b.
Tarconsäure, Entsteh. aus Methylod. Aethylbromtarconinsäure, Eig., *E. v. Gerichten* 1460a.
Tartrantimonigesäure, Anilinsalz *F. W. Clarke* 1540a.
Tartronsäure, Salze, Krystallformen *Pantaneli* 2236b.
Taurobetaïn, Entsteh. aus Taurin dch. Betaïn *L. Brieger* 2918b.
Tellur, Verh. zu Schwefelsäureanhydrid und -hydrat *R. Weber* 1336a.

Tellurchlorid, Bildungswärme *J. Thomsen* 3024b.
Tension v. Schwefelwasserstoffhydrat bei verschied. Temp. *de Forcrand* 1183a; von Ammoniumsulfhydrat u. Ammoniumcyanid *Isambert* 1184a.
Teraconsäure, Entst. aus Terebinsäureäther *W. Roser* 294a.
Terbium, Spektrum *H. E. Roscoe* u. *A. Schuster* 1280a.
Terbiumformiat, Doppelsalz mit Yttriumformiat *H. E. Roscoe* 1278a.
Terebilensäure, Entst. aus Chlorterebinsäure dch. Erhitzen, Eigensch., *W. Roser* 296a.
Terebinsäureäther, Uebf. in Teraconsäure und Bernsteinsäure, Const. *ders.* 294a.
Termitennest, s. a. Ameisennest.
Terpendichlorid, Entst. aus Terpentinöl, Uebf. in Cymol *L. Naudin* 936a.
Terpene, Brechungsvermögen *F. Flawitzki* 15a.
Terpentinöl, Ueberf. in Cymol und Ditereben *L. Naudin* 936a; Uebf. in Pyrocinchonsäure *W. Roser* 1318a.
Terpin, Uebf. in Terpinen *W. E. Walitzky* 1086a.
Terpinen, Entst. aus Terpin, Eig. *ders.* 1086a.
Tetraäthylsulfamid, Entsteh. aus Diäthylamidofurfurylchlorid dch. Diäthylamin, Eig., Anal. *R. Behrend* 1613b.
Tetraäthylthioharnstoff, siehe auch Aethylimido-diäthylcarbaminthiosäureäthyläther.
Tetrabromacetessigäther, Entst., aus Acetessigäther, Eigensch., Anal. *C. Duisberg* 1381a.
Tetrabrombenzol, Entst. aus Nitrobenzol und aus *p*-Dibrombenzol, Identität *R. Meyer* 46a.
Tetrabromchinolin, Entsteh., Eig., Anal., Verh. geg. Natriumamalgam *A. Claus* u. *E. Isel* 820a.

- Tetrabrompurpurogallin, Entst., Eig. *P. de Clermont* u. *P. Chautard* 1458a.
- Tetrachlorbromanilin, Entst. aus *s*-Dibromanilin *C. Langer* 1329a.
- Tetrachlorchinon, Uebf. in Dichlordiamidochinon, Dichlordianilidochinon *H. v. Knappe* u. *G. Schultz* 372a.
- Tetrachlordi-*i*-butylhydrochinon, Entst. aus Di-*i*-butylhydrochinon, Eig. *S. Schubert* 2621b.
- Tetrachlorkohlenstoff, Bildungswärme *J. Thomsen* 3000b.
- Tetradecan, norm-, Entsteh., Eig., Anal. *F. Kraft* 1700b.
- Tetrahydrochinolin, Entsteh. aus Cinchonin, Eig., Salze *O. de Coninck* 948a.
- Tetrahydrocinchoninsäure, Acetat, Kalksalz, Methyl-, Nitrosoverb., Uebf. in Chinolepidin durch Zinkstaub *H. Weidel* 731a.
- Tetrahydrodicollidin, Entst. aus Hydrocollidindicarbonsäureätherdch. Salzsäure, Eig., Salze *A. Hantzsch* 2915b.
- Tetrahydrophenanthrolin, Entst. aus Phenanthrolin neb. Oktahydrophenanthrolin *Z. H. Skraup* und *G. Vortmann* 2380b.
- Tetraiodpyrrol, Entst. aus Pyrrolkalium durch Jod, Eigensch., Anal. *G. L. Ciamician* und *M. Dennstedt* 2582b.
- Tetramethylalloxantin, s. Amlinsäure.
- Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, s. Malachitgrün.
- Tetramethyltriamidotriphenylmethan, drittes isomeres, Entsteh. aus *o*-Nitrobenzaldehyd durch Dimethylanilin *O. Fischer* 682a.
- Tetranitroäthylenbromid, Entst., Eig. *A. Villiers* 1339a.
- Tetranitro-*i*-anthraflavinsäure, Entst. aus *i*-Anthraflavinsäure, Eig., Anal., Salze *H. Roemer* u. *M. Schwarzer* 1045a.
- Tetranitrocarbazol, 4 isomere, Entsteh. aus Acetylcarbazol, Eig., *G. L. Ciamician* u. *P. Silber* 1759b.
- Tetranitrodi-*i*-butylhydrochinon, Entsteh. aus Di-*i*-butylhydrochinon, Eig. *S. Schubert* 2621b.
- Tetranitro- α -ditolylpropionsäure, Entst. aus α -Ditolylpropionsäure, Eig., Anal., Salze *A. Hantzsch* 1478a.
- α -Tetranitronaphthol, Entst. aus Bromnaphthalin, Eig., Anal., Salze Uebf. in α -Tetranitronaphthylphenylamin, β -Dinitrophthalsäure *V. Merz* u. *W. Weith* 2714b. 2721b.
- α -Tetranitronaphthylphenylamin, Entst., Eig., Anal. dies. 2717b.
- α -Tetranitronaphthylamin, Entst. aus Bromtetranitronaphthalin durch Ammoniak, Eig., Anal. dies. 2717b.
- β -Tetranitronaphthylamin, Entst. aus β -Bromtetranitronaphthalin dch. Ammoniak, Eig., Anal. dies. 2720b.
- β -Tetranitronaphthylphenylamin, Entst. aus β -Bromtetranitronaphthalin dch. Anilin, Eig., Anal. dies. 2720b.
- Tetra-*p*-oxybenzoid, Entst. aus *p*-Oxybenzoesäure, Eig., Zus. *H. Schiff* 2588b.
- Tetraoxydiphenylmethan, Entst. aus Orcin durch Natronschmelze *L. Barth* u. *J. Schreder* 2622b.
- Tetraphenylthioharnstoff, Entst. aus Tetraphenylguanidin, Eig., Anal., Uebf. in Diphenylamin *A. Bernthsen* u. *G. Fries* 1530a; s. u. *A. Bernthsen* 1652b.
- Tetraprotocatechusäure, Entst. aus Protocatechusäure dch. Phosphoroxychlorid *H. Schiff* 2590b.
- Tetrathionsäure, Kaliumsalz, Einw. v. Kaliumamalgam, Schwefelwasserstoff, Kali *V. Lewes* 2222b.
- Tetrolharnstoff (mono), Entst. aus Tetrolurothan, Eig., Anal. *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 2580b.

- Tetrolsäure, Entsteh. aus β -Chlorcrotonsäure durch wässriges Kali *R. Friedrich* 218a.
- Tetrolurethan, Entst. aus Pyrrolkalium dch. Chlorkohlensäureäther, Eig., Uebf. in Pyrrolcarbamid *Oamician* u. *Dennstedt* 949a; Entst. aus Pyrrolkalium dch. Chlorkohlensäureäther, Eig., Anal., Uebf. in Tetrolharnstoff *dies.* 2580b.
- Thallium, Indicator bei der Filtrirung des Zink *M. Schröder* 262a.
- Thalliumchlorid, Doppelsalze mit Kaliumchlorid *C. Rammelsberg* 2228b.
- Thalliumphosphate *ders.* 2228b.
- Theeasche, Anal. *J. C. Bell* 395a.
- Thermische Daten, numerische Beziehungen *D. Tommasi* 2355b; *Le Blanc* 2355b; — Constanten, Gesetz bei Substitution *D. Tommasi* 2732b.
- Thermometer, Quecksilber—, Depression des Nullpunktes *J. M. Crafts* 1432a; Skala *E. W. Morley* 2276b; Luft— für hohe Temperaturen *M. H. Schneebeli* 2925b; Quecksilber—, Genauigkeit d. Messungen *J. M. Crafts* 3080b; s. a. Luftthermometer.
- Theobromin, Constitutionsformel *E. Fischer* 33a; Entst. aus Xanthin durch Jodmethyl, Uebf. in Coffein, Const. *ders.* 454a; Uebf. in Methylparabansäure, Methylalloxan, Apotheobromin *R. Maly* u. *R. Andreasch* 1084a.
- Thevetia nereifolia, Anal. *J. E. de Vry* 253a; Darst. eines blauen Farbstoffs aus — *C. J. Warden* 253a; Zweiter Giftstoff *ders.* 2745b.
- Thialdin, Uebf. in α -Acetthialdehyd durch Schwefelsäure *L. J. Erickson* 2362b.
- Thierkörper, Spaltungen u. Synthesen im — *O. Schmiedeberg* 255a.
- Thioäthylsulfonsäureäthyläther, Darst. aus Äthylsulfonsäure, Eig., Anal., Ident. mit Äthyldisulfoxyd *R. Otto* 122a.
- Thiobenzolsulfonsäureäthyläther, Entst. aus Benzolsulfonsäure, Eig., Anal. *ders.* 127a.
- Thiobenzolsulfonsäurephenyläther, Krystallform *Groth* 131a.
- Thiocarbanilid, Schmp. *W. Will* 342a; Verh. gegen Jodmethyl und Jodäthyl *ders.* 338a; Verh. gegen Äthylbromid *ders.* 343a.
- Thioformanilid, Verh. bei Erhitzen *W. W. J. Nicol* 211a.
- Thioglycolsäure, Verh. gegen Phenylecyanamid, Allylcyanamid *R. Andreasch* 381a.
- Thioharnstoff, Einw. auf Acetessigäther, Dibrombrenztraubensäure *M. Nencki* u. *N. Sieber* 357a; Entst. aus Kohlenoxysulfid dch. Ammoniak *A. Ditté* 1338a.
- Thionylchlorid, Entst., Wärmeentwicklung bei Zersetzung dch. Kali *J. Ogier* 720a; Einw. auf Silbernitrat *T. E. Thorpe* 2223b.
- Thiophosphorylchlorid, Einw. auf Silbernitrat *T. E. Thorpe* u. *J. Dyson* 2221b.
- Thiophtalursäure, Entsteh. aus Phtalsäureanhydrid dch. Thioharnstoff, Eig., Salze *A. Piutti* 2739b.
- Thio-*p*-toluolsulfonsäureäthyläther, Entst. aus *p*-Toluolsulfonsäure, Eig., Anal. *R. Otto* 129a.
- p*-Thiotolylsulfonsäuretolyläther, Krystallform *Groth* 132a.
- Thiouramidobenzoësäure, Entst. aus Cyanamidobenzoësäure, Eig., Anal. *J. Traube* 2118b.
- Thiurethane, Zur Kenntniss *W. Will* 1303a.
- Thiovinursäure, Entst. aus Dibrombrenztraubensäure durch Thioharnstoff *M. Nencki* u. *N. Sieber* 358a.
- Thon, Verh. zu Wein *R. Kayser* 2759b.
- Thonerde, Fällung neben Chromoxyd *B. Reinitzer* 1465a.
- Thorit von Arendal, Anal. *L. F. Nilson* 2519b. 2524b.

- Thorium, Äquivalent *ders.* 2527 *b*; Darst. von Metall *ders.* 2537 *b*; Eig. *ders.* 2541 *b*.
- Thoriumsulfat, Darstellung *ders.* 2521 *b*.
- Thymochinon, Uebf. in Chlor- und Bromthymohydrochinondiacetat deh. Acetylchlorid, in Mono- u. Dichlorthymohydrochinondibenzoat durch Benzoylchlorid *H. Schulz* 658 *a*.
- Thymol, Entst. aus Cuminol, Nitrocuminol, Nitrocymylenchlorid, Cymidin *O. Widmann* 166 *a*; Const. *ders.* 171 *a*; Uebf. in Thymolmilchsäure deh. Chlorpropionsäure *S. Scichilone* 1087 *a*; Uebf. in Dithymol *A. P. Dianin* 1195 *a*.
- α -Thymol, Uebf. in α -Thymolsulfosäure *J. H. Stebbins* 1764 *b*.
- α -Thymolsulfosäure, Entst., Eig., Salze, Einw. von Diazokörpern *ders.* 1764 *b*.
- Thymolmilchsäure, Entstehg. aus synth. Thymol durch Chlorpropionsäure *S. Scichilone* 1087 *a*.
- Titan, Nachweis u. Bestimmung *A. Weller* 2592 *b*; höhere Oxydationsstufe *ders.* 2599 *b*.
- Titansäure, Einw. von Wasserstoffhyperoxyd *A. Piccini* 2221 *b*; Best. neben Eisen *E. Wiegand* 2927 *b*; quantitative Best. *P. T. Austen* u. *F. A. Wilber* 2927 *b*.
- Titrierflüssigkeiten, Ausdehnung durch Wärme *A. Schulze* 1212 *a*.
- Tolan, Entst. aus Tolandichlorid deh. Kupfer *U. Hanhart* 900 *a*.
- Tolandichlorid, 2 isomere, Entst. aus Benzotrichlorid durch Kupfer, Identität, Ueberf. in Dibenzyl *ders.* 899 *a*.
- Tolandijodid, Entsteh. aus Tolan, Eig. *E. Fischer* 937 *a*.
- m*-Toluchinolin, Entstehung aus *m*-Amidotoluol durch *m*-Nitrotoluol, Glycerin und Schwefelsäure *Z. D. Skraup* 893 *a*.
- m*-Toluchinolin, Entst. aus *m*-Toluidin, *m*-Nitrotoluol, Glycerin und Schwefelsäure, Eig., Salze, Jodmethylat *Z. H. Skraup* 2255 *b*.
- Toluchinon, polymer *G. Spica* 2239 *b*.
- Toluhydrochinon, Verbindung mit *p*-Toluidin *A. Hebebrand* 1974 *b*.
- Toluidin, Uebf. in Oxypropyltoluidin durch Propylenoxyd *R. F. Morley* 179 *a*.
- o*-Toluidin, Einw. auf *p*-Nitrobenzaldehyd *O. Fischer* 679 *a*; Uebf. in Äthyl-*o*-amidotoluol durch Amylalkohol u. Chlorzink *G. Benz* 1650 *b*; Uebf. in Äzotoluol unsymm. durch salpetrige Säure, Ditolyl *G. Schultz* 1589 *a*; Uebf. in *o*-Jodbenzylbromid *C. F. Mabery* u. *F. C. Robinson* 1757 *b*; Verbindungen mit Metallsalzen *A. R. Leeds* 1766 *b*; Verbindung mit Hydrochinon *A. Hebebrand* 1974 *b*; Einw. auf *p*-Diazobenzolsulfosäure *P. Griess* 2189 *b*; Ueberf. in Orcendiazotoluidin *S. Scichilone* 2236 *b*; Verh. bei Rosanilinbildung *A. Rosenstiehl* u. *M. Gerber* 2367 *b*; Uebf. in Resorcindiazo-*o*-toluol *O. Wallach* u. *B. Fischer* 2825 *b*; Uebf. v. Benzaldehyd in Benzyltoluidin *A. Etard* 2917 *b*.
- m*-Toluidin, Darstellung *A. Ehrlich* 2009 *a*; Uebf. in *m*-Toluylglycocol, *m*-Toluylglycocoläthyläther *derselbe* 2011 *b*; Einw. auf *p*-Diazobenzolsulfosäure *P. Griess* 2189 *b*; Entst. von Toluchinolin durch Nitrotoluol, Glycerin und Schwefelsäure *Z. H. Skraup* 2255 *b*; Verh. bei Rosanilinbildung *A. Rosenstiehl* u. *M. Gerber* 2367 *b*.
- p*-Toluidin, Uebf. in *p*-Toluythiurethan *W. Will* und *O. Bielschowski* 1313 *a*; Ueberf. in Ditolyl, isomer, *ders.* 1540 *a*; Einwirkung auf Dimethylamidofurfurylchlorid, Entsteh. von Dimethylditolylsulfamid *R. Behrend* 1612 *b*; Verbindung mit Metallsalzen *A. R. Leeds* 1766 *b*; Ver-

- bindung mit Hydrochinon, Toluhydrochinon *A. Hebebrand* 1974*b*; Einw. auf *p*-Diazobenzolsulfosäure *P. Griess* 2189*b*; Verhalten bei Rosanilinbildung *A. Rosenstiehl* und *M. Gerber* 2367*b*; Uebf. in α - u. β -Resorcin-disazo-*p*-toluol *dies.* 2824*b*.
- o*-Toluidin-azo-*p*-benzolsulfosäure, Entst. aus *o*-Toluidin dch. *p*-Diazobenzolsulfosäure *P. Griess* 2189*b*.
- m*-Toluidin-azo-*p*-benzolsulfosäure, Entst. aus *m*-Toluidin dch. *p*-Diazobenzolsulfosäure *ders.* 2189*b*.
- α -*p*-Toluidinpropionsäure, Entsteh. aus dem Amid, Eig., Anal. *F. Tiemann* u. *R. Stephan* 2037*b*.
- α -*o*-Toluidopropionamid, Entst. aus d. Nitril, Eig., Anal., Uebf. in α -*o*-Toluidopropionsäure *dies.* 2038*b*.
- α -*p*-Toluidopropionamid, Entst. aus dem Nitril, Eig., Anal., Uebf. in Toluidopropionsäure *dies.* 2037*b*.
- α -*o*-Toluidopropionitril, Entst. Eig., Anal., Uebf. in Amid u. Säure *dies.* 2038*b*.
- α -*p*-Toluidopropionitril, Entst. Eig., Anal., Uebf. in Toluidopropionsäureamid, Toluidopropionsäure *dies.* 2037*b*.
- α -*o*-Toluidopropionsäure, Entst. aus Toluidopropionamid, Eig. *dies.* 2039*b*.
- Toluol, Uebf. in Benzoessäure durch Einw. von Blut und Niere *O. Schmiedeberg* 255*a*; Tension des Dampfes b. verschiedenen Temperaturen *Naccari* u. *Pagliani* 523*a*; Ueberf. in Methyl-*i*-butylbenzol dch. *i*-Butylalkohol u. Chlorzink *H. Goldschmidt* 1067*a*.
- Toluol-diazo-phenol, Entst. aus Phenol-*o*-azo-*p*-amidotoluol durch Phenolkalium *O. Wallach* 2828*b*.
- s*-Toluoldisulfosäure, Entst. aus *o*- od. *p*-Amidotoluoldi-*m*-sulfosäure, Uebf. in Orcin *R. H. C. Nevile* und *A. Winther* 2992*b*.
- p*-Toluoldisulfoxyd s. *p*-Thio-
tolylsulfonsäuretolyläther.
- m*-Toluolsulfamid, Uebf. in Benzoësulfaminsäure dch. Permanganat *J. Remsen* 1757*b*.
- p*-Toluolsulfosäure, Uebf. i. *p*-Toluolsulfochlorid dch. Chlorsulfosäure *K. Heumann* und *P. Köchlin* 1118*a*.
- p*-Tolylacrylsäure, Entsteh. aus Malonsäureanhydrid dch. Toluol u. Aluminiumchlorid, Eig., Entst. aus *p*-Tolylbenzoësäure dch. Essigsäureanhydrid v. *Pechmann* 888*a*.
- p*-Tolylechlorid, Uebf. in *p*-Tolyl-*o*-nitranilid, Tolylnitrotoluidid, Tolylnitroxylidid *H. Hübner* 365*a*.
- Tolylendiamin, Verh. geg. Chlor-
essigsäureäther *J. Zimmermann* 519*a*; Verh. geg. Epichlorhydrin *J. v. Hoermann* 1543*a*; Uebf. in Phenol-*o*-
azo-*p*-amidotoluol, Toluol-disazo-
phenol, β -Naphthol-azo-acetamido-
toluol *O. Wallach* 2827*b*; Uebf. in
Acetamidokresol, Amidokresol, γ -Or-
cin *ders.* 2831*b*.
- o*-Tolylelessigsäure, Entsteh. aus
o-Tolylbromid, Eig., Anal., Salze
dies. 1747*b*.
- m*-Tolylelessigsäure, Entst. aus
m-Xyllylbromid, Eig., Anal., Salze,
Aether *B. Radziejewski* u. *P. Wispek*
1746*b*.
- p*-Tolylelessigsäure, Entst. aus
p-Xyllylbromid, Eig., Anal., Salze
Aethyläther *dies.* 1744*b*.
- m*-Tolylglycocol, Entsteh. aus
m-Toluidin durch Chloressigsäure,
Kupfersalz (Eig., Anal.) *A. Ehrlich*
2011*b*.
- m*-Tolylglycocoläther, Entsteh.
aus *m*-Toluidin dch. Chloressigäther,
Eig., Anal. *ders.* 2012*b*.
- p*-Tolyl-*o*-nitranilid, Entst. aus
p-Tolylechlorid dch. *o*-Nitranilin,
Uebf. i. Anhydrotoluyldiamidobenzol
Hanemann u. *H. Hübner* 365*a*.
- p*-Tolylnitrotoluidid, Entst. aus
p-Tolylechlorid dch. Nitrotoluidin,

- Fig., Uebf. in Tolyldiamidotoluol-anhydrobase *Plate* und *H. Hübner* 366a.
- p*-Toluylylidid, Entst., Eig., Uebf. i. Toluylnitroxylidid, Tolyldiamidoxylididanhydrobase *Fricke* und *H. Hübner* 366a.
- p*-Tolylbenzenyltoluylenamidin, Entst. a. Benzoyl-*o*-nitroditolylamin dch. Reduktion, Eig., Anal., Salze *E. Belthmann* 833a.
- p*-Tolylborchlorid, Entstehg. aus Quecksilberditolyl dch. Borchlorid, Eig. *A. Michaelis* u. *P. Becker* 185a.
- Tolylborsäure, Entst. aus Tolylborchlorid, Eig., Anal., Quecksilberderivate *A. Michaelis* und *P. Becker* 185a.
- Tolyl carbaminthioäthyläther, s. Tolythiurethan.
- o*-Tolyl carbaminthioäthylen, Entst. *W. Will* und *O. Bielschowsky* 1318a.
- p*-Tolyl carbaminthiäthylen, Entst. aus *p*-Tolyldithiocarbaminäthylen dch. Jodmethyl u. Kali, Eig. *dies.* 1315a.
- o*-Tolyl carbaminthiomethyl, Entst., Eig. *dies.* 1317a.
- p*-Tolyl carbaminthiomethyl, Entst. aus *p*-Tolyldithiocarbaminmethyl, Eig., Anal. *dies.* 1310a.
- o*-Tolyldithiocarbaminäthylen, Entst., Eig., Anal. *dies.* 1317a.
- p*-Tolyldithiocarbaminäthylen, Entst. aus *p*-Tolylimidotolylcarbaminthioäthylen, Eig., Anal., Uebf. in *p*-Tolylcarbaminthiäthylen, Phenylimidotolylcarbaminthiäthylen *dies.* 1314a.
- p*-Tolyldithiocarbaminmethyl, Entst. aus *p*-Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl, Eig., Anal. *dies.* 1310a.
- o*-Tolyldithiurethan, Entst., Eig. *dies.* 1317a.
- p*-Tolyldithiurethan, Entst. aus *p*-Tolylimidotolylcarbaminthiäthyl, Eig., Anal., *dies.* 1312a.
- Tolyldiamin, Uebf. in Dinitrophenylphenyldiamin dch. α -Dinitrochlorbenzol *H. Leymann* 1237a.
- o*-Tolyldiazin, Eig., Salze *E. Fischer* 2254b.
- o*-Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl, Entst. aus *p*-Ditolythioharnstoff, Eig., Anal. *W. Will* u. *O. Bielschowsky* 1316a.
- p*-Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl, Entst. aus *p*-Ditolythioharnstoff dch. Jodäthyl, Eig., Anal., Uebf. in *p*-Tolyldithiurethan, *p*-Tolylurethan *dies.* 1312a.
- o*-Tolylimidotolylcarbaminthioäthylen, Entst., Eig., Anal. *dies.* 1317a.
- p*-Tolylimidotolylcarbaminthioäthylen, Entst. aus *p*-Ditolylharnstoff durch Äthylenbromid, Eig., Anal., Uebf. in *p*-Tolyldithiocarbaminäthylen *dies.* 1314a.
- o*-Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl, Entst., Eig., Anal. *dies.* 1317a.
- p*-Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl, Entst. aus *p*-Ditolylharnstoff dch. Jodmethyl, Eig., Anal., Chlorhydrat, Sulfat, Uebf. in Carbiditolylimid, Tolyldithiocarbaminmethyl *dies.* 1310a; Uebf. in *p*-Tolylcarbaminthiomethyl *dies.* 1311a.
- Tolylmethylketon, Darst. aus Toluol und Essigsäureanhydrid durch Aluminiumchlorid, Eig., Dibromid *A. Michaelis* 186a.
- o*-Tolyl- α -naphthylthioharnstoff, Entst., Eig., Anal., Verh. geg. Schwefelsäure *K. Mainzer* 1416a.
- o*-Tolyl- β -naphthylthioharnstoff, Verh. geg. Schwefelsäure, Entst. aus *o*-Tolylsenföl dch. β -Naphtylamin *ders.* 1418a.
- p*-Tolyl- α -naphthylthioharnstoff, Entst. aus *p*-Tolylsenföl dch. α -Naphtylamin, Verh. geg. Schwefelsäure *ders.* 1416a.

- p*-Tolyl- β -naphthylthioharnstoff, Verh. geg. Schwefelsäure, Entst. aus *p*-Tolylsenfölsäure, β -Naphthylamin *ders.* 1419a.
- i*-Tolylphenylphosphin, Entst. aus Benzylchlorid dch. *i*-Tolylbenzylphosphin, Eig., Anal. A. Michaelis u. L. Gleichmann 1963b.
- o*-Tolylphosphin, Entst., Eig. A. Michaelis u. C. Panek 1450a.
- o*-Tolylphosphinsäure, Entst., Eig. *dies.* 1450a.
- p*-Tolylphosphinsäure, Entst., Eig., Salze *dies.* 1450a.
- o*-Tolylphosphorchlorür, Entst. aus *o*-Quecksilberditolyl, Eig. *dies.* 1419a.
- p*-Tolylphosphorchlorür, Schmp., Uebf. in Tolyphosphorige Säure *dies.* 1449a.
- Tolylphosphorchlorür, Uebf. in Dimethyltolylphosphin, Diäthyltolylphosphin L. Czimatis 2014b.
- o*-Tolylphosphorige Säure, Eig. A. Michaelis u. C. Panek 1449a.
- p*-Tolylphosphorige Säure, Entst., Eig., Salze, Uebf. in Tolyphosphin, Tolyphosphinsäure *dies.* 1449a.
- p*-Tolylphosphoroxychlorid, Entst., Eig. *dies.* 1449a.
- p*-Tolylphosphortetrachlorid, Eig., Uebf. in Tolyphosphoroxychlorid *dies.* 1449a.
- o*-Tolylsenfölsäure, Ausbeute, Uebf. in gemischte Harnstoffe K. Mainzer 1413a.
- p*-Tolylsenfölsäure, Ausbeute, Uebf. in gemischte Harnstoffe *ders.* 1413a.
- o*-Tolylthiurethan, Entst., Eig. W. Will u. O. Bielschowsky 1317a.
- p*-Tolylthiurethan, Entst. aus *p*-Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl, Eig., Anal., Entst. aus *p*-Toluidin *dies.* 1313a.
- p*-Tolyltrimethylphosphoniumchlorid, Uebf. in Trimethylphosphorbenzbetaïn durch Permanganat A. Michaelis u. L. Czimatis 2018b.
- Torfmoor aus Bad Steben bei Hof, Anal. E. Reichardt 262a.
- Transfusion von Blut nach Sättigung m. Kohlensäure Landerer 2386b.
- Traubensäure, Löslichkeitskurve E. Leidie 2248b.
- Traubenzucker, Uebf. in Gährungsmilchsäure dch. Alkalien M. Nencki u. N. Sieber 85a; Uebf. in Milchsäure H. Kiliani 136a; — wasserfreier, Darst. A. Behr 1104a; — wasserfreier, Darst. aus wässriger Lösung O. Hesse 2349b; Verh. bei Kochen mit Kupferoxydhydrat J. Habermann u. M. König 2624b; Uebf. in Milchsäure bei Luftabschluss M. Nencki u. N. Sieber 2747b.
- Triäthylalkin, Uebf. in Alkidin (Vinyläthylamin) A. Ladenburg 1148a.
- Triäthylalkinjodür, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Propylendipiperidin *ders.* 1147a.
- Triamidobenzoësäure, Entst. aus δ -Diamidobenzoësäure-*p*-azo-*p*-benzolsulfosäure dch. Reduktion, Eig., Sulfat P. Griess 2200b.
- Triamidobenzol, Entst. aus *m*-Diamidobenzol-*p*-azo-*p*-benzolsulfosäure dch. Reduktion, Eig., Sulfat *ders.* 2196b; Entst. aus Dinitroazobenzol-*p*-sulfosäure H. Janovsky 2578b.
- Triäthylamin, Einw. auf s. Trichlorhydrin E. Reboul 3089b.
- Tribromacetessigäther, Entst. aus Acetessigäther, Eig., Anal. C. Duisberg 1380a.
- Tribromacrylsäure, Entsteh. aus Dibromjodaerylsäure durch Brom C. Mabery u. R. Lloyd 1756b.
- Tribrom-*o*-amidophenetol, Entsteh. aus *o*-Amidophenetol, Zersetz., Ueberführ. in Tribromdiazophenetol R. Mühlau u. P. Oehmichen 84a.
- Tribromanilin, Verh. geg. Salpetersäure, Entsteh. von Dibromdinitromethan S. M. Losanitsch 471a.

- Tri-*p*-brombenzylamin, Entsteh., Eig. *C. L. Jackson* 363a.
- Tribrom-*o*-diazophenetol, Entst. aus Tribrom-*o*-amidophenetol, Uebf. in Tribromphenetol *R. Mühlau* und *P. Oehmichen* 85a.
- Tribromdipropylacetolacton, Entsteh. aus Diallylessigsäure durch Brom, Eig., Anal. *E. Hjelt* 628a.
- Tribrompropionsäure, Entst. aus Dibromacrylsäure dch. Bromwasserstoff, Eig., Salze *H. B. Hill* und *C. W. Andrews* 2907b.
- Trichloracetamid, Ueberf. in Trichloracetamidchlorid durch Chlor *A. Steiner* 1607a.
- Trichloracetchloramid (Chloracetamsäure), Entst. aus Trichloracetamid dch. Chlor, Verh. gegen Ammoniak, Kali, Phosphorpentachlorid *ders.* 1607a.
- Trichloräthylalkohol, Entst. aus Urochloralsäure v. *Mering* 1020a.
- Trichlor-*p*-amidophenol, Entst. aus *p*-Amidophenol, Schmp. *R. Schmitt* u. *M. Andresen* 82a.
- Trichlorbromchinon, Entst., Eig., Uebf. in Chlorbromanilsäure *S. Levy* u. *G. Schultz* 373a.
- Trichlorbromhydrochinon, Entst. aus Trichlorchinon dch. Bromwasserstoffsäure, Eig., Uebf. in Trichlorbromchinon *dis.* 373a.
- Trichlorbutan, Entsteh. aus tert. Butylalkohol *de Bouvette* 946a.
- Trichlorbutylalkohol, Entst. aus Butylehloral durch Zinkäthyl, Eig., Uebf. in Trichlorbutylechlorid, Trichlorbutylacetat, Chlorcrotylalkohol *K. Garzarolli Thurnlackh* 2619b.
- α -Trichlorcarbopyrrolsäure, Entst. aus Perchlorpyrrol, Eigensch., *L. Ciamician* u. *L. Danesi* 1082a.
- Trichlorchinolin, Entsteh. aus Dichlorcarbostyryl dch. Phosphorpentachlorid, Eig., Anal. *P. Friedländer* u. *A. Weinberg* 1425a.
- Trichlorchinon, Uebf. in Dichlordiamidochinon, Chlordianilidochinon *H. v. Knapp* u. *G. Schultz* 371a.
- Trichlorchinonchlorimid, Entst. aus *p*-Amidophenol, Schmp., Uebf. in Dichlorchinondianilid, Dichlorchinondi-*o*-oxäthylanilid, Trichlorchinondimethylanilenimid *R. Schmitt* u. *M. Andresen* 82a.
- Trichlorchinondimethylanilenimid, Entsteh. aus Trichlorchinonchlorimid, Eig., Redukt. zu Trichlor-dimethylanilenamidophenol *dis.* 83a.
- Trichlordibromanilin, Entst. aus *s*-Dibromanilin, Eig., Anal. *C. Langer* 1329a.
- Trichlordimethylanilenamidophenol, Entst. aus Trichlorchinondimethylanilenimid, Eig., Sulfosäure *R. Schmitt* u. *M. Andresen* 83a.
- Trichloressigsäure, Verh. gegen Cyankalium *E. Bourgois* 931a.
- Trichlorhydrin, isomer, Entst., Eig. *P. v. Romburgh* 929a.
- s*-Trichlorhydrin, Einw. auf Triäthylamin *E. Reboul* 3089b.
- Trichlormethylsulfochlorid, Zersetz. in Tetrachlorkohlenstoff und schweflige Säure *E. Nölting* 1454a.
- Trichlor-*m*-nitranilin, Entst. aus *m*-Nitranilin, Eig., Anal. *C. Langer* 1063a.
- Trichlortoluchinon, Uebf. in Chlor-toluchinonsäure *H. v. Knapp* und *G. Schultz* 371a; in Trichlorbromhydrochinon *S. Levy* u. *G. Schultz* 373a.
- Tridecan, norm., Entst., Eigensch., Anal. *F. Kraft* 1699b.
- Triglinsäure, Entsteh. aus Guajol dch. Luft *J. Herzig* 1085a.
- Trikrätylphosphat, Entst. durch Phosphoroxychlorid *A. Weber* und *R. Heim* 640a.
- Trimesitylguanidin, Entsteh. aus Dimesitylthioharnstoff, Eig., Anal. *J. Eisenberg* 1014a.

- Trimethylaesculetinsäure, Entst. aus dem Aether, Eig., Anal., Salze *F. Tiemann u. W. Will* 2082*b*.
- Trimethylaesculetinsäuremethylether, Entsteh. aus Dimethylaesculetin durch Jodmethyl, Eig., Anal., Uebf. in Trimethylaesculetinsäure *dies.* 2082*b*.
- Triäthylalkinjodür, Ueberführ. in Aethentetraäthyldiamin dch. Silberoxyd *A. Ladenburg* 1149*a*.
- Trimethylamin, Einwirk. auf α -Dinitrochlorbenzol, Uebf. in Dinitrodimethylanilin *H. Leymann* 1233*a*.
- o-m*-Trimethylbenzol, s. a. Hemelithol.
- Trimethylcarbinol, Beständigkeit *B. Pawlowski* 3084*b*; s. a. tert. Butylalkohol.
- Trimethylen, Entst. aus Trimethylenbromid, Eig., Uebf. in *norm*-Propyljodid *A. Freund* 2363*b*.
- Trimethylenbromid, Uebf. in Trimethylen dch. Natrium *ders.* 2362*b*.
- Trimethylenglycol, Entsteh. aus *norm*-Propylenbromid durch Silberoxyd *F. Beilstein u. E. Wiegand* 1497*a*; s. a. Propylenglycol, symm.
- Trimethylenoxyd, Darst., Verhalt. *J. Kablukow* 1448*a*; *B. Tollens* 1629*b*.
- Trimethylphosphorbenzobetaïn, Entst. aus *p*-Tolyltrimethylphosphoniumchlorid dch. Permanganat, Eig., Anal., Salze *A. Michaelis u. L. Czimatis* 2018*b*.
- Trimethylsulfinjodür, Entst. aus Jodmethyldch. Arsensulfür *H. Klinger* 881*a*.
- Trinaphtylphosphat, Entsteh. dch. Phosphoroxychlorid *A. Weber u. R. Heim* 640*a*.
- Trinitroacetylchloranisidin, Entst. aus Acetylchloranisidin, Eig. *F. Herold* 1686*b*.
- Trinitroazobenzolsulfosäure, Entst. aus Azobenzolsulfosäure, Eig., Salze *J. v. Janovsky* 2371*b*.
- Trinitroazobenzol-*p*-sulfosäure, Entst. aus Azobenzol, Eig. *ders.* 2579*b*.
- Trinitrobenzylphenol, Entst. aus Benzylphenolsulfosäure, Eigenschaft *E. Rennie* 364*a*.
- Trinitro-*p*-benzylphenol, Entst., Const., Uebf. in *p*-Nitrobenzoesäure *ders.* 1581*a*.
- Trinitrodibromdiphenyl, Entst. aus Dibromdiphenyl, Eig., Analyse *E. Lellmann* 2838*b*.
- Trinitro-*m*-kresol, Eig., Anal., Pikrat, Const., Uebf. in Aethyläther *E. Nölting u. E. von Salis* 1861*b*.
- Trinitro-*m*-kresoläthyläther, Entst., Eig., Anal., Verh. geg. Kali, Uebf. in Trinitro-*m*-toluidin, Const. *E. Nölting u. E. v. Salis* 1864*b*.
- Trinitro-*m*-toluidin, Entst. aus Trinitro-*m*-kresoläthyläther, Eig., Anal., Const. *dies.* 1864*b*.
- Trinkwasser, hygienische Bedeutung und rationelle Prinzipien für Untersuchung und Beurtheilung *M. Barth* 1218*a*; s. a. Wasser.
- Triphenyläthan, Entst. aus Benzol dch. Aluminiumchlorid od. aus Chlor-diphenyläthan dch. Benzol u. Aluminiumchlorid, Eig. *E. Waas* 1128*a*.
- Triphenylarsin, Entst. aus Arsenchlorür dch. Brombenzol u. Natrium, Eig. *A. Michaelis u. A. Reese* 2876*b*.
- Triphenylmethan, Darstellung aus Benzol, Chloroform u. Aluminiumchlorid *C. Friedel u. Crafts* 361*a*.
- Triphenylphosphat, Entst. durch Phosphoroxychlorid *A. Weber u. R. Heim* 640*a*.
- Triphenylphosphin, Entst. aus Phosphenylchlorid dch. Brombenzol u. Natrium, Eig., Uebführ. in Triphenylphosphoniumhydroxyd, Triphenylphosphinsulfid, Verhalt. gegen Jodmethyl, Methylenjodid, Aethylenbromid *A. Michaelis u. L. Gleichmann* 802*a*. Entst. aus Brombenzol,

- Natrium und Phosphorchlorür *A. Michaelis* und *A. Reese* 1610a.
- Triphenylphosphinsulfid, Entst. aus Triphenylphosphin dch. Schwefel, Eig., Anal. *dies.* 803a.
- Triphenylphosphoniumhydr-oxyd, Entst. aus Triphenylphosphin dch. Jodwasserstoff, Eig., Anal. *dies.* 803a.
- Triphenylstibin, Entst. aus Antimonchlorür dch. Brombenzol u. Natrium, Eig., Chlor-, Bromadditionsprodukte *A. Michaelis* u. *A. Reese* 2877b.
- Tropigenin, Entst. aus Tropin dch. Oxydation, Eig., Platinsalz, Goldsalz, Anal., Verh. geg. Jodmethyl *G. Merling* 289a.
- Tropidin, Uebf. in Dibrommethylpyridin u. Aethylenbromid *A. Ladenburg* 1029a; in Dibrompyridin *ders.* 1141a.
- Tropilen, Uebf. in Adipinsäure dch. Oxydation *A. Ladenburg* 1028a.
- Tropin, Verh. geg. Methyljodid, Uebf. in Tropigenin dch. Kaliumpermanganat *G. Merling* 287a; Zur Geschichte *K. Kraut* 462a; Uebf. in Nitrotropin, Phenylacetropin *A. Ladenburg* 1025a; Const. *ders.* 1030a.
- Tuff, Ablagerung von vulkanischem — bei Salerno, Anal. *L. Ricciardi* 264a.
- Tyrosin, Abscheidung des Stickstoffs, Const. *G. Körner* und *A. Menozzi* 529a; Verh. im Thierkörper *H. Blendemann* 1205a; Entst. aus Phenylalanin *E. Erlenmeyer* und *A. Lipp* 1545a; Drehungsvermögen *J. Mauthner* 2248b; Verh. im Organismus *C. Schotten* 2920b.
- U.**
- Ueberchlorsäure *cf. a. Berthelot* 2213b.
- Uebersättigte Salzlösungen, Theorie *G. Marpmann* 75a.
- Uebersalpetersäure, Bildung und Zersetzung dch. elektrischen Strom, Zus., Äquivalentvolumen *P. Hautefeuille* u. *J. Chappuis* 1435a.
- Ueberschwefelsäure, unrichtige Benennung *D. Mendelejew* 242a.
- Umbellulsäure, Isolirung aus der Nuss des California Bay-tree, Eig., Silbersalz, Aether *J. M. Stillmann* u. *E. C. O'Neill* 2919b.
- Undecan, norm-, Darst., Eig., Anal. *F. Kraft* 1697b.
- Undecylensäure, Uebf. in norm-Nonylsäure *ders.* 1691b.
- Unterechlorige Säure, Salze, Bildung durch elektrischen Strom aus Chlormetallen *A. Lidow* u. *W. Tichomirov* 1568a.
- Unterechlorsäure, Dampfdichte *L. Pebal* 2226b; Einw. auf Hexylen *J. Domac* 2248b.
- Unterjodigsäure, Existenzbeweis, Kalksalz *G. Lunge* und *R. Schoch* 1883b.
- Unterphosphorsäure, Salze *F. Salzer* 524a.
- Untersalpetersäure, Verhalten zu Schwefelsäure *G. Lunge* 488a; spezifische Wärme *Berthelot* u. *Ogier* 1075a.
- Untersalpetrigsäure, Baryumsalze, Entst., Eig., Anal., Zweibasizität *W. Zorn* 1007a; Entst. aus Natriumnitrat dch. Eisenoxydulhydrat *ders.* 1258a.
- Unterschweflige Säure, Salze, Veränderlichkeit der Lösungen *S. U. Pickering* 80a; Verh. zu Quecksilberjodid *J. M. Eder* u. *G. Ullm* 1337a.
- m-Uramidobenzoësäure, Entst. aus m-Cyanamidobenzoësäure durch Salzsäure, Eig., Anal. *J. Traube* 2117b; Eig., Verh. *ders.* 2122b.
- Uramidodinitrophenol, Entst. aus Aethoxycarbimidamidodinitrophenol *P. Griess* 450a.
- p-Uramidophenylessigsäure, Entst. aus p-Cyanamidophenylessigsäure, Eig. *J. Traube* 2122b.

- Uran, Eig., Atomgewicht *C. Zimmermann* 847a; Verh. geg. Zink, geg. Kaliumbichromat *ders.* 2617b.
- Urethan, Entst. aus Natriumäthylat *deh.* *Chloreyan J. Ponomareff* 515a.
- Urochloralsäure, Entst. im Thierkörper, Zus., Uebf. in Trichloräthylalkohol u. Glycuronsäure v. *Mering* 1020a.
- Usninsäure, Umsetzungsprodukte, *Const. E. Paternó* 2240b.
- Ustilago Maidis, Analyse *H. B. Parsons* 1578a.
- V.
- Valeramid, Uebf. in *i*-Butylvalerylharnstoff, *i*-Butylamin *deh.* alkalisch. *Brom A. W. Hofmann* 758a; Entst. aus Ammoniumvaleriat *deh.* Erhitzen *ders.* 982a.
- Valeriansäure, Isolirung aus den Destillationsprodukten des Colophoniums *A. Renard* 2257b.
- i*-Valeriansäure, Uebf. in Methyl-oxybernsteinsäure, β -Nitro-*i*-valeriansäure, Nitro-*i*-propan *J. Brecht* 2318b.
- Valeridin, Zus. *N. Ljubavin* 248a.
- Valerolacton, Entst. aus Oxypropylmalonlactonsäure *E. Hjelt* 623a.
- Vanadin, Gewinnung *G. Witz* 1463a.
- Vanadintrichlorid, Entst. aus Vanadintrisulfid *W. Halberstadt* 1619b.
- Vanadium, Darst. aus Bessemer-schlacken *G. Witz u. F. Osmond* 2358b.
- Vanillin, Entst. aus Curcumin *C. L. Jackson u. A. E. Menke* 1762b; Entst. aus γ (p)-Nitro-m-methoxybenzaldehyd *F. Tiemann u. R. Ludwig* 2058b; Uebf. in Propionhomofersäure *deh.* Propionsäure *F. Tiemann u. R. Kraaz* 2060b; Verb. zu Pyrogallolvanillin u. Phloroglucinvanillin *C. Ettl* 2623b.
- Verbrennung, unvollständige, von Gasen *C. Bötsch* 522a; Demonstration der Gewichtszunahme, Vorlesungsversuch *A. W. Hofmann* 2657b;
- von Sauerstoff in Wasserstoff, Vorlesungsversuch *ders.* 2661b.
- Verbrennungstemperatur der Kohlensäure u. des Wasserdampfes *Mallard u. Le Chatelier* 349a.
- Verbrennungswärme, Beziehung zum Brechungsvermögen organischer Körper *J. Thomsen* 66a; — des Acetylen, Propargyls und Benzols *ders.* 328a; Bildung v. Wasserstoffhyperoxyd *A. Schuller* 719a; s. a. Wärme.
- Verdauung der Cellulose *H. Tappeiner* 999a; Eigene — des Magens *A. Réchamp* 1583a; — der Mikrozymen des Magens *ders.* 1584a; Erzeugung ptomainartig. Substanzen *ders.* 1584a; — der Fette und der Cellulose *Duclos* 1584a; Pankreas — *ders.* 1584a; — des Darmes *ders.* 1584a.
- Verzögerung chemischer Reaktionen *J. J. Hood* 2208b.
- Vegetarier, sog. Ernährung *T. Cramer* 2264b.
- Viridin, s. a. Diphenyldiamidotriphenylmethan *R. Meldola* 1580a.
- Vinyldiäthylamin, Entst. aus Triäthylalkin, Goldsalz *A. Ladenburg* 1148a.
- Violaceen, Gehalt an Salicylsäure *F. Mandelin* 1091a.
- Violursäure, Silbersalz, Uebf. in Benzylviolursäure *M. Conrad u. M. Guthzeit* 2849b.
- Vitellorubin, Isolirung aus Seespinneneiern, Eig. *R. Maly* 1205a.
- Vitellolutein, Isolirung aus Seespinneneiern, Eig. *ders.* 1205a.
- Volumen, Constanz nach Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff *deh.* Verpuffung, Vorlesungsversuch *A. W. Hofmann* 2656b; Specifisches — der Elemente in flüssigen und festen Körpern *M. Schalfesjew* 2209b; Specifisches —, Beziehungen zu den Siedepunkten *W. Stadel* 2559b; Specifisches — flüssiger Verbindungen *W. Lossen* 2732b.

Volumengewicht von Bromwasserstofflösung *Biel* 1090a; — d. Wassergases, Demonstration in Vorlesungen *A. W. Hofmann* 2661b; — des Schwefelsäuremonohydrats *A. Scherzel* 2734b.

Volumengesetz für den tropfbar flüssigen Zustand *F. Krafft* 1711b.

Volumetrische Analyse des Ammoniaks, Vorlesungsversuch *A. W. Hofmann* 2664b.

Vögel, Harnsäureausscheidung *P. Caze-neuve* 258a.

Vogelbeeren, Säuregehalt *E. Johanson* 543a.

Vorlesungsversuche, Blaue Farbe des Wassers *V. Meyer* 297a; Umwandlung des gelben in rothen Phosphor *ders.* 298a; Einw. von Wasser auf Wismuthjodid *M. M. P. Muir* 395a; Verh. von Zinkstaub und Schwefel *H. Schwarz* 2505b; Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure *A. W. Hofmann* 2656b; Volumetrische Erscheinungen beim Uebergang des Wasserstoffs u. Chlors in Chlorwasserstoff *ders.* 2656b; Verbrennungs-Erscheinungen *ders.* 2658b; Gleichvolumigkeit d. Kohlensäure mit dem bei ihrer Bildung verbrauchten Sauerstoff *ders.* 2660b; Verbrennung v. Sauerstoff in Wasserstoff *ders.* 2661b; Volumgewicht des Wassergases *ders.* 2661b; Volumetrische Beziehung zwischen flüssigem u. gasförmigem Wasser *ders.* 2662b; Dichtigkeitsmaximum des Wassers *ders.* 2662b; Zerlegung des Wassers dch. metallisches Natrium *ders.* 2663b; Alternirende Zerlegung u. Wiederbildung des Wassers *ders.* 2664b; Volumetrische Analyse d. Ammoniaks *ders.* 2664b; Volumetrische Beziehung des Ammoniakgases zu dem in ihm enthaltenen Stickstoff *ders.* 2666b; Verflüssigte Gase *ders.* 2666b; Schwefelsäurefabrikation *ders.* 2670b; Experimentale Demonstration des Dulong-Petit'schen Gesetzes *ders.*

2672b; Aequivalenz von Blei und Zink *ders.* 2676b; Umgekehrter Leidenfrost'scher Versuch *ders.* 2676b. Vulpinsäure, Const. *A. Spiegel* 1550a.

W.

Wachs s. a. Bienenwachs.

Wärme bei Lösen von Gemischen fester Salze *W. Ostwald* 349a; *P. Chroustchoff* 2335b.

Wärme bei Bildung d. Wassers *A. Schuller* 719a; von Sulfurylchlorid, Thionylchlorid, Pyrosulfurylchlorid *J. Ogier* 720a; der Oxychlorüre des Magnesium *G. André* 721a; der Ferricyanwasserstoffsäure *Berthelot* 721a. 914a; von Quecksilberhaloidsalzen *ders.* 721a. 916a; von Sulfo-cyansäure u. Sulfocyanaten *Joannis* 917a; u. bei Explosion von Schwefelstickstoff *Berthelot* u. *Vieille* 1432a; von Palladiumverbindungen *Joannis* 2356b; von Tetrachlor kohlenstoff u. Perchloräthylen *J. Thomsen* 3000b, von schwer verbrennbaren, flüchtigen organischen Körpern, Bestimmungsmethode *derselbe* 2996b; von Jodchlorür, Jodtrichlorid *ders.* 3022b; von Schwefelchlorür, Selenchloriden; Tellurchlorid *ders.* 3023b; von Jodblei *Berthelot* 2084b.

Wärme bei Verbrennung des Acetylen *J. Thomsen* 328a; des Kohlenstoffs *D. Mendelejew* 1555a.

Wärme, specifische, von Essigsäuredampf *Berthelot* u. *Ogier* 2352b; von Chlorbrom, Chlorjod, Bromjod, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff *K. Strecker* 2352b; des Silberjodid und verschiedener Legirungen *M. Belloti* u. *R. Romanese* 2898b.

Wärmecapacität der gasförmigen Untersalpetersäure *Berthelot* u. *Ogier* 1075a.

Wallnussaschen, Gehalt an Vascu-lose, Cellulose u. Paracellulose *E. Fremy* u. *Urbain* 87a.

Wagnerit *cf.* *A. Ditte* 1750*b*.

Wasser, Zersetzung dch. glühendes Eisen in Glasröhren *M. Rosenfeld* 160*a*; dch. Magnesium *ders.* 161*a*; Erkennung der blauen Farbe zum Vorlesungsversuch *V. Meyer* 297*a*; Unters. m. Permanganat *A. Dupré* 541*a*; Verb. mit Kohlensäure *S. Wroblewski* 726*a*. 1183*a*; Zersetzung dch. schwache elektrische Ströme *D. Tommasi* 1183*a*; des toten Meeres, Vorkommen von Lithion u. Borsäure *Dieulafoy* 1442*a*; des Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien *R. Fresenius* 1594*a*; Untersuchung der Mineralquelle zu Slanik in Rumänien *S. Konya* 1775*b*; Dichtigkeitsmaximum, Demonstration in Vorlesungen *A. W. Hofmann* 2662*b*; Zersetzung dch. metallisches Natrium, Vorlesungsversuch *ders.* 2663*b*; Volumengewicht des Gases, Vorlesungsversuch *ders.* 2661*b*; Beziehung zwischen flüssigem u. gasförmigem *ders.* 2662*b*; alternirende Zerlegung u. Wiederbildung dch. elektrischen Strom, Vorlesungsversuch *ders.* 2664*b*; Best. der organischen Substanz *J. W. Mallet* 2930*b*; Best. des Ammoniak *C. W. Marsh* 2930*b*; Ablauf—, Best. von Chlorkalk *A. Anthony* 2931*b*; Gruben— bei Scharfenberg bei Meissen, Anal. *H. Fleck* 2931*b*; Best. d. Carbonate der alkalischen Erden auf volumetr. Wege *A. Houzeau* 3097*b*; aus Schlammvulkanen die Naphta begleitend, Anal. *A. Potilitzin* 3099*b*; s. a. Trinkwasser.

Wasser, natürliche, Verhältnisse von Kali zu Natron *C. Cloëz* 726*a*; Best. organischer Substanz dch. ammoniak. Silberlösung *H. Leffmann* 957*a*.

Wasserdampf, Zersetzung dch. elektrische Entladungen *Dehérain* u. *Maquenne* 79*a*.

Wasserstoff, Verbindung mit Sauerstoff durch elektrische Entladungen

dis. 79*a*; Best. in Generatorgasen *G. Lange* 1091*a*; Vereinigung mit Chlor ohne Eintreten einer Volumenveränderung *A. W. Hofmann* 2656*b*; nascirender vgl. *D. Tommasi* 2091*b*.

Wasserstoffhyperoxyd, Entsteh. bei Oxydationsprocessen, Struktur, Reaktionen *M. Traube* 663*a*; Bildungsbedingungen bei Oxydation der Terpene *W. Radulowitsch* 1461*a*; Wirkung auf organisierte u. lösliche Fermente *P. Bert* u. *P. Regnard* 1585*a*; zersetzende Einw. organisierter Materien *A. Béchamp* 1768*b*; Elektrolyse *Berthelot* 2212*b*; Bildung bei Verbrennungen *A. Schuller* 719*a*; Einw. auf Titansäure *A. Piccini* 2221*b*; Einw. auf die rothfärbende Substanz des Blutes und auf das Hämatosin *A. Béchamp* 2271*b*; Bildung durch Kalilauge u. Kupfer *S. Kappel* 2359*b*; Entst. *Kingzett* 2750*b*; Entwicklung von Sauerstoff durch Fibrin, hemmender Einfluss der Blausäure *A. Béchamp* 3092*b*.

Weidengallen, Unters. *E. Johanson* 2272*b*.

Wein, Titrirung des Oenolins u. Oenotannins in — *F. Jean* 89*a*; Best. der schwefligen Säure *B. Haas* 154*a*; Best. des Gips *E. Houdard* 264*b*; Prüfung auf Fuchsin, Orseille, Persio *B. Haas* 597*a*; Best. des Trockenrückstandes *E. Maumené* 397*a*; Best. der schwefligen Säure *L. Liebermann* 437*a*, 439*a*; Mangangehalt *E. Ostermayer* 542*a*; verschiedener Abstammung, Anal. *R. Kayser* 739*a*; Roth-, Nachweis von Fuchsin *P. Pastrovich* 808*a*; Anal. *J. Nessler* u. *M. Barth* 959*a*; Anal., Verfälschung *L. Roesler* 1093*a*, *R. Kayser* 1094*a*; Best. des Tannins u. der Oenogallussäure *F. Jean* 1095*a*; Best. von Glycerin in süßem — *E. Borgmann* 1217*a*; aus Jahrgang 1879, Untersuchung *F. Musculus* u. *C. Anthor* 1218*a*; Analyse *J. Nessler* u. *M. Barth* 1218*a*;

- Nachweis der schwefligen Säure *V. Wartha* 1898*a*; Extraktbest. u. Glycerinbest. *R. Kayser* 1587*a*; Best. des Weinstains u. der Weinsäure *ders.* 1589*a*; Zulässigkeit v. gegypstem — *M. Nencki* 1593*a*; Zus. der Trester—e *A. Girard* 2393*b*; Best. der adstringirenden Bestandtheile *ders.* 2393*b*; Nachweis der schwefligen Säure *L. Liebermann* 2553*b*; Verhalten zu Thon *R. Kayser* 2759*b*; Roth-, Farbstoff Oenocyanin, Verh. *E. J. Maumené* 3086*b*.
- Weinsäure, *r*-, *l*-, Traubensäure, Löslichkeitskurven in Wasser *E. Leidie* 2248*b*; Uebf. in Bernsteinsäure *deh.* Gährung *F. König* 172*a*; trocken Destillation *L. Liebermann* 428*a*; Best. *C. Anthon* 1217*a*; Best. im Wein *R. Kayser* 1589.
- r*-Weinsäureäther, Entst., Eig. *A. Pictet* 2242*b*.
- Weinstein, Best. *C. Anthon* 1217*a*; Best. im Wein *R. Kayser* 1589*a*.
- Weintrauben, Reifen *C. Anthon* 1202*a*.
- Wismuth, volumetr. Best. als Oxalat *M. M. P. Muir* u. *C. E. Robbs* 394*a*.
- Wismuthjodid, Einw. von Wasser (Vorlesungsversuch) *M. M. P. Muir* 395*a*.
- Wismuthjodkalium, Verh. zu organischen Basen *K. Kraut* 375*a*; Anw. als Reagens auf Alkaloide *F. Maugini* 2275*b*;
- Wismuthnitrat, arsenhaltiges basisches *S. W. Lambert* 964*a*.
- Witherit, Entst. auf künstl. Wege *L. Bourgeois* 1754*b*.
- Wolframborsäure, Salze *D. Klein* 923*a*.
- Wolframbronzen, Anal., Darst., *J. Philipp* 499*a*.
- Wolframsäure, colloïdale, Analogie mit *p*-Wolframsäure *D. Klein* 241*a*.
- Wolframsilicate, Verhältniss zu Wolframboraten *ders.* 241*a*.
- Wolframverbindungen, Reduktion *O. Frh. v. d. Pfordten* 2975*b*.
- Wollastonit, Wirkung von Natriumhydrat u. -carbonat *W. Flight* 1441*a*.
- Wolle, Erkennung u. quant. Best. in Geweben *Remont* 88*a*.
- X.**
- Xanthin, Uebf. in Theobromin *deh.* Jodmethyl, in Coffein, Const. *E. Fischer* 454*a*; Gehalt in thierischen Organ. *A. Kossel* 1770*b*.
- Xeronsäure, Identität m. Diäthylfumarensäure *W. Roser* 1321*a*; Uebf. in Propionsäure, Const., Beziehung zur Pyrocinchonsäure *ders.* 2012*b*.
- p*-Xylenol, Uebf. in Nitro-*p*-xylene, *p*-Xylenolcarbonsäure *V. Oliveri* 1577*a*.
- p*-Xylenolcarbonsäure, Entstg., Eig., Barytsalz *ders.* 1578*a*.
- Xylidin, Entst. aus Brom-*p*-toluidin *deh.* Jodäthyl u. Natrium *A. Claus* 316*a*; Uebf. in *p*-Tolylxylidid, *p*-Tolylnitroxylidid, *p*-Tolyldiamidoxylididanhydrobase *Fricke* und *H. Hübner* 366*a*.
- γ -*m*-Xylidin, Verh. bei Rosanilinbildung *A. Rosenstiehl* u. *M. Gerber* 2367*b*.
- m*-Xylidin, Verbindungen m. Metallsalzen *A. R. Leeds* 1767*b*.
- s*-Xylidin, Verh. bei Rosanilinbildung *A. Rosenstiehl* u. *M. Gerber* 2367*b*.
- α -*m*-Xylidin, Verhalten bei Rosanilinbildung *A. Rosenstiehl* u. *M. Gerber* 2367*b*.
- Xylitöl, Entst. aus Aceton *A. Pinner* 586*a*.
- Xyliton, Entst. aus Aceton, Eig., Anal., Verh. geg. Kaliumpermanganat *ders.* 589*a*; geg. Natriumbisulfit *ders.* 594*a*.
- Xylol, Einw. auf Phtalsäureanhydrid *F. Meyer* 636*a*; Uebf. in Dixylol *deh.* Schwefelsäure *V. Oliveri* 1577*a*.

- o*-Xylol, Uebf. in *o*-Xylylbromid, *o*-Xylylenbromid, *o*-Toluylessigsäure *B. Radziszewski* u. *P. Wispek* 1747*b*.
m-Xylol, Uebf. in Dimethyldesoxybenzoin dch. Phenyllessigsäurechlorid und Aluminiumchlorid *C. Söller* 1681*b*; Uebf. in *m*-Xylylbromid, *m*-Xylylenbromid, *m*-Toluylessigsäure *dies.* 1745*b*.
p-Xylol, Uebf. in *p*-Xylylbromid, *p*-Xylylenbromid, *p*-Toluylessigsäure *dies.* 1743*b*.
o-Xylolphtaloylsäure, Entst. aus *o*-Xylol, Phtalsäureanhydrid u. Aluminiumchlorid, Eig., Const. *F. Meyer* 637*a*.
m-Xylolphtaloylsäure, Entst. aus *m*-Xylol, Phtalsäureanhydrid u. Aluminiumchlorid, Eig., Constitution *ders.* 637*a*.
p-Xylolphtaloylsäure, Entst. aus *p*-Xylol, Phtalsäureanhydrid u. Aluminiumchlorid, Eig., Constitution *ders.* 638*a*.
 α -Xylolbenzoylsulfamid, Baryumsalz, Entst., Eig. *R. W. Mahon* 2919*b*.
 β -Xylolbenzoylsulfamid, *ders.* 2919*b*.
o-Xylylbromid, Entst. aus *o*-Xylol, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Toluylessigsäure *B. Radziszewski* u. *P. Wispek* 1747*b*.
m-Xylylbromid, Entst. aus *m*-Xylol, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Toluylessigsäure *dies.* 1745*b*.
p-Xylylbromid, Entst. aus *p*-Xylol, Eig., Anal. *dies.* 1743*b*.
o-Xylylenbromid, Entst. aus *o*-Xylol, Eig., Anal. *dies.* 1747*b*.
m-Xylylenbromid, Entst. aus *m*-Xylol, Eig., Anal., Uebf. in *m*-Toluylessigsäure *dies.* 1745*b*.
p-Xylylenbromid, Entst. aus *p*-Xylol, Eig., Anal. *dies.* 1744*b*.
Xylylphosphinsäure, Eig. *A. Michaelis* u. *C. Panek* 1450*a*.
Xylylphosphorchlorür, Entst., Siedp., Uebf. in Xylylphosphorige Säure *dies.* 1450*a*.
Xylylphosphorige Säure, Entst., Eig. *dies.* 1450*a*.
- Y.
- Yttriumformiat, Doppelsalz mit Terbiumformiat *H. E. Roscoe* 1278*a*.
- Z.
- Zähigkeit, spezifische, Beziehung zur chemischen Constitution *A. Handl* 240*a*.
Zelle, Absterben der pflanzlichen *O. Loew* u. *T. Bokorny* 383*a*; Beziehungen des Sauerstoffs zum Leben der — *M. Nencki* u. *N. Sieber* 2748*b*.
Zellen, reducirende Eigenschaften lebender — *J. Reinke* 107*a*.
Zellkern, Chemie des — *A. Kossel* 2923*b*.
Zimmtblätteröl, Zus. *E. Schaer* 2624*b*.
Zimmtsäure, antiseptische Eigensch. *J. B. Barnes* 386*a*.
Zimmtsäurederivate *cf.* *E. Erlenmeyer* 2159*b*.
p-Zimmtsulfosäure, Ueberf. in -Chlorid, -Amid, -Amin *C. Palmer* 2911*b*.
Zink, Titrirung mit Thalliumpapier *M. Schröder* 262*a*; volumetr. Best. mit Schwefelnatrium bei Anwendg. von Phenolphthalein als Indikator *C. A. M. Balling* 394*a*; Einw. von Schwefelsäure *C. E. Robbs* 921*a*; Siedepunkt *J. Violle* 1078*a*; quant. Trennung von den Metallen *ders.* Gruppe *Baubigny* 1184*a*; elektrolytische Best. *A. Millot* 1215*a*; volumetr. Bestimm. m. Ferrocyankalium *R. W. Mahon* 1464*a*; explosive Verbindungen mit den Metallen der Platingruppe *H. Saint-Claire Deville* u. *H. Debray* 1751*b*; Verhalten von — staub geg. Schwefel *H. Schwarz* 2505*b*.

- Zinkammoniumchloride, *G. André* 1188 a.
- Zink-Kohlebecher, Anw. bei der Elektrolyse *Berthelot* 1755 b.
- Zinkoxychloride, Entst. *G. André* 1751 b.
- Zinn, Uebf. in Zinntetrachlorid dch. Chlorsulfosäure *K. Heumann* u. *P. Köchlin* 419 a; Einw. von Schwefelsäure *C. E. Robbs* 921 a; Nachweis neben Antimon *M. M. P. Muir* 958 a; Einw. von Sulfarylchlorid *P. Köchlin* u. *K. Heumann* 1737 b; Einw. von Salpetersäure *R. Weber* 2617 b; Trennung von Antimon *A. Weller* 2632 b.
- Zinndisulfid, Verbindungen mit Schwefelalkalien und Selenalkalien *A. Ditte* 2735 b.
- Zinnoxidul, Verh. gegen Wasser, Essigsäure, Salzsäure, Salmiak *A. Ditte* 1077 a; Einw. alkalischer Lösungen *ders.* 1189 a.
- Zinnsäure, Dimorphismus *M. Levy* u. *L. Bourgeois* 1442 a.
- Zinnsulfür, Einw. der Alkalisulfide *A. Ditte* 1570 a.
- Zinntetrachlorid, Entst. aus Zinn dch. Chlorsulfosäure *K. Heumann* u. *P. Köchlin* 419 a.
- Zucker, Inversion dch. Kohlensäure *Maumené* 253 a; Uebf. in Inactose *ders.* 253 a; Ausscheidung im Diabetes mellitus, Einfluss der Muskelarbeit *H. Oppenheim* 384 a; Reduktionsvermögen der —arten gegen alkalische Kupferlösungen *P. Degener* 396 a; Nachweis im Harn durch Kupferoxyd und alkalische Seignettasalzlösung *Worm-Müller* 1218 a; 1219 a; Veränderung im Magen des Menschen *W. Leube* 1347 a; —Ursprung in den Pflanzen *A. Perrey* 1347 a; Best. im diabetischen Harn dch. Gährung *Antweiler* u. *P. Breidenbend* 2753 b; s. a. Rohrzucker.
- Zuckerrübe, Entst. von Rhodogen und Betaroth *J. Reinke* 1203 a; zur Best. vergl. *P. Casanajor* 1776 b; Einfluss des Kalis u. Kalks auf die Zuckeranhäufung *H. Leplay* 3095 b.

Register der Patente.

A. Autorenregister.

A.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Verfahren zur Darst. der Homologen des Phenols, der Naphtole u. des Resorcins 547a; Darst. eines blauen Farbstoffes 1469a; Darst. grüner Farbstoffe aus tertiär. Phenylaminen 2280b.

Alder, V., Darst. der Cyanide der Alkali- u. Erdalkalimetalle durch Stickgas 1776b.

Angele, W., Combinirter Kartoffelstärke-Apparat 267a.

Angerstein, H., Anwend. von überhitztem Wasserdampf zur Darst. von Flusseisen und Flussstahl 1471a.

Armandy, F., Destillation von Glycerin 8103b.

Aube's Steel-and Gas-Company, Cementstahl-Fabrikation 1223a.

B.

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Darst. künstl. Indigos 745a; Uebf. von Alizarinblau in lösliche Verbindg. u. deren Anwendung zum Drucken u. Färben 969a; Darst. von Zimmtsäure 969a; Darst. des künstlichen Indigos 2279b. 2649.

Baudet, Mittel gegen Kesselsteinbildung 1099a.

Bechem, A., Selbstthätiger Temperaturregulator 1226a.

Beckton, J. G., Apparat zur Bereitung von Koks, Holzkohle u. s. w. unter gleichzeitiger Gewinnung der Destillationsproducts 99a.

Berland, A., Erzeugung von Leuchtgas 971a.

Berrefeld, W., Verfahren zur Herstellung eines weils. Cementes 266a.

Bindschedler, Darst. von p-Nitroverbindungen aus den Farbstoffen, welche durch Oxydation der Condensationsproducts von Benzaldehyd mit den primären, sekundären und tertiären aromatischen Monaminen erhalten werden 92a; Verfahren zur Darst. von p-Nitroverbindungen der durch Condensation von Benzaldehyd mit aromatischen Monaminen entstehenden Leukobasen 547a.

Binon, J., u. Grandfils, A., Zinkdarstellung 265a.

Bischoff, T., Graphitfilz u. Anstrichmasse für Kessel u. Röhren 1354a.

Bischof, G., Reinigung von Wasser 1779b.

Bleibtreu, Wwe., u. Geschwister, Verf. zur Darst. von hochthonerhaltigem Glas aus vulkanisch. Alkali-Silicat-Gesteinen 265a.

Blumenthal, s. a. Ramdohr.

Blumm, J., Mittel um Haare von der Haut der Menschen und Thiere zu entfernen 268a.

Bohlig, E., u. Heyne, O., Reinigung von Wasser durch kaustische oder basisch kohlensaure Magnesia und Sägespääne 745a.
 Bolton, F. J., u. Wanklyn, J. A., Neuerungen in dem Verf., Ammoniak aus Harn u. sonstigen Flüssigkeiten, sowie aus Hoh- oder Koksofengasen zu gewinnen, behufs Anwendung als Dünger 544a; Neuerungen in der Fabrikation des Leuchtgases 548a.
 Borsche, G., u. Brünjes, J., Trennung von Natriumchlorid v. Kaliummagnesiumsulfat 1223a.
 Bottomley, J. W., u. Molesworth, R. S., Darst. v. Natriumchlorat 744a.
 Bowing, J., Kaustisches Mittel 97a.
 Boyreau, A., Mittel zur Vertreibung der Reblaus 1100a.
 Braconnier, A., Darstellung feuerfesten Materials aus Dolomit 90a.
 Braun, O., Apparat zur Untersuchung des Petroleums gen. »verbesserter Taucher« 1226a.
 Brear, A., Darst. des Zuckers aus Zuckerrohr 1224a.
 Bremner, G. W., Fabrikation eines Klebmittels 2651b.
 Broedtlér, P., Kohlensäureentwickler für Bierdruckapparate 1354a.
 Brünjes, J., s. a. Borsche, G.
 Buck, Gebr., Concentration d. Essigs durch Chlorcalcium 1226a.
 Buffet, J., Concentrirung u. Krystallisation von Sodalösungen 967a.

C.

Carey, E., Gaskell, H., u. Hurter, F., Reinigung von Alkalilösungen 90a; Reinigung von Sodalösungen 3101b.
 Cassella, L., u. Co., Darst. blauer u. violetter Farbstoffe 2279b. 2645b. 3104b.
 Cawley, J., Darst. weisser Zinkfarbe 1351a.
 Chaster, J. E., Vernickelung 2643b.
 Classen, A., Elektrolytische Fällung von Metallen 1096a.

Chaudet, J. H., Reinigung von Oelen 970a.
 Claus, C. F., Neuerungen in der Fabrikation v. Compositionen, in welchen Pyroxylin oder Nitrocellulose verwandt wird 403a; Darst. von Schwefelzink unter gleichz. Gew. der Hydrate d. alkalischen Erden 744a.
 Clolus, C., Gew. von Glycerin aus den Unterlaugen der Seifenfabriken 402a.
 Closson, J. B. M. P., Darst. von Zucker 970a; Darst. von Soda und Potasche 1351a; Behandlung von Dolomit u. magnesiashaltigen Kalksteinen 1351a.
 Cobley, T. H., Fabr. von mineralischen weissen Stoffen 2761b.
 Cohn, M. E., u. Wollheim, Darst. von künstlichem Leder aus Lederfasern u. thierischen Sehnen 2764b.
 Collet, H., Gewinnung fester Stoffe aus Sewage 1224a.
 Compagnie Lincrusta-Walton, Herstellung, Pressen und Coloriren v. Füllstücken, Friesen, Verzierungen 267a.
 Condry, H. J. B., Fabrikation von Bleiweiss 91a.
 Conrad, W., Darst. blauer Farbstoffe aus Sulfosäuren, welche dehydr. v. schwefl. Ammoniak auf Nitrosoderiv. der tertiären arom. Monamine entstehen 1596a.
 Cuisinier, A., s. a. Leplay.
 Cuno, E., s. a. Wittjen, B.

D.

Dalton, R., Neuerungen in d. Seifenfabrikation 1354a.
 Darmstädter, s. a. Jaffé, B.
 Deacon, H. W., und Gaskell, H., Reinigung von Sodalösungen 3101b.
 Degener, P., Anw. v. Absorptionsmitteln für die Wasserdämpfe beim Verkochen der Zuckersäfte 1224a.
 Dehne, A. L. G., Filterpresse für flüchtige Stoffe 749a.

Deponilly, P., u. Droux, L., Verf. zur Glycerinbestimmung 548a.

Derschau, N. von, Reinigung des Wassers 1358a.

Deucker, J., Wiedergewinnung von Salpetersäure u. Schwefelsäure aus den Nebenprodukten der Theerfarbenindustrie 2637b; Bereitung von Nitrobenzol 970a.

Deutsch I., J., Verfahren z. Darst. von sparsam brennendem Petroleum 548a.

Devignes, J., s. a. Spence, J. B.

Devine, S. R., Explosivstoffe 1097a.

Dick, G. A., Fabrikation v. Metalllegierungen 401a; Darst. v. Phosphor- u. Eisen-enthaltenden Kupfer-Zinn- und Kupfer-Zink-Legierungen mit oder ohne Blei 1595a.

Dittmar, P., Behandlung v. Petroleum behufs seines Transports 267a.

Dixon, J., Fabrikation von Leuchtgas 1353a.

Dodó, P., Herstellung von Waaren aus mittelst Glas gekitteten, schwer schmelzbaren Materialien 265a.

Drevermann, Gewinnung der in d. mineral. Phosphaten enthaltenen, in Wasser unlöslichen Phosphorsäure als lösliche Alkaliphosphate, sowie Regenerierung der erzielten Nebenprodukte 743a.

Drouin, A., Extraktion von Blei, Silber, Kupfer, Nickel und Kobalt auf nassem Wege 2643b.

Drucker, M., u. Brandt, J., Verfahren zur Conservirung d. Zuckerrüben u. der Knollengewächse 98a.

E.

Eisenmann, R., Verfahren z. Reinigung von Rohspiritus 267a; Raffination des Spiritus 1225a; 3103b.

Ellinor, G., Feinen u. Frischen von Eisen 3102b.

Eckmann, L. D., Gew. von Weinstein aus Drusen 2646b.

Berichte d. D. chem. Gesellschaft, Jahrg. XV.

Erichsen, E. J., Verfahren, Metalle u. andere Substanzen zu emailiren und zu verkitten 99a; Künstlicher Stein 266a.

Ernst, E., Ammoniakgewinnung aus Melasseschlempe 1095a; Ammoniak und Schlempekohle aus Melasserückständen 1778b.

Eschelmann, G., Verf. zur Darst. von Salzsäure aus Chlorealcium u. Chlormagnesium 264a.

Espenschied, J. F., Darst. eines blauen Farbstoffes aus Tetramethylparadiamidoazoxybenzol 2648b.

F.

Fahlberg, C., s. a. Semper, C.

O'Farroll, F. J., Glycerin aus Seifenunterlaugen 1097a; 2947b.

Farbenfabriken, vorm. F. Bayer u. Co., Darst. v. Croceinscharlach, Croceingelb und anderen rothen und gelben Farbstoffen aus β -Naphtholsulfosäure 1351a; Darstellung eines rothen Farbstoffes aus α -Diazonaphthalinmonosulfosäure und β -Naphtholsulfosäure 3104b; Darst. von Croceinscharlach, Croceingelb aus β -Naphtholsulfosäure 3104b; Darst. brauner Farbstoffe, Amidonaphthalintetrazobenzolsulfosäuren 3104b.

Farbwerke, Actiengesellschaft, vorm. F. Moister, Lucius u. Brüning, Darst. von künstlichem Alizarin 1098a; Darst. v. Vanillin 1098a; Darst. von Zimmtsäure resp. Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsprodukten derselben 1469a; Uebf. von *p*-Leukanilin in Farbstoffe der Rosanilinreihe 2644b; Darst. v. Farbstoffen durch Erhitzen v. acetylierten Basen mit wasserentziehenden Mitteln 2644b; Darst. von künstlichem Indigo 2762b; Darst. des bei der Vanillinbereitung als Nebenprodukt sich bildenden Methoxybenzaldehyds u. *m*-Methoxybenzaldehyds 2762b.

Fischer, O., Darst. v. violetten u. blauen Farbstoffen aus *p*-Nitrobittermandelöl u. sekundären bez. tertiären, aromatischen Aminen 92*a*; Herst. von Farbstoffen aus *p*-Nitrobittermandelöl 100*a*; Verfahren zur Herstellung d. Triamidotriphenylmethans u. seiner Abkömmlinge 100*a*; Verfahren zur Darst. von Farbstoffen der Resanilinreihe aus Nitroleukobasen des Triphenylmethans 101*a*.
 Fleitmann, T., Unschädlichmachung d. in Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure in mit porösen Metalloxyden beschichteten Schachtöfen 744*a*.
 Forster, W. G., Darst. von Natriumacetat 970*a*.
 Forstreuther, Neuerungen an Verdampfapparaten 3106*b*.
 Forsyth, W., Kittdarst. 97*a*.
 Friedrichs, F., Darst. plastischer Kohle f. elektr. Glühlampen 3102*b*.
 Fuller, W. J., Gewinnung von Metallen aus Erzen 400*a*.

G.

Garnier, J., Schmelzöfen für Kupfer 1223*a*.
 Gaskell, H., s. a. Carey.
 Geigy, J. R., Darst. von Farbstoffen aus Amidoazokörpern mit Phenolen od. Chinon mit od. ohne wasserentziehenden Mitteln 1596*a*.
 Gehring, G., Darst. u. Anwendung einer wasserdichten Anstrichmasse für Steine, Verputz, Pappe, Metalle, Holz u. Textilstoffe 2650*b*.
 Gesellschaft Coignet in Paris, Verfahren zur Wiedergewinnung der Salzsäure, welche bei d. Fabrikation von Gelatine aus Knochen benutzt wird 96*a*.
 — L'Azote, Verfahren zur Darst. von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft und dem Wasserstoff des Wassers 545*a*.
 Gill, J., s. a. Lowe, Ch.

Girard, C., u. Pabst, J. H., Anw. der Bleikammerkrystalle zur Zersetzung der Wasserstoffverbindungen der Metalloide und übelriechender Gase 1468*a*.
 Grandfils, A., s. a. Binon, J.
 Green, W., Behandlung von Seife 1779*b*.
 Greiff, P., Darst. von Farbstoffen d. Rosanilingruppe durch Einw. von Nitrobenzylchlorid auf Salze primärer Amine bei Gegenwart von Oxydationsmitteln 2643*b*.
 Grouven, H., Verf. zur Ueberführung des Stickstoffs organischer Substanzen in Ammoniak zum Zweck der Stickstoffbestimmung oder der Ammoniakgewinnung 546*a*; Darst. von schwefelsaurem Ammoniak aus dem Stickstoff der Bruchmoore od. Grünlandmoore 2278*b*.
 Grüneberg, H., Extraktion von Schönit aus Kainit durch Kochsalzlösung 1777*b*; Continuirliche Dest. ammoniakhalt. Flüssigkeiten 2278*b*.
 —, J. D., Herst. wasserdichter Metalltapeten 2647*b*.
 Günther, H., Neuerungen in dem Verf. zur Herstell. schwarzer Buchdruckfarben 402*a*; Darst. von Lederlack 2281*b*.
 Günzburg, U. v., und Tscherniak, J., Verfahren und Apparat zur synthetischen Darst. v. Schwefelcyan- u. Ferrocyanverbindungen 98*a*.
 Gundermann, W., Zuckergew. aus alkohol. Lösungen von Melasse und Syrup 1099*a*; Behandlung von Melasse mit Baryum-, Strontium-, Calciumchlorid und saurem phosphorsaurem Calcium u. Kalkmilch 2651*b*.
 Gurlt, A., Verfahren zur Herst. von Briquettes unter Anwendung eines Gemisches von gebranntem Dolomit oder anderen magnesiashaltigen Körpern und Chlormagnesium 99*a*.
 Gutensohn, A., Entfernung d. Zinns aus Weissblechrückständen 2643*b*.

H.

- Hainsberger Thonwaaren- und Schmelztiegel-Werke, Neuerung in d. Herst. v. Schmelztiegeln 97a.
 Hagen, E., Apparat zur Darst. von Ozon 1596a.
 —, R., u. Saltsam, F., Darst. von Knochenleim 96a.
 Harcke, E., Weissgerbung unter Zusatz von Kreosot oder Carbonsäure 95a; Mineralgerbung mit Eisenoxyd- und Thonerdensalzen, Carbonsäure und Colophonium 2764b.
 Hargreaves, J., u. Robinson, T., Darst. von Natrium- u. Kaliumsulfat nebst Apparaten 967a; Behandlung von Antimonerzen 968a.
 Hasenöhr, W., und Steingraber, G., Schutz der Silberschicht von Spiegeln 2765b.
 Helbig, W., s. a. Schaffner, M.
 Hélonis, N. A., Bereitung v. Sauerstoff und Wasserstoff 1221a.
 Heimsoeth, N., Neuerungen an liegenden Essigbildern 267a.
 Heintzel, C., Verf. zur Darst. von Juchtenharz aus Birkenrinde 403a.
 Higgins, C. S., Seifenfabrikation aus Talg und Harz 1097a.
 Hillmann, U. H., Fabrikation von Albumin 1099a.
 Himly, C., u. Trützschler-Falkenstein, L. von, Darst. von Schieß- und Sprengpulver 2652b.
 Hinde, S. H., Explosivstoff 266a.
 Hirzel, H., Verfahren, um Knochen in einem und demselben Apparat zu trocknen, zu entfetten und zu Leim zu versieden 2646b.
 Hofmeyer, J., Ersatzmittel für Albumin zur Fixierung v. Farbstoffen 1596a.
 Holliday, T., Nutzbarmachung von Abfällen beim Färben von Baumwolle 97a.
 Horst, K., Desinficirender Anstrich 2650b.
 Huët, A. J., Darst. von Gelatine und Leim 2281b.

Hurter, F., Lichtmesser 2281b.

—, s. a. Carey, E.

Hurwitz, M. S., Künstliches Leder aus vegetabilischen u. animalischen Faserstoffen 1099a.

J.

- Jacobsen, R., s. a. Spönnagel, F. G.
 —, E., Darst. rother u. violetter Farbstoffe durch Elaw. v. Benzotrichlorid auf Pyridin- u. Chinolinbasen 2646b.
 Jaffé, B., u. Darmstädter, Aus-salzen d. Seife durch saures schwefel-saures Natrium u. s. w. 1097a.
 Jebb, W. F., Darst. von Stärke, Glucose u. hartem Traubenzucker 1224a.
 —, T. A., Behandlung von Korn für die Spiritusfabrikation 1779b.
 Jeserich, P., u. Meinert-Bünau, C. A., Kunstbutterfabrikation 2651b.
 Johnson, S. H., Darst. von Filtrir-papier 1597a.
 Jones, T. E., Reinigung von Steinkohlengas 2638b.
 Josephi, J., Darst. von Handschuh- und anderem Leder 3106b.
 Julien, H., Composition, um Metalle bei Rothgluth zu schweissen und zu verbinden 400a.
 Jungschläger, W., Metallgerbung mit schwefelsaurer Thonerde, Chlor-natrium, Kupfer- u. Zinksalzen 96a.

K.

- Kall, O., Untergrund für Oelfarben-anstrich 1470a.
 Kalle u. Co., Darst. von Rosanilin-sulfosäuren 2647b; von Sulfosäuren des Anthrachinons, Alizarins, Amido-azobenzols u. s. w. unter Anwend. v. Metaphosphorsäure 2648b.
 Keiser u. Schmidt, Vorrichtungen zum Füllen u. Verschliessen galva-nischer Elemente 1100a.
 Kendall, J. A., Darst. von Dinitro-benzol aus Leuchtgas 1097a.
 Kirchner, E., Trockenapparat 268a.

Knowles, J., Farbbeize für Textilstoffe 970*b*.

Koechlin, H., Darst. v. Farbstoffen durch Einw. v. salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Tannin, Gerbsäuren od. Gallussäuren 2645*b*.

—, u. Witt, O. N., Darst. blauer u. violetter Farbstoffe 92*a*.

König, C., Darst. von Benzaldiacetat u. Substitutionsprodukten u. Umbild. dieser Körper in Zimmtsäure bezw. deren Substitutionsprodukte 266*a*.

Kordig, C. von, Neuer Brennstoff »Kordigene« 970*a*.

Korndorff, T., Darst. v. Chlorkalium durch Anw. von Chlorealcium aus Carnallit-Rohsalzen 1594*a*.

Kosmann, Verfahren zur Darst. von Zinkweiss u. Bleiweiss aus den Producten von der Behandlung zink- u. bleihaltigen Flugstaubes mittelst kohlensauren Ammoniaks 91*a*.

Kottmann, G., Anwend. von Chlorstrontium zur Aufbesserung der Rübensäfte 1778*b*.

Kraft, L. C., u. Schischkar, J. E., Gewinnung v. Zink- u. Kupferoxyd u. -Carbonat aus Erzen 91*a*.

Krensler, U., u. Budde, E., Paraffinieren von Kautschukwaaren 1779*b*.

Krügener, R., Darst. gelber, rother u. violetter Farbstoffe durch Einw. der Diazoverbindungen des Amidoazobenzols u. der Homologen, sowie der Sulfosäuren dieser Körper auf Phenole, Naphtole u. Dioxynaphtalin u. deren Sulfosäuren 94*a*.

Krupp, F. A., Herstellung dichten Metallgusses 744*a*.

Kubel, W., Magnesiapräparat zur Desinfektion, gen. Sinodor 1225*a*.

L.

Lach, B., Darst. d. Chloride d. Erdalkalimetalle aus ihren Sulfaten 2277*b*.

Laire, G. de, Darst. v. Vanillin 95*a*.

Lanquetin, A., Fabrikation von Magnesia u. Zinksalzen 2638*b*.

Lederer, R., u. Gintl, W., Continuirliche Verkohlung u. Destillation von Melasseschlampa 1224*a*.

Lentz, E. A., Neuerungen an Dampfkochapparaten für chemische und pharmaceutische Laboratorien 2282*b*.

Leplay u. Cuisinier, A., Umwandlung stärkeemhlhaltiger Körper in Maltose u. Maltosesyrup 2946*b*.

Leykauf, F. W., Neues Brauverfahren 747*a*.

Licht, O., Aufbesserung von Rübensäften 1471*a*.

Liebmann, A., Einführung des Benzylrestes in den Kern der Phenole und Naphtole 1595*a*.

Löwig, Darst. v. kohlensaurem Natriumaluminat oder Kaliumaluminat 2641*b*.

Lowe, Ch., u. Gill, J., Fabrikation von Kohlentheerderivaten 95*a*.

Lux, F., Verfahren zum Entschwefeln von Flüssigkeiten und Gasen 101*a*.

Lyte, F. M., Absorption der schwefeligen Säure aus Rauchgasen 3103*b*.

M.

Mahu, A. J., Metallüberzug für Pflanzen 968*a*.

Majert, W., Darst. blauer u. violetter Farbstoffe dch. Oxydation eines Gemisches der Sulfosäuren aromatischer Diamine mit Phenolen 2280*b*.

Malcolm, W., Ofen u. Apparat z. Eindampfen u. Calcinieren von Soda-langen 1595*a*.

Manhes, P., Bessemerbirnen 2652*b*.

Marriot, W. u. H., Gew. von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Stoffen 2638*b*.

Martin, P. E., Darst. v. Flusseisenlegierungen 2764*b*.

Maschinenfabrik J. H. Reinhardt, Erhärtung von Lack auf lackirten Gegenständen dch. ozonisierte, warme Luft 2281*b*.

Maumené, E. J., Verfahren zur Erzeugung von Baryum-Oxyd 546*a*.

Merck, Gebr., Umkleidung für Dampf-
röhren 1470a.

Messer, A., Politur für Holz 748a.

Meyer, E., Darst. von Kaliumsulfat
aus Schönit 1594a.

Mineral Salts Production and
Mooreland Reclamation Com-
pany, Verarbeitung von Carnallit-
rohsalzlauge 2636b.

Mitchell, N. C., Wiedergewinnung
von Gummi aus Abfällen von Gummi-
waren 1354a.

Möller, K. u. Th., Apparat zur che-
mischen u. mechanischen Reinigung
des Wassers 98a.

—, Th., s. a. Möller, K.

Mond, L., Fabrikation von Cyanver-
bindungen und Ammoniak 2638b.

Monneins, J. T., Schnellgerbverfah-
ren 1099a.

Morris, J., Darst. von Aluminium
2762b.

Motte, F. J., Verwerthung des bei
Spiegelfabrikation gebrauchten San-
des in der Keramik 1223a.

Mountfort, C. J., Feuerfester An-
strich 2643b.

Müller-Jacobs, A., Darst. türkisch-
rother Farblacke u. Farbpulver aus
Alizarin 1468a; Darst. fester Fett-
säuren aus Oelsäure und Oelsäure-
Glyceriden 548a.

N.

Nagel, J., Platten aus feuersicherer
Masse 2947a.

Nevile, R. H. C., Darst. von Farb-
stoffen 2650b.

O.

Oehler, K., Darst. von Sulfosäuren
deh. Einw. von Aethionsäureanhy-
drid und Aethionsäurechlorhydrin
auf Rosanilinfarbstoffe 2648b.

Ohlort, H., Leimbereitung 2651b.

Oppler, T., Absorption von gas- u.
dampfförmigen Säuren durch Bri-
quettes 3103b.

Osten, W., Apparat zum Butter-
prüfen 2652b.

Oster, P. G., Leinöl-Ersatz 1780b.

Osterberg-Graeter, A., Verfahren
zur Darst. v. Kernschwimmseife 98a.

P.

Pabst, J. H., s. a. Girard, C.

Parisis, T., Phosphorlegierungen 1224a.

Parkes, A., Fabrikation von Cellu-
lose-Gegenständen und Verfahren,
die rasche Verbrennung von Nitro-
cellulose zu verhindern 403a.

Parnoll, E. A., Fabrikation v. Eisen-
oxyd 2641b.

Petri, F., Verf. und Stoffe zur Des-
infektion der Fäcalmassen, Jauchen
und Canalisationsabwässer und Um-
wandlung derselben in Dung oder
Brennmaterial 401a.

—, H., Reinigung von Kanalisations-
abwässern 2647b.

Piefke, C., Filtrirapparat nebst Her-
stellungsweise des dabei verwende-
ten Filtrirmaterials 102a.

Pilon Frère u. Co., Verkohlen und
Destilliren von Knochen 1099a.

Pochez, A. C. D., Fabrikation v. Zucker
aus Cellulose-haltigen Stoffen 97a.

Pollack, E., Darst. v. wasserdichtem
Kunstleder aus Lederabfällen 1597a.

Portheim, E. v., Verhinderung der
Eiweissausscheidung in Lösungen
nach Behandl. mit Aetzalkalien 1226a.

Precht, H., Verf. zur Absorption u.
Nutzbarmachung der in Feuerungs-
und Röstgasen enthaltenen schwefli-
gen Säure mittelst Magnesiahydrat
und Thonerdehydrat 401a; Absorp-
tion von Salzsäure durch gebrauchte
Knochenkohle 2640b.

Py, P., Darst. künstl. Steine aus Rück-
ständen der Seifensiederlauge 1470a.

R.

Ramdohr, Blumenthal u. Co.,
Darst. von Magnesia und Salzsäure
aus Magnesiumchlorid 2639b.

- Reich, S., u. Co., Verf. u. Apparat zum Schmelzen von Glas 1096a.
 Reihlen, J. A., Weinbereitung unter Verwendung der beim Keltorn gewonnenen Traubenrückstände 1469a.
 Rene, C. B., Präparationsapparat für Hölzer 2945b.
 Riegelmann, A., Anstrichfarben zum Schutz gegen Rost 2650b.
 Rodyk, A. B., Anstrich geg. Einfluss v. Seewasser, Dämpfen u. Luft 1470a.
 Rostok u. Co., Extraktionsapparat 749a.
 Roth, L., Darst. von Cement aus Bauxit mit kieselensäurehaltigen Materialien und Kalk 2946b.
- S.**
- Sachs, J. J., Darst. eines Gasmaterials 745a.
 Salzer, L., Desinfektion u. Reinigung v. Rüben- od. Melassealkohol 747a.
 Sammler, P., Untersuchungsapparat für Petroleum 1226a.
 Samuel, E. S., Bereitung v. Wasserstoff und Ammoniak 1222a.
 Sandoz, S., Explosivstoff 1097a.
 Sanlaville, M. E., u. Laligant, R., Explosivstoffe 1352a.
 Sangerhäuser Aktien-Maschinenfabrik u. Eisengiesserei, vorm. Hornung und Co., Trocknes Kalkhydratpulver 747a.
 Savalle, D. F., Apparate zur Rectifizierung des Alkohols 745a.
 Schaffner, M., u. Helbig, W., Combination der Leblanc- und Ammoniak-Sodafabrikation 2277b.
 Scheibler, C., Verfahren z. mechanischen Trennung von künstlich ausgeschiedenem Gips und Magnesia 265a; Scheidung der Rübensäfte m. Strontiumsaccharaten 2763b; Zerlegung des in der Siedehitze erhaltenen Strontiumsaccharats in Strontiumhydroxyd und strontianhaltige Zuckerlösung 2945b.
 Schischkar, J. E., s. a. Kraft, L. C.
 Schlösing, T., Darst. von Magnesia und Abscheidung des Ammoniak aus Exkrementen, Siedwässern u. s. w. 1350a.
 Schmidt, s. a. Keiser.
 Schnabel, Absorption der in Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure mit Hilfe von festem Zinkoxyd, v. basischen Carbonaten od. basischen Sulfaten des Zinks 402a.
 Schott, E. A., Reinigung des Rübensaftes 1471a; Reinigung von Rübenschnitzeln 747a.
 Schuster, F., Darst. von Presshefe aus Kartoffeln 1225a.
 Schwarz, H., u. Pojatzki u. Co., Darst. v. Zündhölzern dch. Rhodanverbindungen 1779b.
 Scott, T. F., Desinfektionsmittel und Antisepticum 1225a.
 Seltsam, F., s. a. Hagen, R.
 Semper, C., u. Fahlberg, C., Abscheidung des Eisens aus Alaunsalzlösungen oder eisenhaltigen Lösungen der Salze von Alkalien 2279b.
 Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest, Verhinderung der Schaumbildung u. d. Spritzens bei Behandlung der fixen Ammoniaksalze mit Kalk 1595a; Behandlung von Abfuhrstoffen 2765b.
 Sorel, E. A., Fabrikat. v. Cement 401a.
 Soxhlet, F., Raffination u. Krystallisation v. Stärkezucker 748a; Darst. u. Raffination v. Stärkezucker 1098a.
 Spence, J. B., u. Devignes, J., Reinigung v. Steinkohlengas 3103b.
 —, P., u. J. M., Fabr. v. Alaun 2761b.
 Sponnagel, F. G., u. Jacobsen, R., Farbbindemittel, welche, m. Wasser mischbar, nach dem Trocknen unlöslich sind 2945b.
 Sprenger, M., Fabrikat. v. Magnesia u. Kalium- od. Natriumsulfat 264a.
 Springer, W., Cellulose aus faserigen Pflanzen 2945b.
 Steingraber, G., s. a. Hasenöhr, W.

T.

- Tedesco, A., Darst. von Baryumaluminat und Ueberf. in Alkalialuminat 2642*b*.
 Temmel, C., Metallsiebe für Filtrierzwecke als Ersatz der Siebe von Leinen 1354*a*.
 Thomas, C., u. Domeser, A., Behandlung von Seifenlauge und Glycerin 1353*a*.
 —, E., u. Witt, O. N., Blauer Farbstoff 968*a*.
 —, S. G., Fabrikation basischer Ziegel 1353*a*.
 Thorn, E., Analytische Extraktionsapparate 1780*b*.
 Trowby, G. C., Reinigung v. Leuchtgas 2945*b*.
 Tscherniak, J., s. a. Günzburg, U. von.
 Turpin, E., Darst. von Untersalpeträsäure und Anw. zu Leuchtgasstoffen 2946*b*.
 Twinch, F., Fabrikation von Ammoniak 2637*b*.
 Twynam, T., Fabr. von Magnesia 2639*b*.

V.

- Vautin, C. T. J., Raffination v. Kupfer 1097*a*.
 Vereinigte chemische Fabriken, Aktiengesellschaft, Darst. von Calciumoxychlorid zur Gew. von Magnesiumhydroxyd 2761*b*.
 Villiers, P. de, Verfahren z. Ueberziehen von Stahl und anderen Metallen mit einer schwer oxydierbaren Legirung 99*a*; Darst. v. Legirungen und Metallüberzügen 2762*b*.
 Vivian, H. H., Bronze 968*a*.

W.

- Webster, J., Darst. von Thonerde, besonders für Aluminiumfabrikation 1468*a*.

- Weldon, W., Fabrikation von Soda 400*a*; Fabrikation von Chlor 398*a*, 399*a*; Verwerthung v. Rückständen ausd. Schwefelsäurefabrikation 2637*b*.
 —, u. Strype, W., Reinigung von Salzsäure u. Fabrikation v. Chlor 90*a*.
 Wernicke, A., Gew. v. krystallisirbarem Zucker aus Rohzucker, Zuckersäften, Syrup u. Melasse 3105*b*.
 Wibel, F., Verarbeitung Stassfurter Kalisalze durch Amylalkohol 1467*a*.
 Williams, J. G., Zersetzung v. Kochsalz 3102*b*.
 Wirbel, R. A. u. Co., Verfahren zum Entkalken und Beizen der Häute u. Felle 267*a*.
 Witt, O. N., Darst. von Farbstoffen durch Einw. v. Nitrosokörpern od. Chlorchinonimiden auf aromatische Monamine 2645*b*.
 —, s. a. Thomas, E.
 Wittjen, B., u. Cuno, E., Darst. von Kaliumcarbonat aus Kaliumchlorid 2277*b*.
 Wolff, J., Baumwollsaamenölsreinigung, Aufarbeitung der Rückstände zu plastischen, elastischen Massen 3106*b*.
 Wollheim, s. a. Cohn, M. E.
 Wolpert, A., Taschenapparat zur Messung der Kohlensäure d. Zimmerluft 3106*b*.
 Wright, Reinig. v. Leuchtgas 1353*a*.
 Wünsche, A., Darst. von Magnesia oder Magnesiumcarbonat aus Ammoniummagnesiumcarbonat 1594*a*.
 Wurtz, H., Behandlung von Pyriten u. and. Metallsulfiden zur Fabr. von Schwefelsäure u. Metallen 2641*b*.

Y.

- Young, J., Bereitung von Farbstoffen 91*a*.

Z.

- Ziomeczynski, R., Darst. von Aetzstrontian und Aetzbaryt aus den Sulfaten 3102*b*.

B. Sachregister.

A.

- Abfuhrstoffe, Behandlung mit Zinksulfat *Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest* 2765b.
- Abwässer der Kanalisation *H. Petri* 2647b.
- Acetaldehyd, Einw. auf o-Nitrobenzaldehyd *Badische Anilin- u. Soda-fabrik* 2649b.
- Acetanilid, Einw. auf Anilinchlorhydrat und Chlorzink *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning* 2644b.
- Aceton, Einw. auf o-Nitrobenzaldehyd *Badische Anilin- u. Soda-fabrik* 2649b.
- Aethionsäureanhydrid, Anw. zur Darst. von Sulfosäuren der Rosanilinreihe *K. Oehler* 2648b; Einw. auf Farbstoffe *E. Oehler* 2281b.
- Aethylamilanilin, Einw. auf Benzotrichlorid *Aktiengesellsch. f. Anilinfabrikation* 2280b.
- Aethylanilin, Einw. auf Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenole, Chlorchinonimide *O. N. Witt* 2645b.
- Aethylmethylanilin, Einw. auf Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenole, Chlorchinonimide *O. N. Witt* 2645b.
- Aethylnaphthol, Entst., Eig. *Aktiengesellsch. f. Anilinfabrikation* 547a.
- Alaun, Natrium-, Darst. *P. u. J. M. Spence* 2761b; Lösungen, Abscheidung des Eisens *C. Semper u. C. Fahlberg* 2279b.
- Albumin, Darst. aus Fischrogen *U. H. Hillmann* 1099a; Ersatzmittel für — zur Fixierung v. Farbstoffen *J. Hofmeyer* 1596a.
- Alizarin, Darst. von künstlichem *Aktienges. Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning* 1098a.
- Alizarinblau, Uebf. in lösliche Verbindg., Fixierung auf Textilfaser *Badische Anilin- u. Soda-fabrik* 969a.
- Alizarinsulfosäure, Darst. mit Hilfe von Metaphosphorsäure *Kalle u. Co.* 2648b.
- Alkali, Reinigung der —lösungen von Kieselsäure *E. Carey, H. Gaskell u. F. Hurter* 90a.
- Aluminium, Darst. von Thonerde zur Fabr. von — *J. Webster* 1467a; Darst. *J. Morris* 2762b.
- Amidoazobenzol, Verh. zu β -Naphtholsulfosäure (isomer) *Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.* 1352a. 3104b; Uebf. in Farbstoffe durch Erhitzen mit Phenolen oder Chinonen, Naphthol, p-Nitrophenol, Salicylsäure *J. R. Geigy* 1596a.
- Amidoazobenzolsulfosäure, Uebf. in Croceinscharlach durch β -Naphtholsulfosäure *Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.* 1352a. 3104b; Darst. mit Hilfe von Metaphosphorsäure *Kalle u. Co.* 2648b.
- p-Amidobenzaldehyd, Einw. auf o-Toluidin, Xylidin, Methyl- u. Dimethyl-, Benzylmethyl- u. Benzyläthylanilin, Diphenylamin, o-Ditolylamin, Methyl-diphenylamin, Methyltolylphenylamin u. s. w. *O. Fischer* 100a; Uebf. in Triamido-triphenylmethan durch Anilin und Chlorzink *O. Fischer* 100a.
- m-Amidobenzaldehyd, Uebf. in Vanillin *Aktienges. Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning* 1098a.
- p-Amidophenol, Einw. auf Monamine unter Oxydation *L. Cassella u. Co.* 2645b.
- Ammoniak, Gew. aus Harn, Hoh- u. Cokeofengasen *F. J. Bolton u. J. A. Wanklyn* 544a; Darst. aus Stickstoff d. Luft *Gesellsch. L'Azote* 545a; Darst. aus dem Stickstoff d. organischen Substanzen *H. Grouven* 546a; Entfernung aus Leuchtgas *F. J. Bolton u. J. A. Wanklyn* 548a;

- Darst. aus Molasseschlempa *E. Ernst* 1095 a; Gew. aus Cloakenwässern *T. Schlösing* 1850 a; Gew. bei — soda-process *Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest* 1595 a; Darst. aus Melassorückständen *E. Ernst* 1778 b; Continuirliche Destillation *H. Grüneberg* 2278 b; Darst. aus Bruchmooren u. Grünlandmooren *H. Grouven* 2278 b; Darst. aus Luft *F. Twinch* 2637 b; *L. Mond* 2638 b; Darst. aus stickstoffhaltigen Stoffen *W. u. H. Harriott* 2638 b; Gewinnung aus Abfuhrstoffen *Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest* 2765 b.
- Amylalkohol, Anw. zur Verarbeitung der Stassfurter Kalisalze *F. Wibel* 1467 a.
- i*-Amylphenol, Entst., Eig. *Aktiengesellsch. f. Anilinfabrikation* 547 a.
- Anilin, Uebf. in Triamidotriphenylmethan durch *p*-Amidobenzaldehyd u. Chlorzink *O. Fischer* 100 a.
- Anstrich, Untergrund für Oelfarben *O. Kall* 1470 a; Geg. Einfluss von Seewasser, Dämpfen und Luft *A. B. Rodyk* 1470 a; Feuerfester, Darst. *C. J. Mountfort* 2648 b; Zur Desinfektion *K. Horst* 2650 b; Zum Schutz gegen Rost *A. Riegelmann* 2650 b; Wasserdichter, für Steine, Verputz, Pappe, Metalle, Holz und Textilstoffe *G. Gehring* 2650 b.
- Anthracenöl, Anw. zur Darst. v. schwarzen Buchdruckfarben, von Lederschmieröl; Reinigung *H. Günther* 402 a.
- Antisepticum, *T. F. Scott* 1225 a.
- Anthrachinonsulfosäure, Darst., mit Hilfe von Metaphosphorsäure *Kalle u. Co.* 2648 b.
- Antimon, Anw. zu Bronze *H. H. Vivian* 968 a; Gew. aus Erzen *J. Hargreaves u. T. Robinson* 968 a.
- Apparat zur Extraktion *Rostok u. Co.* 749 a; — zum Schmelzen von Glas *J. Reich u. Co.* 1096 a; — zur Untersuchung des Petroleums auf Entzündbarkeit *P. Sammler* 1226 a; *O. Braun* 1226 a; — zur Darst. v. Ozon *E. Hagen* 1596 a; — zum Extrahiren *E. Thorn* 1780 b.
- Asphalin, Explosivstoffe *M. E. Sarla-ville u. R. Laligant* 1352 a.
- Azofarben, Nutzbarmachung der Abfälle bei Färben von — auf Baumwolle *T. Holliday* 97 a.
- B.**
- Baryumaluminat, Darst. aus Bauxit; Uebf. in Natrium-, Kaliumaluminat *A. Tedesco* 2642 b.
- Baryumchlorid, Anw. zur Darst. von Zucker aus Rübensaft, Melasse u. s. w. *J. B. M. P. Closson* 970 a; Anw. zur Aufbesserung von Rübensäften *O. Licht* 1471 a; Darst. aus Baryumsulfat durch Kohle u. Salzsäure *B. Lach* 2277 b.
- Baryumoxyd, Darst. unter Anw. von Eisenoxyd *E. J. Maumené* 546 a; Darst. aus Baryumsulfat *R. Ziom-czynski* 3102 b.
- Baryumsulfat, Uebf. in Baryumchlorid durch Kohle u. Salzsäure *B. Lach* 2277 b.
- Baumwolle, Nutzbarmachung der Abfälle beim Färben mit Azofarben *T. Holliday* 97 a; Behandl. m. Zinkjodid u. -nitrat *A. Parkes* 403 a.
- Baumwollsamöl, Uebf. in feste Fettsäure *A. Müller-Jacobs* 548 a; Verarbeitung der Rückstände von d. Reinigung auf plastische elastische Massen *L. Wolff* 3106 b.
- Bauxit, Uebf. in Cement dch. Brennen mit kieselsäurehaltigen Materialien u. Kalk *L. Roth* 2946 b.
- Benzalbromid, Uebf. in Zimmtsäure *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 969 a.
- Benzalchlorid, Uebf. in Zimmtsäure *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 969 a.
- Benzalchlorobromid, Ueberf. in Zimmtsäure *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 969 a.

- Benzaldehyd, Nitrierung der Condensationsproducte mit aromatischen Monaminen *Aktien-Ges. f. Anilin-Fabr.* 547a.
- Benzaldiacetat, Darst. aus Benzylchlorid durch Bleiacetat; Uebf. in Zimmtsäure *C. König* 266a.
- Benzotrichlorid, Einw. auf Methylamylanilin, Aethylamylanilin, Diamylanilin, Methylbutylanilin, Butylamylanilin, Dibutylanilin, Methyläthylanilin, Diäthylanilin *Aktien-Ges. f. Anilin-Fabr.* 2280b; Einw. auf Chinolin- u. Pyridinbasen *E. Jacobsen* 2646b.
- Benzylchlorid, Einw. auf Phenole durch Zinkchlorid *A. Liebmann* 1595a.
- Benzylmethylanilin, Verh. zu p-Amidobenzaldehyd u. Chlorzink *O. Fischer* 100a.
- Benzylphenol, Entst., Eig., *Aktien-Ges. f. Anilin-Fabr.* 547a.
- Benzylresorcin, Entst., Eig., *Aktien-Ges. f. Anilin-Fabr.* 547a.
- Bessemerbirnen, Neuerungen *P. Manhes* 2652b.
- Bier, Kohlensäureapparat zum Druck von — *P. Broedter* 1354a.
- Birkenrinde, Verwerthung zur Darst. von Juchtenharz *C. Heintzel* 403a.
- Blätter, Färbung natürlicher — *H. Krüger* 1354a.
- Blei, Scheidung aus Erzen auf nassem Wege *A. Drouin* 2643b.
- Bleikammerkrystalle, Anw. zur Desinfektion *C. Girard* u. *J. H. Pabst* 1468a.
- Bleinitrat, Uebf. in Untersalpetersäure zur Darst. von Leuchtstoff *E. Turpin* 2946b.
- Bleiweiss, Darst. *H. J. B. Condry* 91a; Darst. aus d. Produkten von der Behandlung bleihaltigen Flugstaubes mittelst kohlensaurem Ammoniak *Kosmann* 91a.
- Blumen, natürliche, Färbung *H. Krüger* 1354a.
- Brenztraubensäure, Einw. auf o-Nitrobenzaldehyd *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 2649b.
- Bronze, Zusatz von Antimon *H. H. Vivian* 968a.
- Braunstein, Regeneration unter Anw. von Magnesiahydrat, Dolomit (gebr.) *T. Twynam* 2639b.
- Brauverfahren *F. W. Leykauf* 747a.
- Brennstoff, »Kordigene« Darstell. *K. v. Kordig* 970a.
- Briquettes, Herst. unter Anw. von Dolomit oder anderen magnesiahaltigen Körpern *A. Gurlt* 99a; Darst. zur Absorption von gas- u. dampfförmigen Säuren *J. Oppler* 3103b.
- Bruchmoore, Verarbeitung mit Luft u. Wasserdampf *H. Grouwen* 2278b.
- Buchdruckfarben, Darst. schwarzer — *H. Günther* 402a.
- Butterprüfer *W. Osten* 2652b.
- Butylamylanilin, Einw. auf Benzotrichlorid *Aktienges. f. Anilinfabr.* 2280b.
- i-Butylphenol, Entst., Eig. *dies.* 547a.

C.

- Calciniren von Sodalaugen *W. Matcoln* 1595a.
- Calciumchlorid, Verh. zu Magnesiumsulfat zur Darst. von Salzsäure *G. Eschelmann* 264a; Anw. zur Absorption der Wasserdämpfe bei Concentration der Rübensäfte *P. DeGENER* 1224a.
- Calciumoxychlorid, Anwend. zur Darst. von Magnesia *Vereinigte chemische Fabriken, Aktienges.* 2761b.
- Calciumsulfat, Darstell. *J. Young* 2647b; Anw. in der Papierindustrie *T. H. Copley* 2761b.
- Carbolsäure, Anwend. bei Alaungerberei *E. Harcke* 95a.
- Carnallit, Verarbeitung auf Kaliumchlorid *T. Korndorff* 1594a; Verarbeitung unter Anw. von Chlorcalcium *The Mineral Salts Production*

- and Moorland Reclamation Company 2636b.
- Cellulose aus Pflanzen, Uebf. in Pulpe *W. Springer* 2945b.
- Cement, weisser, Darst. *W. Berrefeld* 286a; Fabrikation *E. A. Sorel* 401a; Darst. aus Bauxit dch. Brennen mit kiesel-säurehaltigen Materialien und Kalk *L. Roth* 2946b.
- Cementstahl, Behandlung m. trockenem Wasserstoff *Aube's Steel- and Gas-Company* 1223a.
- Chinolin, Einw. auf Benzotrichlorid *E. Jacobsen* 2646b.
- Chlor, Darst. aus Salzsäure *W. Weldon* u. *W. Strype* 90a; Fabr. unter Verwendung von Magnesiummanganit resp. Calciummanganit *W. Weldon* 398a.
- Conservierung organ. Substanzen *W. Kubel* 1225a.
- Cottonöl, Anw. zur Fabr. von Seife und als Ersatz für Leinöl *P. G. Oster* 1780b.
- Croceingelb, Darst. aus β -Naphtholsulfosäure (isomer) durch Nitrierung *Farbenfabriken, vorm. F. Bayer u. Co.* 1352a, 3104b.
- Croceinscharlach, Darstellg. aus β -Naphtholsulfosäure (isomer) *dies.* 1351a, 3104b.
- Cyanide, Darst. unter Anwend. des Stickstoffs der Luft *V. Alder* 1776b; *L. Mond* 2638b.
- D.**
- Dampfkochapparate, Verbesserungen an — *E. A. Lentz* 2282b.
- Desinfektion von Fäcalmassen, Jauchen und Canalisationsabwässern *F. Petri* 401a; Mittel zur Beseitigung übler Gerüche *W. Kubel* 1225a; Mittel *T. F. Scott* 1225a; durch Bleikammerkrystalle *C. Girard* u. *J. H. Pabst* 1468a; Anstrich *K. Horst* 2650b.
- Diäthylanilin, Einw. auf Benzotrichlorid *Aktienges. f. Anilinfabr.* 2280b.
- Diamylanilin, Einw. auf Benzotrichlorid *Aktienges. f. Anilinfabr.* 2280b.
- Diazoamidobenzol, Einw. auf Phenole, Naphtole, Dioxynaphtalin und ihre Sulfosäuren *R. Krügener* 94a.
- Diazoazobenzolsulfosäure, Einw. auf Naphtole, Phenole, Dioxynaphtalin u. ihre Sulfosäuren *R. Krügener* 94a; Einw. auf Resorcin, Orcin und ihre Sulfosäuren *F. Grüssler* 95a; Einw. auf α - und β -Naphtylamin *Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.* 3104b.
- Diazobenzol, Verh. zu β -Naphtholsulfosäure (isomer) *dies.* 1352a, 3104b.
- α -Diazonaphtalin, Verh. z. β -Naphtholsulfosäure (isomer) *dies.* 1352a.
- β -Diazonaphtalin, Verh. z. β -Naphtholsulfosäure (isomer) *dies.* 1352a, 3104b.
- α -Diazonaphtalinsulfosäure, Einw. auf β -Naphthol- α -sulfosäure *dies.* 3104b.
- α -Dibromnaphtol, Einw. auf Diamine *L. Cassella u. Co.* 3104b.
- Dibutylanilin, Einw. auf Benzotrichlorid *Aktiengesellschaft für Anilinfabrik* 2280b.
- Dimethylanilin, Einw. auf Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenole, Chlorchinonimide *O. N. Witt* 2645b; Verh. zu *p*-Amidobenzaldehyd u. Chlorzink *O. Fischer* 100a; Einw. auf *p*-Amidophenol durch Oxydation *L. Cassella u. Co.* 2645b.
- Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Einw. auf α -Dibromnaphtol *dies.* 3104b.
- Dinitrobenzol, Darst. aus Leuchtgas *J. A. Keudall* 1097a.
- Diphenylamin, Verh. zu *p*-Amidobenzaldehyd u. Chlorzink *O. Fischer* 100a; Einw. auf Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenole, Chlorchinonimide *O. N. Witt* 2645b.
- Dolomit, Anw. zur Darst. v. feuerfestem Material *A. Braconnier* 90a;

Verwendung zur Fabrikation von Briquettes *A. Gurtl* 99*a*; Verarbeitung auf Magnesia *C. Scheibler* 265*a*; *J. B. M. P. Closson* 1351*a*; *T. Teynam* 2639*b*.

E.

Eisen, Legirung mit Kupfer *G. A. Dick* 401*a*; Abscheid. aus Alaunlösungen *C. Semper* u. *C. Fahlberg* 2279*b*; Versilberung *P. de Villiers* 2762*b*; Feinen u. Frischen *G. Ellinor* 3102*b*.
Eisenoxyd, Darst. *E. A. Parnell* 2641*b*.
Eisenoxydul-Ammoniumsulfat, Anw. als Farbbeize für Textilstoffe *J. Knowles* 970*a*.
Eisenschwamm, Regenerirung zur Spiritusreinigung *R. Eisenmann* 3103*b*.
Eiweiss, Verhinderung der Abscheidung aus Lösungen, welche zuvor mit Aetzalkalien behandelt sind *E. von Portheim* 1226*a*.
Elektrolytische Fällung der Metalle *A. Classen* 1096*a*.
Emaillirung unter Anwendung von Wasserglas u. Asbest *E. J. Erichsen* 99*a*.
Entphosphorungsschlacke, Uebf. in Phosphorsäure *Drevermann* 743*a*.
Erze, Verarbeitung auf Metalle *W. J. Fuller* 400*a*.
Essig, Concentration durch Chlorcalcium *Gebr. Buck* 1226*a*.
Essigbilder, Neuerungen an liegenden — *N. Heimsoeth* 267*a*.
Eugenol, Uebf. in Vanillin *G. de Laire* 95*a*.
Explosivstoffe *S. R. Devine* 1097*a*; *S. Sandoz* 1097*a*; Bereitung *M. E. Sanlaville* u. *R. Laligant* 1352*a*; Darst. *S. H. Hinds* 266*a*.
Exkreme, Gew. des Ammoniak *T. Schlösing* 1350*b*.
Extraktionsapparat *Rostok u. Co.* 749*a*; *E. Thorn* 1780*b*.

F.

Färbung von natürlichen Blumen *H. Krüger* 1354*a*.
Farbbindemittel, *F. G. Sponnagel* u. *R. Jacobsen* 2945*a*.
Farblack, türkischroth, Darst. *A. Müller-Jacobs* 1468*a*.
Farbstoffe, Anwendung von Infusorienorde und nicht verseifbarem Oel in Gemisch mit — *J. Young* 91*a*; blau und violett, Darst. aus d. Nitrosoderivaten tertiärer aromatischer Amino oder Phenole mit Phenolen und aus *p*-Amidokörpern, Phenolen u. Oxydation *H. Köchlin* 92*a*; durch Oxydation d. Condensationsprodukte v. Benzaldehyd mit den primären, secundären u. tertiären aromatischen Monaminen, Nitrirung *Bindschedler* u. *Busch* 92*a*; violett und blau durch *p*-Nitrobittermandelöl und secundäre od. tertiäre aromatische Amine *O. Fischer* 92*a*; gelb, roth und violett, Entst. aus Diazoamidobenzol und Homologen, sowie ihrer Sulfosäuren mit Phenolen, Naphtolen, Dioxy-naphtalin und ihren Sulfosäuren *R. Krügener* 94*a*; blauer, Darst. aus Indulin *E. Thomas* u. *O. N. Witt* 968*a*; blau, Darst. aus Methylorange *Aktien-ges. f. Anilinfabr.* 1469*a*; scharlach, gelb, blauroth, ziegelroth, Darst. aus β -Naphtolsulfosäure (isomer) durch Diazokörper *Farbenfabriken, vorm. F. Bayer u. Co.* 1351*a*. 3104*b*; blau, Darst. aus Tetramethyl-*p*-diamido-azoxybenzol *J. F. Espenschied* 2648*b*; blau, Darst. aus Amidoazobenzol u. Phenol durch Erhitzen *J. R. Geigy* 1596*a*; Fixirung *J. Hofmeyer* 1596*a*; grau, Darst. aus Amidoazobenzol u. Naphtol dch. Erhitzen *J. R. Geigy* 1596*a*; perlgrau, Darst. aus Amido-azobenzol u. Salicylsäure dch. Erhitzen *ders.* 1596*a*; violett, Darst. aus Amidoazobenzol u. *p*-Nitrophenol dch. Erhitzen *ders.* 1596*a*; blau und

violet, Darst. aus Nitrosoverb. od. Chlorchinonimiden dech. Phenole *L. Cassella u. Co.* 2279*b*; gelb, braun, und rothbraun, Darst. aus Diazoverbindungen mit den Oxyazokörpern des Resoreins *Aktienges. f. Anilinfabr.* 2280*b*; grün, Darst. aus Benzotrichlorid u. Methylamylanilin, Aethylamylanilin, Diamylanilin, Methylbutylanilin, Butylamylanilin, Dibutylanilin, Methyläthylanilin, Diäthylanilin *dies.* 2280*b*; violet und blau Darst. dech. Oxydation d. Gemisches der Sulfosäuren arom. Diamine mit Phenolen in neutraler Lösung *W. Majert* 2280*b*; Sulfurirung durch Aethionsäureanhydrid od. dech. Chlorhydrin *E. Oehler* 2281*b*; der Rosanilingruppe, Darst. dech. Einw. von Nitrobenzylchlorid auf aromatische primäre Amine *P. Greiff* 2643*b*; der Rosanilinreihe, Darst. a. *p*-Leukanilin dech. Eisenoxyd, Manganoxyd, Kupferoxyd *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brünig* 2644*b*; blau und violet, Darst. aus *p*-Amidophenolen und Monaminen durch Oxydation *L. Cassella u. Co.* 2645*b*; violette, blaue, grüne, rothe, Darst. aus Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenolen, Chlorchinonimiden mit sekundären und tertiären arom. Aminen *O. N. Witt* 2645*b*; der Rosanilinreihe, Sulfurirung mit Hilfe v. Aethionsäureanhydrid u. Aethionsäurechlorhydrin *K. Oehler* 2648*b*; violet und roth, Darst. aus Nitrosodimethylanilin dech. Tannin, Gerbsäuren u. Gallussäuren *H. Koechlin* 2645*b*; roth und violet, Darst. dech. Benzotrichlorid und Pyridin u. Chinolinbasen *E. Jacobsen* 2646*b*; Sulfurirung durch saures schwefelsaures Salz *Kalle u. Co.* 2647*b*; mit Hilfe von Metaphosphorsäure *dies.* 2648*b*; Darst. aus Orcin *R. H. C. Nevile* 2650*b*; Darst. aus α -o- u. β -o-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd, aus α -o- u. β -o-Nitro-*m*-methoxybenz-

aldehyd u. aus *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brünig* 2762*b*; blau und violet, Darst. aus α -Dibromnaphthol durch Dimethyl-*p*-phenylendiamin *L. Cassella u. Co.* 3104*b*; braun, Darst. a. Diazoazobenzolsulfosäuren dech. α - u. β -Naphthylamin *Farbenfabriken, vorm. F. Bayer u. Co.* 3104*b*; roth, Darst. aus α -Diazonaphthalinsulfosäure dech. β -Naphtholsulfosäure (isomer) *dieselben* 3104*b*.

Felle, Entkalkung u. Beizung *R. A. Wirbel u. Co.* 267*a*.

Ferrocyanverbindungen, Apparate zur Darst. *U. von Günzburg u. J. Tscherniak* 98*a*.

Filtrirapparat u. -material *C. Piefke* 102*a*.

Filtrirpapier, Darst. *S. H. Johnson* 1597*a*.

Filterpresse für flüchtige Stoffe *A. L. G. Dehne* 749*a*.

Filtrirsieb aus Metall *C. Temmel* 1354*a*.

Flusseisen, Darst. unter Anw. von überhitztem Wasserdampf *H. Angerstein* 1471*a*; Legirungen mit Wolfram, Chrom, Titan, Kobalt od. Nickel *P. E. Martin* 2764*b*.

Flussstahl, Darst. unter Anwend. v. überhitztem Wasserdampf *H. Angerstein* 1471*a*.

Fries, Herstellung aus Copal, Holzstoff, Harz, Oel u. s. w. *Compagnie Lincrusta-Walton* 267*a*.

G.

Gallussäure, Einwirk. auf Nitrosodimethylanilin *H. Koechlin* 2645*b*.

Galvanische Elemente, Vorricht. zum Füllen u. Verschliessen *Keiser u. Schmidt* 1100*a*.

Gelatine, Wiedergewinnung d. Salzsäure bei Darstellung von — *Société Coignet* 96*a*; Darst. unter Anw. von Aluminiumchlorid *A. J. Huët* 2281*b*.

Gerberei unter Anwend. v. Kreosot oder Carbonsäure *E. Harcke* 95a; unter Anwendung von Aluminiumsulfat, Kupfersulfat und Zinksulfat *W. Jungschläger* 96a.

Gerbsäure, Einwirk. auf Nitrosodimethylanilin *H. Koechlin* 2645b.

Gerbung mit Eisen- u. Thonerdesalzen, Carbonsäure u. Colophonium *E. Harcke* 2764b.

Gerbverfahren *J. T. Manneins* 1099a.

Gips, Anw. zur Aufbesserung v. Rübensaften *E. A. Schott* 1471a; Trennung v. Magnesia *C. Scheibler* 265a.

Glas, Anwendung als Kitt für schwer schmelzb. Materialien *P. Dodé* 265a; hochthonerdehaltig, Darst. aus vulkanischen Silicaten *Wwe. u. Geschw. Bleibtreu* 265a; -Schmelzapparat *S. Reich u. Co.* 1096a.

Glucose, Darst. aus cellulosehaltigen Stoffen *A. C. D. Pochez* 97a; Darst. *W. T. Jebb* 1224a.

Glycerin, Darst. aus d. Unterlaugen der Seifenfabriken *C. Clotus* 402a; Darst. aus Seifenunterlaugen *C. Thomas u. A. Domeyer* 1353a; Destillation im Vacuumapparat *F. Armandy* 3103b; Gewinn. aus d. Unterlaugen der Seifenfabriken *P. Depouilly u. L. Droux* 548a; Gew. aus Seifenunterlaugen *F. J. O'Farrell* 1097a. *B. Jaffé u. Darmstädter* 1097a.

Gummi, Regeneration *N. C. Mitchell* 1354a.

Gussmaterial, Bereitung *J. J. Sachs* 745a.

Graphitfilz, Z. Bekleidung v. Kesseln und Röhren *T. Bischoff* 1354a.

Grünlandmoore, Verarbeitung mit Luft und Wasserdampf *H. Grouven* 2278b.

H.

Haar, Entfernung von der Haut der Menschen u. Thiere *J. Blumm* 268a.

Häute, Entkalkungsmittel *R. A. Wirbel u. Co.* 267a.

Handschuhleder, s. a. Leder.

Harn, Verarbeitung auf Ammoniak *F. J. Bolton u. J. A. Wanklyn* 544a.

Heliophanit, Leuchtstoff *E. Terpin* 2946b.

Hölzer, Behandlung mit ozonisirtem Sauerstoff *Rene* 2945b.

Holzkohle, Darst. unter gleichz. Gewinnung d. Destillationsprodukte *J. G. Beckton* 99a.

Holzpolitur *A. Messer* 748a.

I.

Indigo, Darst. von künstlichem — aus Indogensäureäther, Indogensäure u. Indogen *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 745a; Künstl., Darst. aus o-Nitrophenylpropionsäure *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 2279b; Darst. von künstl. — aus o-Nitrobenzaldehyd *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 2649b; Künstl., Darst. aus Benzylidenaceton resp. o-Nitrobenzaldehyd *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning* 2762b.

Indirubin, Entst. aus Indogen durch Isatin *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 747a.

Indogen, Entst. aus Indogensäure, Eig.; Uebf. in Indoxylschwefelsäure, Indigblau, Indirubin *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 746a.

Indogensäure, Entst. aus Indogensäureäther, Eig.; Uebf. in Indogen, Indigblau *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 746a.

Indogensäureäther, Entst. aus o-Nitrophenylpropionsäureäther *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 745a.

Indogensäureäthyläther, Darst.; Eig.; Acetylverb.; Uebf. in Indogensäure, Indigblau *dies.* 745a.

Indophenol, Darst. aus α -Dibromnaphthol dch. Dimethyl-p-phenylen-diamin *L. Cassella* 3104b.

Injektoren, Anwend. bei Vacuumverdampfapparat *Forstreuther* 3106b.

Isatin, Uebf. in Indirubin durch Indogen *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 747a.

Isatogensäureäther, Entsteh. aus *o*-Nitrophenylpropionsäureäther; Eig.; Ueberf. in Indogensäureäther *dies.* 746a.

Juchtenharz, Gewinnung aus Birkenrinde *C. Heintzel* 403a.

K.

Kainit, Verarb. auf Schönit deh. gesätt. Kochsalzlösung *H. Grüneberg* 1777b.

Kalkhydrat, Bereitung von Pulver *Sangerhäuser Aktien-Maschinenfabrik u. Eisengiesserei* 745a.

Kalisalze, Behandlung der Stassfurter — mit Amylalkohol *F. Wibel* 1467a.

Kaliumaluminat, Darst. aus Banxit *A. Tedesco* 2642b.

Kaliumaluminat, kohlen-saures, Darstell. *Löwig* 2641b.

Kaliumcarbonat, Darst. aus Kaliumchlorid deh. Zinkoxyd *B. Wittjen u. E. Cuno* 2277b; Darst. *J. B. M. P. Closson* 1851a.

Kaliumchlorid, Uebf. in Kaliumcarbonat deh. Zinkoxyd *B. Wittjen u. E. Cuno* 2277b; Darst. aus Carnallit-Rohsalzen durch Auslaugen m. Calciumchlorid *T. Korndorff* 1594a.

Kaliumsulfat, Darst. *J. Hargreaves u. T. Robinson* 967a; Darstell. aus Schoenit *E. Meyer* 1594a.

Kanalisationsabwässer, Reinigung *H. Petri* 2647b.

Kautschukwaren, Behandl. mit Paraffin *U. Kreusler u. E. Budde* 1779b.

Kessel, Bekleidg. *Gebr. Merck* 1470a; Bekleidung m. Graphitfilz *T. Bischoff* 1354a.

Kesselstein, Mittel gegen — *Baudet* 1099a.

Klebmittel, Darst. *G. W. Bremner* 2651b.

Kitt, Bereitung aus Bleiglätte u. Glycerin *W. Forsyth* 97a.

Knochen, Verarbeit. *H. Hirzel* 2646b; Verkohlungs- und Destillation *Pilon Frère u. Co.* 1099a.

Knochenkohle, gebrauchte, Anwend. zur Absorption v. Salzsäure *H. Frecht* 2640b.

Knochenleim, Darst. *R. Hagen u. F. Seltsam* 96a.

Knollengewächse, Conservirung *M. Drucker u. J. Brandt* 98a.

Kobalt, Scheidung aus Erzen auf nassem Wege *A. Drouin* 2643b.

Kohle, zu elektrisch. Glühlichtlampen, Darst. *F. Friedrichs* 3102b.

Kohlensäure, Taschenapparat zum Messen der — der Zimmerluft *A. Wolpert* 3106b; Entwickler für Bierdruckapparate *P. Broedter* 1354a.

Koks, Darst. unter gleichzeit. Gewinnung der Destillationsprodukte *J. G. Beckton* 99a.

Kordigene, neuer Brennstoff *K. v. Kordig* 970a.

Kreosot, Anwend. bei Alaungerberei *E. Harcke* 95a.

Kunstbutter, Verarbeitung roher Pflanzenfette *P. Jeserich u. C. A. Meinert-Bünau* 2651b.

Kupfer, Legirung mit Eisen *G. A. Dick* 401a; Raffination *C. T. J. Vautin* 1097a; Scheidung aus Erzen auf nassem Wege *A. Drouin* 2643b; Schmelzofen *J. Garnier* 1223a.

Kupfersulfat, Anwendung bei Alaungerberei *W. Jungschläger* 96a.

Kupferoxyd, Gewinnung aus Erzen durch Ammoniak *L. C. Kraft u. J. E. Schischkar* 91a.

L.

Lack, Erhärtung auf den Gegenständen durch ozonisierte warme Luft *Maschinenfabrik J. H. Reinhardt* 2281b; — für Leder, Herst. *H. Günther* 2281b.

Leder, künstliches, Darst. aus Lederfasern u. thierischen Sehnen *M. E.*

Cohn u. Wollheim 2764b; Gerbung mit Naphta, Petroleumäther *J. Josephi* 3106b; Abfälle, Uebf. in wasserdichtes Kunstleder *E. Pollak* 1597a. Legirung v. Metallen *G. A. Dick* 401a; Phosphor—, Darst. *T. Parisi* 1224a. Leim, Darst. unter Anw. von Aluminiumchlorid *A. J. Huët* 2281b; Bereitung *H. Hirzel* 2646b; *H. Ohlert* 2651b. Leinöl, Ersatzmittel *P. G. Oster* 1780b. Leuchtgas, Darst. *A. Berland* 970a; Befreiung v. Ammoniak *F. J. Bolton* u. *J. A. Wanklyn* 548a; Entschwefelung durch Anwendung künstlichen Eisenoxydhydrats m. Alkalien *F. Lux* 101a; Uebf. des Benzols im — in Dinitrobenzol *J. A. Keudall* 1097a; Bereitung *J. Dixon* 1253a; Reinigung *L. T. Wright* 1353a; *T. E. Jones* 2638b; *G. C. Trewby* 2945b; *J. B. Spence* u. *J. Devignes* 3103b. Leuchtstoff, Bereitung aus Untersalpetersäure, Schwefelkohlenstoff u. Phosphor *E. Turpin* 2946b. *p*-Leukanilin, Oxydation zu Farbstoffen d. Rosanilinreihe durch Eisenoxyd, Manganoxyd, Kupferoxyd *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning* 2644b. Lichtmesser, *F. Hurter* 2281b. Luft, Gew. d. Sauerstoffs *N. A. Héroult* 1221a; Verarbeitung auf Ammoniak *F. Twinch* 2637b; *L. Mond* 2638b.

M.

Magnesia, Anw. zur Absorption der schwefl. Säure in Röstgasen *H. Precht* 401a; Darst. aus Kieserit, Schönit u. Kainit unter Zusatz von Chlornatrium od. Chlorkalium *M. Sprenger* 264a; Anw. zur Fällung des Ammoniak aus Cloakenwässern *T. Schlösing* 1350a; Gew. aus Seewasserders. 1350a; Gew. aus Dolomit ders. 1351a; Verarb. auf Ziegel *S. G. Thomas* 1353a; Anw. zur Reinigung v. Wasser *N. v. Derschau* 1353a; Darst.

aus Magnesiumchlorid *A. Wünsche* 1594a; *Ramdohr, Blumenthal u. Co.* 2639b; Darst. aus Magnesit, Dolomit *A. Lanquetin* 2638b; Darstell. aus Dolomit; Anw. zur Regeneration d. Braunsteins *T. Twynam* 2639b; Darstell. m. Calciumoxychlorid *Vereinigte chemische Fabriken, Aktiengesellschaft* 2761b.

Magnesiumcarbonat, Anwend. zur Absorption der schwefligen Säure in Röstgasen *H. Precht* 401; Darst. aus Magnesiumchlorid *A. Wünsche* 1594a.

Magnesiumchlorid, Verhalten zu Magnesiumsulfat zur Darst. v. Salzsäure *G. Eschelinann* 264a.

Magnesiumsalze, Uebf. in Magnesia u. Magnesiumcarbonat *A. Wünsche* 1594a.

Mais, Abscheidung von Kleber und Hülsen *T. A. Jebb* 1779b.

Maltose, Darst. *Lepay u. A. Cuisinier* 2946b.

Melasse, Verarbeitung auf Zucker durch Strontium- u. Baryumchlorid *J. B. M. P. Closson* 970a; Entzuckerung durch Chlorkalium und Spiritus *W. Gundermann* 1099a; Verarbeitung auf Ammoniak u. Schlempekohle *E. Ernst* 1778b; Verarbeitung unter Anw. von Essigsäure *A. Wernicke* 3105b.

Melasseschlompe, Verarbeitung auf Ammoniak *E. Ernst* 1095a; continuirliche Verkohlung u. Destillation *R. Lederer* 1224a.

Metalle, Emaillirung *E. J. Erichsen* 99a; Gewinnung aus Erzen *W. J. Fuller* 400a; Schweisscomposition *H. Julien* 400a; Fabrikation von Legirungen *G. A. Dick* 401a; Ueberzug für Pflanzenstoffe *A. J. Mahu* 968a; Fällung auf elektrolytischem Wege *A. Classen* 1096a; Guss, Herst. von dichten — *F. A. Krupp* 744a; Legirungen von Kupfer-Zinn oder Kupfer-Zink, Phosphor und Eisen

- enthaltend, mit oder ohne Blei
G. A. Dick 1595a; Sieb z. Filtriren
C. Temmel 1854a.
- Metalltapeten, Darstellung wasser-
dichter — J. D. Grüneberg 2647b.
- Methylamylanilin, Einwirkung auf
Benzotrichlorid Aktien-Gesellschaft f.
Anilinfabrikation 2280b.
- Metaphosphorsäure, Anw. bei Be-
reitung d. Sulfosäuren v. Rosanilinen,
Anthrachinon, Alizarin, Amidoazo-
benzol u. s. w. Kalle u. Co. 2648b.
- Methyläthylanilin, Einwirk. auf
Benzotrichlorid Aktiengesellschaft für
Anilinfabrikation 2280b.
- Methylanilin, Verh. zu p-Amido-
benzaldehyd u. Chlorzink O. Fischer
100a.
- Methylbutylanilin, Einwirk. auf
Benzotrichlorid Aktiengesellschaft für
Anilinfabrikation 2280b.
- Methyldiphenylamin, Vorhalt. zu
p-Amidobenzaldehyd und Chlorzink
O. Fischer 100a; Einw. auf Nitroso-
phenole, Chlorchinonimide O. N. Witt
2645b.
- Methylorange, Uebf. in blauen Farb-
stoff Aktiengesellschaft für Anilin-
fabrikation 1469a.
- Methyltolylphenylamin, Verh. zu
p-Amidobenzaldehyd und Chlorzink
O. Fischer 100a.
- Moor, Verarbeit. m. Luft u. Wasser-
dampf H. Grouven 2278b.
- N.**
- α -Naphtylaminsulfosäure, Uebf.
in Farbstoff Farbenfabriken, vorm.
F. Bayer u. Co. 3104b.
- Naphtylamin, Einwirk. auf Nitroso-
dimethylanilin, Nitrosophenole, Chlor-
chinonimide O. N. Witt 2645b.
- α -Naphtylamin, Einw. auf Diazo-
azobenzolsulfosäuren Farbenfabriken,
vorm. F. Bayer u. Co. 3104b.
- β -Naphtylamin, Einw. auf Diazo-
azobenzolsulfosäuren dies. 3104b.
- Naphtol, Einw. auf Amidoazobenzol
J. R. Geigy 1596a; Behandl. der
alkalischen Lösung von Roh- mit
mit schwefliger Säure C. Lowe u.
J. Gill 95a.
- β -Naphtol, Uebf. in Sulfosäure, iso-
mer, Farbenfabriken, vorm. F. Bayer
u. Co. 1351a, 3104b.
- β -Naphtolsulfosäure, isomer, Dar-
stell.; Uebf. in Farbstoffe dies. 1351a,
3104b; Einw. auf α -Diazonaphtalin-
sulfosäure dies. 3104b.
- Naphtylphenylamin, Einw. auf Ni-
trosodimethylanilin, Nitrosophenole,
Chlorchinonimide O. N. Witt 2645b.
- Natriumacetat, Darst. W. G. Forster
970a.
- Natriumaluminat, Darst. aus Bauxit
A. Tedesco 2642b; kohlen., Darst.
Löwig 2641b.
- Natriumcarbonat, Darst. A. Lan-
quetin 2639b; J. B. M. P. Closson
1351a.
- Natriumchlorat, Darst. J. W. Bot-
tomley u. R. S. Molesworth 744a.
- Natriumchlorid, Trennung v. Schö-
nit G. Borsche u. J. Brinjes 1223a;
Zers. J. G. Williams 3102b.
- Natriumsilicat, Darst. J. G. Wil-
liams 3102b.
- Natriumsulfat, Darst. J. Hargreaves
u. T. Robinson 967a.
- Nickel, Scheidung aus Erzen auf
nassem Wege A. Drouin 2643b.
- Nitrirung der Farbstoffe, erhalten
dch. Oxydation der Condensations-
produkte von Benzaldehyd mit den
primären, sekundären und tertiären
aromatischen Monaminen Bindsched-
ler u. Busch 92a.
- o-Nitrobenzaldehyd, Condensation
mit Brenztraubensäure zu o-Nitro-
cinnamylameisensäure Badische Ani-
lin- u. Sodafabrik 2649b; Uebf. in
Indigo dch. Brenztraubensäure, Ace-
ton, Acetaldehyd dies. 2649b; Uebf.
in Indigo Farbwerke, vorm. Meister,
Lucius u. Brüning 2762b.

- p*-Nitrobenzaldehyd, Condensation mit sekund. und tertiären aromatischen Aminen *O. Fischer* 92a. Verh. zu schwefelsaurem Anilin *O. Fischer* 101a.
- Nitrobenzol, Darstell. *J. Deucker* 970a.
- Nitrobenzylchlorid, Einw. auf primäre aromatische Amine *P. Greiff* 2643b.
- Nitrocellulose, Zusatz von Zinkoxyd, Bleioxyd, Magnesia mit Zinkchlorid, Bleichlorid, Magnesiumchlorid gegen leichte Verbrennlichkeit *C. F. Claus* 403a; Zusatz von Phosphat, Oxalat u. Borat der Alkalien resp. von Metallen geg. leichte Verbrennlichkeit *A. Parkes* 403a.
- o*-Nitrocinnamylameisensäure, Darst. aus *o*-Nitrobenzaldehyd dch. Brenztraubensäure; Uebf. in Indigo *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 2649b.
- p*-Nitrodiamidotriphenylmethan, Uebf. in Rosanilin *O. Fischer* 101a.
- p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, Darst., Schmp., Uebf. in Farbstoff *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning* 2762b.
- Nitro- β -naphtholsulfosäure (isomer) s. Croceingelb.
- α -*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, Darst., Schmp., Uebf. in Farbstoff *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning* 2762b.
- β -*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, Darst., Schmp., Uebf. in Farbstoff *dies.* 2762b.
- α -*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd, Darst., Eig., Uebf. in Farbstoff *dies.* 2762b.
- β -*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd, Darst., Eig., Uebf. in Farbstoff *dies.* 2762b.
- Nitrophenol, Einw. auf Amidoazobenzol *J. R. Geigy* 1596a.
- o*-Nitrophenylpropionsäureäther, Uebf. in Indogensäureäther, Isatogensäureäther *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 745a.
- Nitrosodimethylanilin, Einw. auf sekundäre und tertiäre Amine *O. N. Witt* 2645b; Einw. auf Tannin, Gerbsäuren u. Gallussäuren *H. Koechlin* 2645b.
- Nitrosophenol, Einw. auf sekund. u. tertiäre arom. Amine *O. N. Witt* 2645b.
- p*-Nitroverbindungen der Condensationsprodukte zw. Benzaldehyd u. aromatischen Monaminen *Bindschedler u. Busch* 547a.

O.

- Oelfarbenanstrich, Untergrund *O. Kall* 1470a.
- Oelsäureglyceride, Uebf. in feste Fettsäure *A. Müller-Jacobs* 548a.
- Olivonöl, Uebf. in feste Fettsäure *dies.* 548a.
- Orange III, Uebf. in blauen Farbstoff *Aktienges. f. Anilinfabr.* 1469a.
- Orcin, Darst. *R. H. C. Neville* 2650b.
- Oxyphenole, Einw. auf Diamine *L. Cassela* 3105b.
- Ozon, Darst. *E. Hagen* 1596a; Anw. zum Hartmachen des Lacks auf d. Gegenständen *Maschinenfabrik J. H. Reinhardt* 2281b.

P.

- Panklastit, Sprengstoff *E. Turpin* 2946b.
- Papier, Behandlung mit Zinkjodid und -nitrat *A. Parkes* 403a; Anw. von Magnesia und Calciumsulfat *T. H. Cobley* 2761b.
- Petroleum, Behandlung mit Seife behufs Transports in hölzernen Fässern *P. Dittmar* 267a; sparsam brennendes *J. Deutsch* 548a; Untersuchung der Entzündbarkeit *P. Sammler* 1226a; *O. Braun* 1226a.
- Pflanzenstoffe, Metallüberzug *A. J. Mahu* 968a.

Pflanzenfette, Verarbeitung auf Kunstbutter *P. Jeserich u. C. A. Meinert-Bünau* 2651 b.

Phenole, Einführung d. Benzylrestes durch Benzylchlorid *A. Liebmann* 1595 a; Einw. auf Amidoazobenzol *J. R. Geigy* 1596 a; Einw. auf Sulfosäuren aromat. Diamine unter Oxydation *W. Majert* 2280 b; Einw. auf Diamine *L. Cassella u. Co.* 3105 b.

Phosphate, mineralische, Uebf. in Phosphorsäure *Drevermann* 743 a.

Phosphorlegierungen, Darstellung *T. Parisis* 1224 a.

Phosphorsäure, Gew. aus Phosphaten *Drevermann* 743 a.

Photometer, s. Lichtmesser.

Plastische Masse, Darst. aus Rückständen der Reinigung des Baumwollsamensöls *J. Wolff* 3106 b.

Platten, feuersichere, Darst. *J. Nagel* 2947 b.

Politur für Holz *A. Messer* 748 a.

Presshefe, Darst. aus Kartoffeln *F. Schuster* 1225 a.

Pyridin, Einw. auf Benzotrichlorid *E. Jacobsen* 2646 b.

Pyrit, Behandlung zur Fabrikation von Schwefelsäure *H. Wurts* 2641 b; Aufarbeitung d. Rückstände *W. Weldon* 2637 b; Röstofen *R. Mackenzie* 2637 b.

Pyroxylin, Zusatz v. Zinkoxyd, Bleioxyd, Magnesia mit Zinkchlorid, Bleichlorid, Magnesiumchlorid *C. F. Claus* 403 a.

R.

Reblaus, Mittel zur Vertreibung *A. Boyreau* 1100 a.

Rektifizierung des Alkohols, Neuerungen an den Apparaten *D. F. Savalle* 747 a.

Resorcin, Behandlung d. alkalischen Lösung von Roh- mit schwefliger Säure *C. Lowe u. J. Gill* 95 a; Uebf. in Oxydiazofarben *Aktien-Gesellsch. für Anilinfabrikation* 2280 b.

Rhodanblei, Anw. zur Darst. von Zündhölzern *H. Schwarz u. Pajatzki u. Co.* 1779 b.

Röhren, Umkleidung *Gebr. Merck* 1470 a.

Röstgase, Entnahme der schwefligen Säure durch Magnesia und Thonerdehydrat *H. Precht* 401 a; durch Zinkoxyd, Zinkcarbonat oder bas. Zinksulfat 402 a; Befreiung von schwefliger Säure durch Eisenoxyd und Kohle in Schachtöfen *T. Fleitmann* 744 a; Entfernung der schwefligen Säure durch Zinkhydroxyd u. Eisenhydroxyd *F. M. Lyte* 3103 b.

Rosanilin, Darst. aus *p*-Amidobenzaldehyd u. Anilin *O. Fischer* 100 a; Darst. aus *p*-Nitrodiamidotriphenylmethan *ders.* 101 a.

Rosanilinsulfosäuren, Darst. aus saurem schwefelsaurem Rosanilin *Kalle u. Co.* 2647 b; Darst. mit Hilfe von Metaphosphorsäure *dies.* 2648 b; v. Aethionsäureanhydrid u. Aethionsäurechlorhydrin *K. Oehler* 2648 b.

Rübensaft, Aufbesserung dch. Gips *E. A. Schott* 1471 a; Aufbesserung dch. Chlorbaryum *O. Licht* 1471 a; Beh. mit Strontiumchlorid *G. Kottmann* 1778 b; Scheidung mit Aetzstrontian oder Strontiumsaccharaten *C. Scheibler* 2763 b; Verarbeitung unter Anwendung von Essigsäure *A. Wernicke* 3105 a.

Rübenschntzel, Befreiung v. Nichtzucker *E. A. Schott* 747 a.

Rübenspirit, Reinigung *L. Salzer* 747 a.

Rüböl, Uebf. in feste Fettsäuren *A. Müller-Jacobs* 548 a.

S.

Salicylsäure, Einw. auf Amidoazobenzol *J. R. Geigy* 1596 a.

Salzsäure, Reinigung behufs Darst. von Chlor *W. Weldon u. W. Strype* 90 a; Darst. aus Chlorcalcium oder Chlormagnesium durch Magnesium-

- sulfat *G. Eschelman* 264 a; Absorption durch gebrauchte Knochenkohle *H. Precht* 2640 b.
- Sauerstoff, Darst. aus Gips u. Flusssand, aus atmosphärischer Luft *N. A. Hélois* 1221 a.
- Schiesapulver, Darst. *C. Himly* u. *L. von Trützschler-Falkenstein* 2652 b.
- Schlempkohle, Darst. *E. Ernst* 1778 b.
- Schmelztiegel, Herstellung *Heinsberger Thonwaaren- u. Schmelztiegelwerke* 97 a.
- Schmieröl für Leder *H. Günther* 402 a.
- Schoonit, Verarbeitung auf Kaliumsulfat *E. Meyer* 1594 a; Darst. aus Kainit dch. gesätt. Kochsalzlösung *H. Grüneberg* 1777 b.
- Schwefelkohlenstoff, Verh. zu Untersalpetersäure *E. Turpin* 2946 b.
- Schwefelsäure, Anw. zur Absorption der Wasserdämpfe bei Concentration der Rübensäfte *P. Degener* 1224 a.
- Schwefelzink, Darst. neb. Strontiumhydroxyd *C. F. Claus* 744 a.
- Schweflige Säure, in Feuerungs- und Röstgasen, Absorption durch Magnesiumcarbonat, Magnesia und Thonerdehydrat *H. Precht* 401 a; in Feuerungs- u. Röstgasen, Absorption durch Zinkoxyd, Zinkcarbonat oder basischem Zinksulfat *Schnabel* 402 a; Entfernung aus Röstgasen dch. Eisenoxyd in Schachtöfen *T. Fleitmann* 744 a; Entfernung aus Röstgasen dch. Zinkhydroxyd od. Eisenhydroxyd *F. M. Lyte* 3103 b.
- Schweissen, beliebiger Metalle *H. Julien* 401 a.
- Schwerspath s. Baryumsulfat.
- Seife, mineralische, Darst. *J. Bowing* 97 a; Kernschwimm-, Darst. *A. Osterberg-Graeter* 98 a; Gewinnung des Glycerin bei Darst. d. — *C. Clotus* 402 a; *P. Depouilly* u. *L. Droux* 548 a; *F. J. O'Farrell* 1097 a; *C. Thomas* u. *A. Dömyer* 1353 a; Harz-, Darst. *C. Higgins* 1097 a; Aussalzen durch Kalium-, Natrium-, od. Ammoniumsulfat *B. Jaffé* u. *Darmstädter* 1097 a; Darst. *R. Dalton* 1354 a; Verwertung der Rückstände von d. Kaustifizierung der — nlauge *P. Py* 1470 a; Behandlung *W. Green* 1779 a; Darst. aus Cottonöl u. Burgunderharz *P. G. Oster* 1780 b.
- Selenophanit, Leuchtstoff *E. Turpin* 2946 a.
- Sewage, Gew. fester Stoffe aus — *H. Collet* 1224 a.
- Silber, Scheidung aus Erzen auf nassem Wege *A. Drouin* 2643 b; Belag für Spiegel, Befestigung *W. Hasenöhrl* u. *G. Steingraber* 2765 b.
- Sinodor, Desinfektionsmittel *W. Kubel* 1225 a.
- Soda, Fabrikation durch Anw. von Potasche *W. Weldon* 400 a; — lösungen, Concentration in Vacuumapparaten *J. Buffet* 967 a; — lauge, Concentrierung *W. Malcolm* 1595 a; Rückstände Aufarbeitung *M. Schaffner* u. *W. Helbig* 2277 b; Reinigung der Lösung *Carey, Gaskell* u. *Hurter* 3101 b; *C. H. W. Deacon* u. *H. Gaskell* 3101 b.
- Spiegel, Nutzbarmachung des bei d. Fabrikation d. — abfallenden Sandes für Zwecke der Keramik 1223 a; Befestigung d. Silberbelags *W. Hasenöhrl* u. *G. Steingraber* 2765 b.
- Spiritus, Behandlung von Roh- mit ozonisierter Luft *R. Eisenmann* 267 a; aus Rüben oder Melasse, Reinigung *L. Salzer* 747 a; Rektifizierung *D. F. Savalle* 747 a; Filtration üb. poröses Eisen unter Benutzung des galvanischen Stromes *R. Eisenmann* 1225 a; Behandlung von Mais u. s. w. zur Darst. von — *T. A. Jebb* 1779 b; Reinigung durch Eisenschwamm *R. Eisenmann* 3103 b.
- Sprengpulver, Darst. *C. Himly* u. *L. v. Trützschler-Falkenstein* 2652 b.
- Sprengstoffe, Darst. aus Untersalpetersäure u. Schwefelkohlenstoff *E. Turpin* 2946 b.



Stärke aus Kartoffeln, Darst. *W. Angele* 267a, *W. T. Jebb* 1224a.

Stärkezucker, Refination u. Krystallisation *F. Soxhlet* 748a; Refination und Darst. v. wasserfreiem — *ders.* 1098a.

Stahl, Behandlung mit schwer oxydierbarer Legirung *P. de Villiers* 99a; Versilberung *ders.* 2762b.

Stein, künstlicher, Darst. aus Asbestpulver, Wasserglas und Erdfarben *E. J. Erichsen* 266a; aus den Rückständen von der Kaustifizierung der Seifensiederlauge *P. Py* 1470a.

Steinkohlengas, s. Leuchtgas.
Stickstoff, Uebf. in Ammoniak *Gesellschaft L'Azote* 545a; organischer Substanzen, Ueberf. in Ammoniak *H. Grouven* 546a; der Luft, Uebf. in Cyanide *V. Alder* 1776b; Verarbeitung auf Ammoniak *F. Twinch* 2637b.

Strontiumchlorid, Anw. z. Darst. von Zucker aus Rübensaft, Melasse u. s. w. *J. B. M. P. Closson* 970a; Anw. z. Scheidung der Rübensäfte *G. Kottmann* 1778b.

Strontiumhydroxyd, Darst. aus Schwefelstrontium neben Schwefelzink *C. F. Claus* 744a; Scheidung der Rübensäfte *C. Scheibler* 2763b.

Strontiumoxyd, Darst. aus Strontiumsulfat *R. Ziomeczynski* 3102b.

Strontiumsaccharat, Anwend. zur Scheidung d. Rübensäfte *C. Scheibler* 2763b; Beh. *ders.* 2945b.

Sulfide, Röstofen *R. Mackenzie* 2637b.

Sulfocyanverbindungen, App. z. Darst. *U. v. Günsburg* u. *J. Tscherniak* 98a.

T.

Talg, Uebf. in Seife unter Anw. von Harz *C. S. Higgins* 1097a.

Tannin, Einw. auf Nitrosodimethylanilin *H. Koechlin* 2645b.

Tapeten, s. a. Metalltapeten.

Temperaturregulator, selbstthätig *A. Bechem* 1226a.

Tetramethyl-*p*-diamidoazoxybenzol, Uebf. in blauen Farbstoff *J. F. Espenschied* 2648b.

Thonerde, Darst. *J. Webster* 1468a.

Thonerdehydrat, Anw. zur Absorption der schwefligen Säure in Röstgasen *H. Precht* 401a.

o-Toluidin, Einw. auf *p*-Amidobenzaldehyd *O. Fischer* 100a.

Traubenzucker, Darst. *W. T. Jebb* 1224a.

Triamidotriphenylmethan, Darstellung aus *p*-Amidobenzaldehyd, Anilin u. Chlorzink *O. Fischer* 100a.

Trockenapparat, *E. Kirchner* 268a.

Türkischroth-Lack, Darstellung *A. Müller-Jacobs* 1468a.

U.

Untersalpetersäure, Ueberf. in Leuchtstoffe durch Schwefelkohlenstoff *E. Turpin* 2946b.

V.

Vacuumapparat, Anw. zur Concentration v. Sodalösungen *J. Buffet* 967a; Anw. von Injektoren *Forstreuther* 3106b.

Vanillin, Darst. aus Eugenol *G. de Laire* 95a; Darst. aus *m*-Amidobenzaldehyd *Aktienges. Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brünig* 1098.

Va-ni-shi, Verwend. zum Anstrich gegen Seewasser, Dämpfe und Luft *A. B. Rodyk* 1470a.

Vernickelung durch Ammoniumnickelcitrat *J. E. Chaster* 2649b.

Versilberung von Eisen und Stahl *P. de Villiers* 2762b.

W.

Wasser, Apparat zur chemischen u. mechan. Reinigung *K. u. Th. Möller* 98a; Behandlung m. Eisenschwamm *G. Bischof* 1779b; Reinigung durch

- kaustische oder basisch kohlensaure Magnesia mit Sägespänen *E. Bohl* 748 a; Reinigung durch Magnesiahydrat *N. v. Derschau* 1358 a.
- Wasserdampf, Anw. v. überhitztem — bei Darst. v. Flusseisen und Flussstahl *H. Angerstein* 1471 a.
- Wassergas, Darst. *A. Berland* 971 a.
- Wasserglas, Anwendung zu Mineralseife *J. Bowing* 97 a; Z. Bekleidung von Kesseln u. Röhren *T. Bischoff* 1354 a.
- Wasserstoff, Darst. aus Holzkohle *N. A. Héroult* 1221 a; *E. S. Samuel* 1222 a.
- Wein, Bereitung unter Verwendung der beim Keltern gewonnenen Traubenrückstände *J. A. Reihlen* 1469 a.
- Weinstein, Gewinnung aus Drusen *L. Erckmann* 2646 b.
- Z.**
- Ziegel, Fabr. aus Magnesia *S. G. Thomas* 1353 a.
- Zimmtsäure, Darstell. aus Benzylchlorid *C. König* 266 a; Darst. aus Benzalchlorid, -bromid u. -chlorobromid *Badische Anilin- und Soda-fabrik* 969 a; Darstell. aus Benzalchlorid *Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning* 1469 a.
- Zink, Darst. *J. Binon* u. *A. Grandfils* 265 a.
- Zinkcarbonat, Anw. z. Absorption der schwefligen Säure in Röstgasen *Schnabel* 402 a.
- Zinkchlorid, Anw. zur Erzeugung der Homologen des Phenols, der Naphtole und des Resorcins *Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation* 547 a.
- Zinkfarbe, Bereitg. *J. Cawley* 1351 a.
- Zinkoxyd, Anw. z. Absorption der schwefl. Säure in Röstgasen *Schnabel* 402 a; Gewinnung aus Erzen durch Ammoniak *L. C. Kraft* u. *J. E. Schischkar* 91 a.
- Zinksalze, Anwend. z. Imprägnierung von Baumwolle, Papier, Nitrocellulose u. s. w. *C. F. Claus* 403 a; *A. Parkes* 403 a; Anwend. b. Alaungerberei *W. Jungschläger* 96 a.
- Zinksulfat, bas. Anwend. zur Absorption der schwefligen Säure in Röstgasen *Schnabel* 402 a.
- Zinkweiss, Darstell. aus den Produkten von der Behandlung zinkhaltigen Flugstaubes mittelst kohlensaurem Ammoniak *Kosmann* 91 a.
- Zinn, Scheidung aus Weissblech *A. Gutensohn* 2643 b.
- Zucker, Darst. aus Rüben *E. A. Schott* 747 a; Darst. aus Rüben unter Anw. v. Essigsäure *A. Wernicke* 3105 b; Gew. aus Melasse, Rübensaft u. s. w. durch Baryum- u. Strontiumchlorid *J. B. M. P. Closson* 970 a; Gew. aus Zuckerrohr *A. Bear* 1224 a.
- Zuckerrübe, Conservirung *M. Drucker* u. *J. Brandt* 98 a.
- Zuckersaft, Concentration unter Anwendung v. Absorptionsmitteln für d. Wasserdämpfe *P. Degener* 1224 a.
- Zündhölzer, Darst. unter Anwend. von Rhodanblei *H. Schwarz* u. *Pojatzki u. Co.* 1779 b.



Verzeichniss

der

Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft

am 1. Januar 1883.

Ehren-Mitglieder.

- Bunsen, Prof. Dr. R., Wirkl. Geh.-Rath, Excellenz, Heidelberg (erwählt 13./1. 1868).
- Dumas, J., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 12./12. 1869).
- Kopp, Dr. H., Hofrath, Prof. a. d. Univ. Heidelberg (erw. 12./12. 1869).
- Cannizzaro, Professor S., Istituto chimico della regia Università, Rom (erwählt 15./12. 1873).
- Frankland, Prof. Ed., F. R. S., The Yews, Reigate Hill, Reigate, England (erwählt 15./12. 1873).
- Fresenius, Prof. Dr. R., Geh. Hofrath, Wiesbaden (erwählt 15./12. 1873).
- Stas, Dr. J. S., Professor, Brüssel (erwählt 15./12. 1873).
- Williamson, Dr. Al., Prof., F. R. S., University College, London W. C. (erwählt 15./12. 1873).
- Wurtz, Dr. A., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 15./12. 1873).
- Kirchhoff, Dr. G., Professor und Geh. Regierungsrath, Berlin W., Kurfürstendamm 4 (erwählt 21./12. 1877).
- Roscoe, Dr. H. E., Prof., F. R. S., Owens College, Manchester (erwählt am 19./12. 1879).
- Marignac, Professor C. v., Genf (erwählt am 19./12. 1879).
- Abel, Prof. F., F. R. S., Royal Arsenal, Woolwich S. E. (erwählt am 17./12. 1881).
- Butlerow, Prof. Dr. A., Mitglied der Kaiserl. Akad. d. Wissensch. in St. Petersburg (erwählt am 17./12. 1881).
- Rue, Dr. Warren de la, F. R. S., 73 Portland Place, London E. C. (erwählt am 17./12. 1881).
- Quintino Sella, Präsident der Accademia dei Lincei in Rom (erwählt am 17./12. 1881).

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

- Abel, Prof., F. R. S., Royal Arsenal, Woolwich S. E. [E. M.]
 Abeljan, Dr. H., Cantonchemiker, Zürich. [O. M.]
 Adair, Alfred, Seaton Carew, West Hartlepool, England. [O. M.]
 Ador, E., Professor, Genf. [L. M.]
 Aeby, Dr. Carl, Neusätze 4, Basel. [O. M.]
 Agema, Joh., Universitäts-Apotheker, Leiden. [O. M.]
 Ahrens, Dr. W., Oberlehrer an der Realschule I. Ord., Osterode am Harz. [O. M.]
 Akestorides, Theagenes, Constantinopel-Scutari, Domirtziler No. 28. [O. M.]
 Albersheim, Dr. M., Nottuln, Westfalen. [O. M.]
 Albert, Heintz, Chem. Fabr., Biebrich a. Rh. [A. M.]
 Albrecht, Dr. M., Mühlgraben b. Riga. [O. M.]
 Albright, George S., Mariemont, Birmingham. [O. M.]
 Alessio, Prof. Alessi, R. Istituto tecnico, Messina. [A. M.]
 Alexeyeff, Dr. P., Prof. a. d. Universität, Kiew (Russland). [O. M.]
 Alibegoff, Georg, Arcisstr. 1, München. [O. M.]
 Allen, W. S., c. o. Swift & Allen, New Bedford, Mass., U. S. A. [O. M.]
 Allihn, Dr. Felix, Artilleriestr. 8 II, Berlin N. [O. M.]
 Alsberg, Dr. M., c. o. Messrs. Sondheim & Alsberg, Maiden Lane 54, New-York. [O. M.]
 Altmann, Dr. P., Wriezen a. O. [A. M.]
 Ambühl, Dr. G., Staatschemiker, St. Gallen. [O. M.]
 Andrae, Dr. Hans Carl, p. Adr.: Gustav Rhodius, Burgbrohl bei Brohl a. Rh. [O. M.]
 Andreasch, Rudolf, Joanneum, Graz, Steiermark. [O. M.]
 Andresen, Dr. Momme, Mainkur b. Frankfurt a. M. [O. M.]
 Andrews, Dr. L. W., c. o. A. A. Andrews, Springfield, Mass. [O. M.]
 Angell, Dr. Alexander, Adr.: Capit. Angell, Bergen in Norwegen. [O. M.]
 Ankum, C. H. van, Apotheker, Groningen. [O. M.]
 Annaheim, Dr. J., Speerstr. 63, Basel. [O. M.]
 Anrep, Dr. B. v., Fürstatskai-str. 14, Wohnung 7, St. Petersburg. [O. M.]
 Anschütz, Dr. Rich., Chem. Institut, Poppelsdorf bei Bonn. [O. M.]
 Antweiler, Dr. Peter J., Poppelsdorf b. Bonn, Physiol. Inst. [O. M.]
 Antz, K., Chem. Laborat. d. Polytechn., München. [O. M.]
 Appenzeller, H., Adr. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O. M.]

- Archbold, Dr. Geo., Oswego N. Y., c. o. Oswego Starch Factory.
[A.M.]
- Arendt, Dr. Ludwig, 150 East 48th Street, New York. [O.M.]
- Arendt, Dr. M. E., 550 Mainstreet, Buffalo, N. Y., Amerika. [O.M.]
- Arendt, Prof. Dr. R., Lessingstr. 2, Leipzig. [O.M.]
- Armstrong, H. E., London-Institution, Finsbury Circus, London E.C.
[L.M.]
- Arndt, Dr. Ad., Chem. Fabrik, Einergraben bei Barmen. [O.M.]
- Arnold, Dr. Carl, Repetitor d. Chemie u. Physik a. d. Kgl. Thier-
arzneischule, Hannover. [A.M.]
- Arnold, C. W., Katharinenstr. 14, Freiburg i. B. [O.M.]
- Aronstein, Dr. L., Lehrer der Chemie a. d. kgl. Militair-Academie
zu Breda, Holland. [O.M.]
- Arzberger, Ed., Adr. Arzberger, Schöpff & Co., Eisenach. [O.M.]
- Arzruni, Dr. A., Privat-Docent a. d. Universität, 23 Dessauerstr.,
Berlin SW. [O.M.]
- Aschenbrandt, Dr. H., Pforzheim (Baden). [O.M.]
- Aschmann, Camille, Rue de Montons 10, Louvain. [O.M.]
- Aschmann, F. A., c. o. Wheelles Iron Co., Sharon, Mercerlo, Pa.,
U. S. A. [A.M.]
- Atkinson, Dr. E., Prof., Camberley (England). [O.M.]
- Atkinson, R. W., Prof., Town Hall, Bridge, Newcastle on Tyne.
[O.M.]
- Atterberg, Dr. A., Kalmar, Schweden. [O.M.]
- Auerbach, Gustav, Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
- Augustin, H. W. Th., Apotheker, Leipzigerstr. 74, Berlin SW. [O.M.]
- Aumann, Dr. C., Annenstr. 717 A, Hildesheim. [O.M.]
- Austen, Peter Townsend, New Brunswick, New Jersey, U. S. A.
[O.M.]
- Azevedo, José da Costa, Adr.: Mr. F. Couturier, 27 Rue Romarin,
Lyon. [O.M.]
- Babo, Hofrath Dr. Freiherr L. von, Freiburg i. B. [O.M.]
- Bach, Dr. O., Königstr. 26, Leipzig. [O.M.]
- Bachmeyer, Wilhelm, Kgl. Reallehrer, Bamberg. [O.M.]
- Baerwald, C., Moritzstr. 20, Berlin S. [A.M.]
- Baessler, Arthur, Neue Wilhelmstr. 1^a, Berlin NW. [A.M.]
- Baeyer, Dr. A., Professor, Arcis-Str. 1, München. [O.M.]
- Bagh, Dr. Al. von, Gr. Offizierstr. Haus 16, St. Petersburg. [O.M.]
- Ballo, Dr. M., Lehrer d. Chemie a. d. Ober-Realschule, Pest. [O.M.]
- Baltzer, Dr. C., Wörthstr. 22, Wiesbaden. [O.M.]
- Bamberger, Dr. Eug., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Bandrowski, Professor Dr. Ernst v., Staatsgewerbeschule, Krakau.
[O.M.]
- Bangel, Georg, Chemiker, Hotel Broch, Crefeld. [O.M.]

- Bannow, Dr. A., Schlesische Str. 33—34, Berlin SO. [O.M.]
- Bantlin, Dr. Aug., Chem. Fabrik, Constanx. [O.M.]
- Barbaglia, Dr. G. A., Professore di Chimica farmaceutica nella Università, Pisa. [O.M.]
- Barbieri, Dr. Joh., Privat-Docent, Plattenstr. 43, Fluntern-Zürich. [O.M.]
- Barker, Dr. G. F., Prof., Univers. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa. [L.M.]
- Barnes, Hy. J., Phoenix Chemical Works, Hackney Wick, London E. [O.M.]
- Barnes, R. L., Oakhall Buckhursthill, Essex, England. [O.M.]
- Barrelet, Bernard, Neunkirch b. Wien, Neunkirchner Druckfabrik. [O.M.]
- Barry, Dr., Lehrterstr. 20, Berlin NW. [O.M.]
- Barsilowsky, J., Chem. Univers.-Laborat., Kiew. [O.M.]
- Barth, Dr. L. von, Professor, Wasagasse 9, Wien IX. [O.M.]
- Barth, Dr. Max, Assistent, landwirthschaftl. Versuchsstation, Carlsruhe, Baden. [O.M.]
- Bartz, Dr. Wilh., Hamersleben bei Neuwegersleben. [O.M.]
- Bäsecke, Dr. H., Martini-Apotheke, Braunschweig. [O.M.]
- Bässmann, Dr. Rud., Schwerin i. M. [O.M.]
- Basler, Dr. Ad., Ludwigshafen a. Rh. [A.M.]
- Baswitz, Dr. M., Zuckerraffinerie 8, Halle a. S. [O.M.]
- Bauer, Geh.-Rath Dr. A., Prof. am Polytechnicum, Wien IV. [O.M.]
- Bauer, Carl, Assist. i. Univ.-Laborat., Würzburg. [O.M.]
- Baumann, Prof. Dr. E., Physiol. Inst., Dorotheenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]
- Baumert, Dr. Georg, Privatdocent, Friedrichstr. 25, Halle a. S. [O.M.]
- Baumstark, Prof. Dr. F., Langestr. 5, Greifswald. [O.M.]
- Baur, Albert, Marienstr. 4, Karlsruhe. [O.M.]
- Baur, Dr. Albert, Hotel St. Louis, St. Ludwig, Ob.-Elsass. [O.M.]
- Baur, Dr. H. vom, Markthallen E 1, Berlin NW. [A.M.]
- Bayne, Herbert A., Professor, Royal Military College, Kingston, Ontario, Canada. [O.M.]
- Baynes, James, Royal Chambers, Scale Lane, Hull. [O.M.]
- Bechi, G. de, Usine Poirrier, St. Denis près Paris. [O.M.]
- Beck, Paul, Dorotheenstr. 83, Berlin NW. [A.M.]
- Becker, Dr. Franz, Adr. A. Engel u. Dr. F. Becker, Tischlergasse 18, Prag. [O.M.]
- Becker, Dr. Heinr., Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Darmstadt. [A.M.]
- Becker, Dr. P., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Becker, Th., Chemiker, Alt-Ranft b. Freienwalde a. O. [O.M.]
- Beckmann, Dr. Ernst Otto, Solingen. [O.M.]

- Beckurts, Dr. H., Priv.-Doc., Techn. Hochschule, Braunschweig. [O.M.]
- Bedall, Dr. Carl, Apotheker, Thal 13, München. [A.M.]
- Bedson, Prof. Ph., University of Durham, College of Physical Science,
Newcastle upon Tyne. [O.M.]
- Beer, Dr. A., Chem. Institut der Universität, Strassburg i. E. [O.M.]
- Beese, E., Apotheker, Steinweg 28, Braunschweig. [O.M.]
- Behaghel-Adlerskron, Dr. B. v., Höchst a. M. [O.M.]
- Behr, Dr. A., c. o. Chicago Sugar Refining Co., Chicago, Ill., U. S. A.
[O.M.]
- Behrend, Paul, Paradeplatz 4d, Königsberg i. Pr. [O.M.]
- Behrend, Rob., Inselstr. 16, Leipzig. [O.M.]
- Behrmann, A., Güntherstr. 12, Hamburg. [A.M.]
- Beilstein, Prof. Dr. F., Technol. Institut, St. Petersburg. [L.M.]
- Bell, Prof. Dr. Charles J., State College, Center County, Penn.,
U. S. A. [O.M.]
- Bell, Dr. Chichester A., 1221 Connecticut Avenue, Washington, D. C.
U. S. A. [O.M.]
- Belli, Dr. L., Taunusplatz 9, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Bellmann, Th., Chem. Labor., Liebigstrasse, Leipzig. [A.M.]
- Bělohoubek, Dr. August, Docent a. Carolinum, Prag. [O.M.]
- Bemmelen, Dr. J. M. van, Universität, Leiden, Holland. [O.M.]
- Bémont, G., Rue du Cardinal Lemoine 21, Paris. [A.M.]
- Benas, Th., Münzstr. 23, Berlin C. [A.M.]
- Bender, Dr. Fritz, Neuenheimerstr. 38, Heidelberg. [A.M.]
- Bender, Dr. Georg, Hessstr. 18, München. [O.M.]
- Bender, Dr. Ph., Hünningen i. Els. [O.M.]
- Bender, Dr. R., Med.-Assess., Coblenz. [O.M.]
- Bendetson, Ignacy, Act.-Ges. f. Baumwollspinnerei, Zawiercie, Polen.
[O.M.]
- Benedikt, Dr. Rudolph, k. k. techn. Hochschule, Wien IV. [O.M.]
- Benjamin, Marcus, 43 East, 67th Str., New-York. [O.M.]
- Bennert, Carl, Meckenheimerstr. 35, Bonn a. Rh. [O.M.]
- Benno, Franz, Salzwedel in der Altmark. [A.M.]
- Bensemann, Dr. R., König-Str. 3, Stettin. [O.M.]
- Bente, Dr. F., Ebstorf bei Uelzen (Hannover). [O.M.]
- Benz, Georg, Bahnhofplatz 13, Zürich. [O.M.]
- Benzinger, Dr. E., Schildenweg 79^b, Radebeul b. Dresden. [O.M.]
- Béran, Alfr., Plattenstr. 39, Zürich-Fluntern. [O.M.]
- Berend, Dr. Ludwig, Fleethörnstr. 71, Kiel. [O.M.]
- Berend, Dr. M., Fabrikbesitzer, Schönefeld bei Leipzig. [O.M.]
- Berendes, Dr. Joh., Assistent a. d. landwirthsch. Versuchsstation in
Breslau, Matthiasplatz 5. [O.M.]
- Bërger, Dr. F., Assistent, K. K. Techn. Hochschule, Brünn, Mähren.
[O.M.]

- Berghuys, Dr. W., Adr.: F. Ponfick & Co., Moskau. [O. M.]
- Berglund, Dr. Emil, Göteborg, Schweden. [O. M.]
- Bergmann, Ferd., Assist. a. chem. Univ.-Labor., Würzburg. [O. M.]
- Berlinger, Dr. E., Sophienstr. 1a, Charlottenburg. [O. M.]
- Berju, Georg, stud. chem., Zehdenickerstr. 30 pt., Berlin N. [A. M.]
- Berlien, Dr. E., Pulmaille 3, Altona. [O. M.]
- Berlinerblau, Jos., Werderstr. 19, Dresden. [O. M.]
- Bernhard, C. G., Rigihaus, Chur, Schweiz. [O. M.]
- Bernheimer, Dr. Oscar, Istituto Chimico, Rom. [O. M.]
- Bernthsen, Dr. Aug., Privat-Docent, Plöckstr. 73 II, Heidelberg. [O. M.]
- Bertoni, Dr. Giac., Via Fascolo 10, Pavia. [O. M.]
- Bertram, Dr. Jul., Adr. Schimmel & Co., Leipzig. [O. M.]
- Beethorn, Dr. Emil, Farbwerke Höchst a. M. [O. M.]
- Beutnagel, Dr. H., Schlesischestr. 13/14, Berlin SO. [O. M.]
- Beuttel, Dr. G., Apotheker, Rheinbischofsheim. [O. M.]
- Beyer, Dr. Al., Rue de Péage 57. Antwerpen. [O. M.]
- Beyer, Dr. Bruno, Leplaystr. 8 pt., Leipzig. [O. M.]
- Beyme, Fr., Adr.: Dr. H. Stabel, Affoltern, Canton Zürich. [O. M.]
- Bibanow, N. A., Chemiker d. Türkischrothfärberei v. Peter Solowjew, Kirschatsch, Gouvern. Wladimir. [O. M.]
- Bidtel, Dr. Jul., Cölln bei Meissen. [O. M.]
- Biedermann, Dr. H., Harz 39, Halle a. S. [O. M.]
- Biedermann, Robert, Mühlhausen i. E., Chemie-Schule. [O. M.]
- Biedermann, Dr. Rud., Kurfürstenstr. 88, Berlin W. [O. M.]
- Bielschowski, O., Friedrichstr. 105c, Berlin NW. [O. M.]
- Bihn, G. F., Director of the Greenwich Chemical Works, Philadelphia, 140 South Delaware Avenue. [O. M.]
- Billeter, Dr. Otto, Professor, Neuchâtel, Schweiz. [O. M.]
- Billitz, Géza, Techn. Laborat., Polytechnikum, Zürich. [O. M.]
- Binder, Felix, 1 Place St. Jean, Colmar i. Els. [O. M.]
- Bindschedler, R., Chemiker, Basel. [O. M.]
- Birnbaum, Dr. K., Hofrath Prof., Polytechn. Carlsruhe i. B. [O. M.]
- Birner, Dr. H., Professor, Regenwalde (Pommern). [O. M.]
- Bischoff, Dr. C., Saarbrückerstr. 13 II, Berlin N. [O. M.]
- Bischoff, Dr. Carl A., Privatdocent, Villa Bischoff, am Steinberg, Würzburg. [O. M.]
- Bissinger, Dr. Th., Kgl. Thierarzneischule, Berlin NW. [A. M.]
- Blaikie, Dr. Adrian, 22 Devonshire Street, All Saints, Manchester, England. [L. M.]
- Blake, Dr. James, 434 Sutterstreet, San Francisco, California, U. S. A. [O. M.]
- Blank, Albert, Univers.-Laborat., Erlangen. [O. M.]
- Blankenhorn, Dr. Ernst, Müllheim im Breisgau. [O. M.]

- Blattner, N. G., Manuf. de prod. chim. du Nord, Loos près Lille. [A.M.]
- Bleibtreu, Dr. H., Adr.: Actiengesellsch. f. Druckerei u. Appretur in M. Gladbach. [O.M.]
- Blochmann, Dr. R., Priv.-Doc., Univ.-Lab., Königsberg i. Pr. [O.M.]
- Block, Justus, Apotheker, Calenbergerstr. 27, Hannover. [A.M.]
- Bloem, Friedr., Cavalleriestr. 14, Düsseldorf. [O.M.]
- Blomstrand, Professor C. W., Lund (Schweden). [O.M.]
- Blum, N., Univers.-Laborat., Czernowitz. [A.M.]
- Blumenthal, Dr. M., Zehdenicker Str. 2, Berlin N. [O.M.]
- Blümlein, Friedr., Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, München. [A.M.]
- Boasson, J. Boas, Chemiker bei Henriet, Romann & Vignoy, 22 Rue du Bourbonnais, Lyon. [O.M.]
- Bock, Dr. Joh., Zuckerfabrik, Koberwitz b. Breslau. [O.M.]
- Böcking, Dr. Eduard, Sonnenwall 28, Duisburg. [O.M.]
- Böckmann, Dr. A., Chemiker, Adr.: J. R. Geigy, Basel. [O.M.]
- Bodenbender, Dr. H., Wasserleben a. Harz. [O.M.]
- Bodewig, Dr. C., Schildergasse 96 II, Cöln. [O.M.]
- Boedeker, Dr. C., Professor, Göttingen. [O.M.]
- Boeke, Dr. J. D., Alkmaar (Holland). [O.M.]
- Bogdanoff, A., Pawlow'sche Militärschule, St. Petersburg. [O.M.]
- Bogomolez, Joh., Chem. Univ.-Laborat., St. Petersburg. [O.M.]
- Böhm, Dr. Jos., Prof., Reitergasse 17, Josefstadt, Wien. [O.M.]
- Böhm, Max, Kaiserstr. 69, Karlsruhe. [A.M.]
- Böhmer, Dr. C., Wettinerstr. 23, Halle a. S. [O.M.]
- Böhringer, Dr. Ad., Chemiker, Winnenden b. Stuttgart, Chem. Fabrik. [O.M.]
- Böhringer, Christian, Fabbrica Lombarda di prodotti chimici, Milano. [O.M.]
- Bohn, René, stud. chem., Polytechnikum, Zürich. [A.M.]
- Bolle, Johann, Leiter der Versuchs-Station, Görz, Istrien. [O.M.]
- Bollert, A., Lehrer an der Gewerbeschule, Weissenburger Str. 72 I., Berlin N. [O.M.]
- Bolton, Dr. H. C., Prof., Trinity College, Hartford, Conn., U. S. A. [L.M.]
- Boner, Heinr., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Bonet, Magin, Professor, 24 Calle Cabeza, Madrid. [O.M.]
- Bonhorst, Carl v., Assistent, Instituto industrial, Lissabon. [O.M.]
- Bonné, Dr. Julius, Winkel a. Rh. [O.M.]
- Borchers, Dr. W., 58 Mason Building, Boston Mass., U. S. A. [O.M.]
- Bordet, Lucien, 181 Boulevard St. Germain, Paris. [O.M.]
- Borel, H. H., Adr.: Mensing & Visser, Wagenstr. 27, Haag. [O.M.]
- Borgmann, Dr. E., Wiesbaden. [O.M.]

- Bornemann, Ernst, Auguststr. 6, Berlin N. [A.M.]
 Bornemann, F., Verden an der Aller. [O.M.]
 Bornemann, Dr. Wilh., Meerane in Sachsen. [O.M.]
 Börnstein, Dr. Ernst, Louisenplatz 1, Berlin NW. [O.M.]
 Borodin, A., Prof. a. d. med.-chir. Acad., St. Petersburg. [L.M.]
 Böslar, Dr. Magnus, Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Bosscha, Dr. J., Breda, Holland. [O.M.]
 Bosshard, Hans, Plattenstr. 17, Zürich, Hottingen. [A.M.]
 Bossler, Ludw., Chemiker der Staatsseisenbahnges., Simmering bei Wien. [O.M.]
 Bössneck, Paul, U. d. Linden 12, Berlin W. [A.M.]
 Bötsch, Dr. K., Baumwollspinnerei Marienthal, Postst. Gramat-Neusiedl, Nied.-Oesterr. [O.M.]
 Böttiger, Paul, Farbenfabriken, Elberfeld. [A.M.]
 Böttinger, Dr. Carl, Adr.: Cornelius Heyl, Schulstrasse, Worms a. Rh. [O.M.]
 Bourcart, Dr. R., Sunnysideprintwerke, Rowtenstall, Lancashire. [O.M.]
 Brandenburg, Dr. Rud., Baseler Guanofabrik, Basel. [O.M.]
 Brandl, Dr. Josef, Karlstr. 8 I, München. [O.M.]
 Brandt, Dr. C., Chem. Fabrik, Rheinau bei Schwetzingen. [O.M.]
 Brass, Hermann, Hohenstadt in Mähren. [O.M.]
 Brauner, Dr. B., Adjunct am K. K. böhm. Universitäts-Laboratorium, Ferdinandstr. 29, Prag. [O.M.]
 Brauns, F., Chem. Institut, Marburg. [A.M.]
 Bräutlich, J., Wendeburg bei Braunschweig. [O.M.]
 Bredt, Dr. Julius, Albrechtplatz 16, Crefeld. [O.M.]
 Bredt, Dr. Paul, Adr. Otto Bredt & Co., Unter-Barmen. [O.M.]
 Breithaupt, Frédéric, 8 rue Cornanin, Genf. [O.M.]
 Bremer, Dr. G. W., Lehrer an der höheren Bürgerschule, Rotterdam, Westerhafen. [O.M.]
 Brenken, Dr. O., Ottostr. 21, Ehrenfeld b. Cöln. [O.M.]
 Breuer, Dr. Aug., Duisburger Kupferhütte, Duisburg. [O.M.]
 Brezina, Dr. Arist., Privatdoc., Siebensternstr. 25, Wien II. [O.M.]
 Brieger, Prof. Dr. Ludwig, Oberarzt d. Charité, Berlin NW. [O.M.]
 Briest, Otto, Betriebs-Dirigent der Harzer Werke zu Rübeland bei Blankenburg. [O.M.]
 Briggs, Th. Lynton, Star Chemical Works, Brentfort, Middlesex, England. [O.M.]
 Brössler, Ignaz, Chemiker, Weissenburgerstr., Budapest I. [A.M.]
 Brouwer, Dr. P., Höhere Bürgerschule, Deventer (Holland). [O.M.]
 Brown, Dr. A. Crum, Prof., University Edinburgh, 8 Belgrave Crescent. [L.M.]

- Brown, Frederic, 26 St. Giles Street, Oxford. [L.M.]
- Brown, W. G., University of Tennessee, Knoxville, East Tennessee, U. S. A. [O.M.]
- Brown, Horace J., 47 Highstr., Burton on Trent. [O.M.]
- Brückner, Dr. A., Probststr. 7, Berlin C. [O.M.]
- Brügelmann, Dr. G., Geisberg-Str. 23, Wiesbaden. [O.M.]
- Brugnatelli, Dr. Luigi, Università, Pavia. [A.M.]
- Brugnatelli, Prof. Dr. Tullio, Università, Pavia. [A.M.]
- Brühl, Prof. Dr. Jul. W., Lemberg (Galizien), Chem. Lab. d. K. K. techn. Hochschule. [O.M.]
- Bruinsma, Dr. Vitus, Lehrer, Leeuwarden. [O.M.]
- Brunck, Dr. H., B. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R. [O.M.]
- Brüning, Dr. A., Bibergasse 6, Frankfurt a. M. [L.M.]
- Brunnemann, Dr. C., Ass., Chem. Univ.-Lab., Greifswald. [O.M.]
- Brunnengräber, Dr. Christ., Apotheker, Rostock i. M. [O.M.]
- Brunner, Dr. Heinr., Professor, Avenue Davel No. 3, Lausanne. [O.M.]
- Brunner, Jos. C. A., Schwabinger Landstr. 13, München. [O.M.]
- Brunnschweiler, J., »Zum Kaufhaus«, Hauptweil, Ct. Thurgau, Schweiz. [O.M.]
- Bruylants, Professor Gustav, Univ.-Laboratorium, Löwen. [O.M.]
- Buch, Philipp, Tränkgasse 3, Strassburg i. E. [A.M.]
- Buchanan, J., Chemiker, 10 Murray Place, Edinburgh. [O.M.]
- Buchenau, Dr. F., Prof., Director d. Realschule, Bremen. [O.M.]
- Buchka, K., Dr. phil., Geismarchaussée 18, Göttingen. [O.M.]
- Buchler, Director Herrn., Chininfabrik, Braunschweig. [O.M.]
- Buchner, Dr. L. A., Prof., Universität, München. [O.M.]
- Buchner, Dr. Max, Prof. a. d. steyerm. landsh. Oberrealschule zu Graz. [O.M.]
- Bücking, Dr. Rud., Städt. Chemiker, Oberstrasse 32, Crefeld. [O.M.]
- Buff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Crefeld. [O.M.]
- Bührig, Dr. H., Wassilji Ostrow, Koschewennaja Linie 36, Zitzfabrik, Lytscheg, St. Petersburg. [O.M.]
- Bulk, Dr. C., Lehrer, Gewerbschulstrasse 43, Barmen. [O.M.]
- Bull, Dr. H., Adr. Bindschedler, Busch & Co., Basel. [O.M.]
- Bullock, John Lloyd, 3 Hanoverstr., London W. [O.M.]
- Bundy, Fredrik, Chemiker, Zuckerfabrik Arlöf bei Malmö. [O.M.]
- Bungener, Dr. Henry, Adr.: Hrn. Ehrhardt, Schiltigheim b. Strassburg i. Els. [O.M.]
- Bunsen, Prof. Dr. R., Wirkl. Geh. Rath, Excellenz, Heidelberg. [E.M.]
- Bunte, Dr. H., Docent am Polytechnicum, Briennerst. 17, München. [O.M.]
- Burg, Professor Dr. E. A. van der, Leiden. [O.M.]
- Burg, Dr. O., am Karlsbade 10 I, Berlin W. [O.M.]

- Burghard, Dr. Aug., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Buri, Dr. E., Brunngass-Schütte 63, Bern. [O.M.]
- Burkhardt, Dr. G. A., Laufen, Jura (Canton Bern). [O.M.]
- Burkhardt, Dr. J. B., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Burney, Dr. Wm., Columbia S. C., U. S. A. [O.M.]
- Burr, E. C., 1516 Broadway, San Francisco (Californien). [O.M.]
- Burton, Dr. B. S., Karlstr. 61^a, München. [A.M.]
- Butlerow, Prof. Dr. A., Mitglied d. Kaiserl. Akademie d. Wissensch. in St. Petersburg. [E.M.]
- Byk, Dr. H., Pappel-Allee 10, Berlin N. [O.M.]
- Calderon y Arana, L., Prof., Calle de Carretas 14 Cujo, Madrid. [O.M.]
- Callies, Dr. Franz, Altmobit 18, Berlin NW. [O.M.]
- Calm, Dr. Arthur, Zürichbergstr. 14, Zürich-Fluntern. [O.M.]
- Campuzano, Jorge, cand. chem., Chem. Univ.-Lab., Freiburg i. Br. [O.M.]
- Cannizzaro, Professor S., Istituto chimico della regia Università, Rom. [E.M.]
- Cantoni, Dr. Ludovico, 10 via Marsala, Mailand. [A.M.]
- Carl, Friedrich, Assistent, Gabelsbergerstr. 22, München. [O.M.]
- Carlo, Prof. Giannetti, R. Università, Siena. [A.M.]
- Carnelley, Thomas, Irish College, Sheffield. [L.M.]
- Carnelutti, Dr. G., Istituto Chimico Panisperna, Rom. [O.M.]
- Caro, Dr. Heinr., C 8 No. 9, Mannheim. [O.M.]
- Carstanjen, Prof. Dr. E., Sidonienstr. 5, Leipzig. [O.M.]
- Cartmell, Rowland, Burton on Trent. [O.M.]
- Caudri, Dr. J. F. M., Lehrer an der höh. Bürgerschule, Groningen (Holland). [O.M.]
- Cech, Dr. C. O., Mjasnitzkaja Str. Juschkoff Gasse, Haus Semenov, Moskau. [O.M.]
- Ceresole, M., stud. chem., Labor. d. Polytechnicums, Zürich. [A.M.]
- Chambon, Dr. Ed., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Chandler, E. F., School of Mines, Columbia College, corn. 49 Str. and 4th ave, New-York. [L.M.]
- Chanlaroff, Moehsin Bey, Lab. v. Prof. Fittig, Strassburg. [O.M.]
- Chojnacki, Dr. C., Zawiercie, Station d. Warschau-Wiener Bahn. [O.M.]
- Christiani, Prof. Dr. Arthur, Kurfürstenstr. 127, Berlin W. [O.M.]
- Christomanos, Professor Dr. A., Universität, Athen. [O.M.]
- Christopher, George, Clapham, 8 Rectory Grove, London SW. [O.M.]
- Chuard, Ernest, Assist. am chem. Lab. d. Akad., Lausanne. [A.M.]

- Clamician, Dr. Giacomo, Istituto Chimico, Via Panisperna, Roma.
[O.M.]
- Clässon, Dr. Peter, Docent an der Universität, Lund. [O.M.]
- Claisen, Dr. L., Chem. Institut, Bonn. [O.M.]
- Claparède, Dr. Alexander, 248 Brunswick Street, Manchester, England. [O.M.]
- Clark, J. W., 14 Richmond Terrace, Brighton, England. [O.M.]
- Clarke, Prof. F. W., University, Cincinnati, Ohio. [O.M.]
- Classen, Dr. A., Professor am Polytechnicum, Aachen. [O.M.]
- Claus, Dr. A., Professor a. d. Universität, Freiburg (Breisgau). [O.M.]
- Claus, William H., Parkstr. 1, Wiesbaden. [A.M.]
- Clausnizer, Dr. F., Würtemb. Metallwaarenfabrik, Geislingen. [O.M.]
- Cleminshaw, E., Sherborne, Dorsetshire. [O.M.]
- Clemm, Dr. Ad., Fabrikdirector, adr. C. G. Zimmer in Mannheim.
[O.M.]
- Clemm, Dr. August, Commerzienrath, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Clemm, Dr. Carl, Fabrikdirector, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Clercq, D. de, Haarlem, Holland. [O.M.]
- Clermont, Ph. de, Chemiker, Boulevard St. Michel 8, Paris. [O.M.]
- Cleve, Dr. P. T., Professor an der Universität, Upsala. [O.M.]
- Clowes, Prof. Dr. Frank, D. Sc. Lond. University College, Nottingham, England. [L.M.]
- Cobenzl, Alb., Handelsakademie, Akademiestr. 12, Wien I. [O.M.]
- Cohn, Dr. Lassar, Adr. Dr. Samuely's Blutlaugensalz-Fabrik, Brünn, Mähren. [O.M.]
- Cohn, Dr. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde b. Moabit. [O.M.]
- Colby, Ch. E., School of Mines, Columbia College, New-York. [O.M.]
- Collin, August, Basel. [O.M.]
- Conen, Dr. J., Calle Perúbb, Buenos-Aires. [O.M.]
- Conrad, Dr. M., Prof., Königl. Forstlehranstalt, Aschaffenburg. [O.M.]
- Conrad, Dr. William, Obergärnewalder-Str. 19, Elberfeld. [O.M.]
- Constam, Emil J., Assistent am Chem. Labor. d. Polytechn., Zürich.
[O.M.]
- Cooke, Prof. J. P., Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A.
[A.M.]
- Coppet, Dr. L. C. de, Boulv. Dubouchage, Nice, Alpes maritimes, France. [L.M.]
- Corbetta, Pietro, Assistent, Via del Bollo 6, Mailand. [A.M.]
- Cossa, Dr. Alph., Prof., 32 Via Ospedale, Torino (Italia). [O.M.]
- Counciler, Dr. Constantin, Düppelstr. 4, Eberswalde. [O.M.]
- Cournault, A., Malzeville près Nancy, Meurthe et Moselle (Frankr.).
[O.M.]
- Couvée, Dr. J. J., Middelburg in Holland. [O.M.]
- Cramer, Dr. Emil, Fabrikbesitzer, Mockau bei Leipzig. [O.M.]

- Crismer, Léon, Pharmacie Péters-Vaust, Rue de Pont d'Ile 46, Lüttich. [O.M.]
- Crossley, John H., British Alkali Works in Widnes, Lancashire (England.) [O.M.]
- Cuno, Ehler, Chemiker, Schönebeck a. Elbe. [O.M.]
- Cunze, Dr. D., Director, Waghäusel (Baden). [O.M.]
- Curtius, Dr. Th., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Curtmann, Dr. Ch. O., Professor d. Chem., 3718 North Ninth Street, St. Louis, Mo. [O.M.]
- Cyriax, Julius, 16 Colemanstr., London E. C. [O.M.]
- Czarnowski, Nicolaus von, Bahnhofstr. 10, Karlsruhe. [A.M.]
- Czimatis, Dr. Ludwig, Bleiwalzwerk Eller b. Düsseldorf. [O.M.]
- Czudnowitz, Dr. Cas., Insterburg. [O.M.]
- Dahl, Dr. E., adr. Dahl & Co., Barmen. [O.M.]
- Dambergis, Dr. A. K., Athen. [O.M.]
- Damm, Dr. Gust., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Dannenbaum, Dr. H., Tacony chemical Works, Bridesbury, Philadelphia Pa., U. S. A. [O.M.]
- Darby, Stephen, 140 Leadenhallstr., London E. C. [O.M.]
- Darmstädter, Dr. L., Salzufer 8, Charlottenburg. [O.M.]
- Daube, Dr. W., Doc., Hann. Münden, Kgl. Forst-Akademie. [O.M.]
- Dawson, Dan., Milnsbridge, Huddersfield, England. [O.M.]
- Debus, Dr. H. J., Royal Naval College, Greenwich, London S. E. [O.M.]
- Dechend, Dr. F. von, Deutsche Reichsbank, Oberwallstr. 10/11, Berlin W. [O.M.]
- Decio, Prof. Bizzarri, R. Istituto tecnico, Bari. [A.M.]
- Deering, W. H., Royal Arsenal, Chem. Depart., Woolwich. [O.M.]
- Degener, Dr. P., Kesselstr. 19, Berlin N. [O.M.]
- Dehmel, Dr. Boleslav, Zawodzie bei Kattowitz, Reg.-Bez. Oppeln. [O.M.]
- Dehn, Dr. Fr., Schöningen (Braunschweig). [O.M.]
- Dehne, Dr. Max, Landwirthsch. Vers.-Station, Rostock i. M. [O.M.]
- Deichert, A., Univ.-Lab., Erlangen. [O.M.]
- Dekkers, P. J., Veenkade 1^a, 's Gravenhage. [O.M.]
- Delbrück, Prof. Dr. Max, Invalidenstr. 42, Berlin N. [O.M.]
- Delitsch, Gottfr., 30 Raeburn Place, Edinburgh. [O.M.]
- Demareay, E., 150 Boulevard Haussmann, Paris. [O.M.]
- Demel, Prof. Dr. V., Troppau (Oester.-Schlesien). [O.M.]
- Dennstedt, Dr. M., Lieutenant a. D., Tzschecheln b. Linderode (Nieder-Lausitz). [O.M.]
- Denzel, Dr. Jul., Schw. Gmünd, Doll'sche Apotheke. [O.M.]
- Dessau, Bernh., Sophienstr. 13, Berlin C. [O.M.]

- Dettmer, Dr. H. B., Anilinfarbenfabrik von A. Leonhardt, Mülheim a. Main (b. Offenbach). [O.M.]
- Deumelandt, Dr. G., Kronprinzen-Str. 1, Stettin. [O.M.]
- Deutsch, Dr. Alfred, Neustadt, Oberschlesien. [O.M.]
- Dias, E. S., Fabrica de Gaz, Lissabon. [O.M.]
- Dickson, Alfr., Aniline Colour Works, Read Holliday and Sons, Huddersfield. [O.M.]
- Dieckhoff, Dr. Emil, Assist. a. Polytechn., Carlsruhe i. Baden. [O.M.]
- Diehl, Dr. K., Adr. K. Oehler, Offenbach. [O.M.]
- Diehl, Dr. Theod., Adr. Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Diepenbroick, Dr. W. Frhr. v., Zuckerfabrik Ossendorf bei Ehrenfeld bei Cöln a. R. [O.M.]
- Dieterich, Eug., Fabrikbesitzer, Helfenberg b. Dresden. [O.M.]
- Dietrich, Georg, Bad. Anilin-u. Sodafabr., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Dittler, Dr. G. Aug., Höchst a. M. [O.M.]
- Dittmar, W., Professor, Andersonian University, Glasgow. [O.M.]
- Divers, Dr. E., Prof. of Chemistry, Engineering College, Tokio. [L.M.]
- Dobbin, Dr. Leonard, Chemical Laborat. of the Univers., Edinburgh, Schottland. [O.M.]
- Dodd, Thomas H., Royal Arsenal, Woolwich, London. [A.M.]
- Doebner, Dr. O., Priv.-Doc. a. d. Univ., Louisenstr. 40, Berlin NW. [O.M.]
- Döhring, Dr. Ad., Prof. a. d. Univ. Cordoba (Argentinien). [O.M.] (Adr.: Deuerlich's Buchhandlung in Göttingen.)
- Domac, Dr. Julius, Docent, Wasagasse 23, Wien IX. [A.M.]
- Domeier, Albert, 3 Botolph Lane, London EC. [O.M.]
- Donath, Eduard, K. K. Adjunct am chem. Labor. der Bergakademie Leoben, Steiermark. [O.M.]
- Donath, Dr. Julius, Priv.-Doc., Baja in Ungarn, Comitatus Bács. [O.M.]
- Doremus, Dr. Ch. A., 127 East, 27th Street, New-York. [O.M.]
- Dornemann, G. W., 190 Rue Nationale, Lille. [O.M.]
- Dorp, Dr. W. A. van, 170 Heerengracht, Amsterdam. [O.M.]
- Dörrenberg, Dr. O., Schweizerhalle b. Basel. [O.M.]
- Doyer, Dr. J. W., Amersfoort, Holland. [O.M.]
- Drebes, Dr. Franz, Langefuhrstr. 53, Greifswald. [O.M.]
- Drechsel, Prof. Dr. E., Fürstenstr. 7 III, Leipzig. [O.M.]
- Drewsen, Dr. V. B., Techn. Hochschule, Drontheim, Norwegen. [O.M.]
- Driedger, Adolf, Adr. Dr. C. Leverkus & Söhne, Leverkus bei Cöln. [O.M.]
- Drozdowski, Heinr., Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [A.M.]
- Dubois, Ed., Prof. a. d. Universität, Gent. [O.M.]
- Dubois, Ch., Lab. de chimie à la Faculté de médecine, Paris. [O.M.]

- Dudley, Prof. William L., 19 East, 3^d Street, Covington, Kentucky. [O.M.]
- Düesberg, Victor, Chem., Westfäl. Berggewerkschaft, Bochum. [O.M.]
- Duisberg, Dr. Carl, Tannenstr. 12 p., München. [O.M.]
- Dulk, Dr. L., Oranienstr. 85/86, Berlin SW. [O.M.]
- Dumas, J., Membre de l'Institut, Paris. [E.M.]
- Dumcke, O., Assist. a. chem. Univers.-Laborat., Vorderrossgarten 39, Königsberg i. Pr. [O.M.]
- Dumreicher, Dr. Oscar, Frhr. von, Zeltweg 2, Zürich. [O.M.]
- Duncklenberg, R., adr. J. C. Duncklenberg, Elberfeld. [O.M.]
- Dunn, J. T., College of Physical Science, Newcastle-on-Tyne. [O.M.]
- Dunstan, Wyndham R., 17 Bloomsbury Square, London WC. [O.M.]
- Dürre, Dr. M., Fabrikbesitzer, Sudenburg-Magdeburg. [O.M.]
- Dutt, U. K., 1 Upper Bedford Place, London WC. [A.M.]
- Duval, Jean, Cours des Bastions 16, Genf. [A.M.]
- Dave, Dr. A., Adler-Apotheke, Metz. [O.M.]
- Davilliers, Prof. M., Ecole supérieure, Alger. [O.M.]
- Dyckerhoff, Dr. K., Cementfabrik, Biebrich a. Rh. [O.M.]
- Ebell, Dr. P., Sedanstr. 9, Hannover. [O.M.]
- Eberhard, Arwed, Prochoroff'sche Manufactur, 3 Berge, Moskau. [O.M.]
- Eberhardt, Dr. C., Ostallee 142b, Crefeld. [O.M.]
- Ebert, Dr. Gustav, Chem. Institut, Strassburg i. E. [O.M.]
- Ebert, Herm., cand. chem., kl. Fleischergasse 14, Leipzig. [O.M.]
- Ebert, Dr. P., Zuckerfabrik, Belleben b. Halle a. S. [O.M.]
- Ebert, Dr. Robert, Wiener Strasse 17, Berlin S.O. [O.M.]
- Eberwein, A., Adr.: L. Momm, Forest près Bruxelles. [O.M.]
- Ebrard, Dr. Rud., Adr. Bindschedler, Busch & Co., Basel. [O.M.]
- Ebstein, Professor Dr. W., Göttingen. [O.M.]
- Eckert, W., cand. chem., Albertstr. 8, Freiburg i. B. [A.M.]
- Edler, Emil, stud. phil., Rostock in Mecklenburg. [A.M.]
- Edler, Robert, stud. chem., Werderstr. 18, Karlsruhe. [A.M.]
- Edlich, Rich., Chemiker b. J. E. Devrient, Zwickau. [O.M.]
- Egli, Walter, Adr. K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
- Ehestädt, Paul, Kesselstr. 38 I, Berlin N. [A.M.]
- Ehrensberger, Emil, Hermannshütte b. Neuwied a. Rh. [O.M.]
- Ehrhard, Dr. W., Austr. 11, Duisburg. [O.M.]
- Ehrlich, Alb., cand. phil., Sophienstr. 13, Berlin. [A.M.]
- Ehrlich, Dr. L., Glauchau in Sachsen. [O.M.]
- Eickemeyer, Dr. Carl, Adr.: Anilinfarbenfabrik von Carl Jäger, Stockum b. Düsseldorf. [O.M.]
- Einhorn, Dr. Alfr., Maffeistr. 4 I., München. [O.M.]
- Eisenberg, Dr. James, Opernring 19, Wien. [O.M.]
- Eisenlohr, H., Apotheker, Schopfheim b. Wiesenthal. [O.M.]

- Eitel, H., Assist. a. Laborat. f. angew. Chemie, Erlangen. [A.M.]
 Eitner, Wilh., Director, Gumpendorferstr. 89, Wien I. [O.M.]
 Ekmann, G., Adr.: Carnegie & Co., Gothenburg. [O.M.]
 Ekstrand, Dr. A. G., Docent an der Universität, Upsala. [O.M.]
 Elb, Max, Chemische Fabrik, Dresden. [O.M.]
 Elbers, Dr. Ch., Firma Gebr. Elbers, Hagen in Westf. [O.M.]
 Elbs, Dr. K., Friedrichstr. 2, Freiburg i. B. [O.M.]
 Elion, H., Niemve Ryn 19, Leyden. [O.M.]
 Elsaesser, Dr. Emil, Gasstr. 17, Barmen. [O.M.]
 Elsbach, Leo, Carlstr. 16, Berlin NW. [O.M.]
 Elsinghorst, Gerhard, Univers.-Laborat., Erlangen. [A.M.]
 Eltzbacher, Fr., Coblenzerstr. 44, Bonn. [O.M.]
 Embden, Dr. F. C. E. van, Apotheker, Utrecht. [O.M.]
 Emde, Dr. B., Apotheker, Opladen, Reg.-Bez. Düsseldorf. [O.M.]
 Emmerling, Dr. A., Privatdocent, Dammstr. 54, Kiel. [O.M.]
 Emmerling, Dr. Oscar, Paradiesstr. 1, Breslau. [O.M.]
 Emmert, August, Dominikanerplatz 4, Würzburg. [O.M.]
 Endemann, Dr. Herrm., 33 Nassau Str., New-York. [O.M.]
 Engelbrecht, Dr. A., Chemiker, Hammerbrookstr. 9, Hamburg. [O.M.]
 Engelhardt, Heinr., Altmarkt 17, Cassel. [A.M.]
 Engelhorn, Dr. Friedr., Mannheim, A I 3. [O.M.]
 Engler, Dr. C., Prof. a. Polyt., Wörthstr. 2, Carlsruhe i. B. [O.M.]
 Erba, Dr. Ulisse, Höhere Ackerbauschule, Mailand. [A.M.]
 Erbslöh, C. Hugo, Wasserstr. 10, Düsseldorf. [O.M.]
 Erdmann, Dr. C. G., Beeideter Gerichts- u. Handelschemiker, Altona.
 [O.M.]
 Erdmann, Dr. E. O., Professor, Lichterfelde bei Berlin. [O.M.]
 Erdmann, Dr. Ernst, Tränkgasse 7, Strassburg i. E. [O.M.]
 Erdmann, Dr. J., Flottbeckestr. 94, Öttingen. [O.M.]
 Erhardt, Adolf, Univers.-Laboratorium, Zürich. [A.M.]
 Erhardt, F., Magister der Pharmacie, Univ.-Lab., Prag. [O.M.]
 Erlenmeyer, Dr. E., Professor, Polytechnicum, München. [O.M.]
 Erréra, Dr. Léo, 6 Rue Royale, Brüssel. [L.M.]
 Ersel, Ludwig, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [A.M.]
 Esenbeck, Ed., Kgl. Reallehrer, Kitzingen. [O.M.]
 Etard, Dr. A., 49 Boulevard Voltaire, Paris. [O.M.]
 Etti, K., Beatrixgasse 16, Wien III. [O.M.]
 Eugling, Dr. W., Dirigent der agric.-chem. Versuchs-Station des
 Land. Vorarlberg, Tisis bei Feldkirch. [O.M.]
 Eugster, E., Blackley chemical works, Blackley n. Manchester. [O.M.]
 Evans, C. S., 11 Pike's Building, Cincinnati, Ohio. [A.M.]
 Eykman, Prof. J. F., Shyakujo Mekuroboshi Ichome, Tokio, Japan.
 [O.M.]
 Fabian, Director Dr. C., Duisburg. [O.M.]

- Fabiny, Professor Dr. Rud., Klausenburg, Siebenbürgen. [O.M.]
 Fahlberg, Const. Ph. D., c. o. Harrison Bros. & Co., Chemical Works,
 Philadelphia, U. S. A. [A.M.]
 Falck, Dr. F. A., Professor, Kiel. [O.M.]
 Farnkopf, E., Chemiker, Riverside, Cincinnati, O., U. S. A. [A.M.]
 Fasolt, Dr. H., Saalfeld i. Th. [O.M.]
 Fauconnier, Adrien, 41 Rue Jacob, Paris. [A.M.]
 Faudel, Dr. M., Fürst. Lichtenstein'sche Cellulose-Fabrik, Stuppach
 bei Gloggnitz, Nied.-Oest. [O.M.]
 Faust, Dr. Aug., Kranachstr. 6, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Fehling, Prof. Dr. H. von, Geh. Hofrath, Stuttgart. [O.M.]
 Fehrmann, Albert, Betriebschemiker, Neviges b. Elberfeld. [O.M.]
 Feldmann, Dr. A., Dechanatstr. 1^u, Bremen. [O.M.]
 Felmayer, Victor, Kettenhofer Druckfabrik, Schwechat b. Wien. [O.M.]
 Ferguson, John, Prof., University, Glasgow. [L.M.]
 Ferko, Paul, Adr.: Mad. Gros, Plainpalais Chimin Vignier II, Genf.
 [O.M.]
 Fernbach, Aug., 54 Rue Labruyère, Paris. [O.M.]
 Feuerlein, Dr. Carl, Adr.: Dr. C. F. von Swaine'sche Rentel, Neu-
 haus bei Sonneberg. [O.M.]
 Fèvre, Dr. Albert, Rue de la Sarbonne 22, Paris. [A.M.]
 Fikentscher, Dr. Frdr., Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation,
 V. d. Schles. Thore, Berlin SO. [O.M.]
 Fileti, Prof. Dr. Michele, Universität, Via di Po 16, Turin. [O.M.]
 Filippuzzi, Professor F., Universität, Padua. [O.M.]
 Finckh, Dr. C., Apotheker, Biberach (Württemberg). [O.M.]
 Finkener, Dr. R., Prof. a. d. Bergakad., Königin-Augustastr. 8 II.,
 Berlin W. [O.M.]
 Finzelberg, Director H., Fennstr. 49, Berlin N. [A.M.]
 Fischer, Bernhard, Friedrichstr. 6, Poppelsdorf b. Bonn. [O.M.]
 Fischer, Prof. Dr. Emil, Erlangen. [O.M.]
 Fischer, Dr. Eugen, Farbwerke in Höchst a. M. [O.M.]
 Fischer, Dr. F., Gustav Adolphstr. 23, Hannover. [O.M.]
 Fischer, Fr., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 Fischer, Dr. G., Fabrikbesitzer, Höchst a. M. [O.M.]
 Fischer, Georg, Chemiker, Königshütte, Ober-Schlesien. [O.M.]
 Fischer, Heinrich, Chemiker, Weyringergasse 24, Wien IV. [O.M.]
 Fischer, Max, Oberlehrer am K. Lyceum, Strassburg i. E. [O.M.]
 Fischer, Max, Hauptstr. 88, Wien III. [A.M.]
 Fischer, Dr. O., Privatdocent, Arcisstr. 1, München. [O.M.]
 Fischesser, Alfr., Lutterbach b. Mühlhausen i. E. [O.M.]
 Fischli, Dr. H., Schwanden, Ct. Glarus (Schweiz). [O.M.]
 Fisher, W. W., 2 Park Crescent, Oxford. [O.M.]
 Fittica, Dr. F., Privatdocent, Marburg i. H. [O.M.]

- Fittig, Dr. R., Prof., Universität, Strassburg i. E. [O.M.]
 Fitz, Dr. Alb., Züricher Str. 25, Strassburg i. E. [O.M.]
 Flawitzky, F., Docent d. Chemie a. d. Univ., Kasan. [O.M.]
 Flechsig, Dr. E., Assistent a. landw. thierchem. Institut, Matthias-
 Platz 5 II., Breslau. [A.M.]
 Fleck, Hugo, Teplitz, Böhmen. [O.M.]
 Fleischer, Dr. R., Privat-Docent, Erlangen. [O.M.]
 Fleitmann, Dr. Theodor, Iserlohn. [O.M.]
 Flemming, Dr. Hugo, Kalk bei Deutz. [O.M.]
 Fletcher, Jos., Sandymount Castle, Dublin. [O.M.]
 Flight, Dr. W., British Museum, Cromwell Road, London SW. [O.M.]
 Flückiger, Dr. F. A., Professor, Universität Strassburg i. E. [O.M.]
 Fontaines, O. de, 34 Rue de la Montagne St. Geneviève, Paris.
 [O.M.]
 Foote, Herbert C., 37 Arlington Court, Cleveland, Ohio. [O.M.]
 Forrer, C., Chemiker, Obergasse, Winterthur (Schweiz). [O.M.]
 Forst, Dr. C., Fabbrica Lombarda di Prodotti chimici, Mailand. [O.M.]
 Forster, Dr. Arthur, Reichsstr. 28, Plauen i. Voigtl. [O.M.]
 Forster, Dr. J., Prof., Nicolaus Witsenkade No. 8, Amsterdam.
 [O.M.]
 Förster, Dr. K., Assist., Kgl. Porzellan-Manufactur, Meissen. [O.M.]
 Förster, P., Chemiker, Zuckerfabrik Schwittersdorf b. Beesenstedt.
 [O.M.]
 Fossek, Wilh., Assist. am Univ.-Laborat., Wasagasse 9, Wien IX.
 [A.M.]
 Franchimont, Dr. A. P. N., Prof. a. d. Univ., Rapenburg 104, Leiden,
 Niederlande. [O.M.]
 Frank, Dr. A., Leibnitzstr. 80, Charlottenburg. [O.M.]
 Franck, Dr. E., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
 Frank, Dr. G., Fabrikbesitzer, Küppersteg bei Cöln. [O.M.]
 Frankland, Prof. Ed., F. R. S., The Yews, Reigate Hill, Reigate
 (England). [E.M.]
 Frankland, Dr. Percy F., Royal College of Chemistry, South Ken-
 sington Museum, London SW. [O.M.]
 Fraude, Dr. Georg, Adr. K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
 Freese, Oberlehrer Dr. C., Gewerbeschule, Brieg, Reg.-Bez. Breslau.
 [O.M.]
 Frentzel, Johannes, Anhaltstr. 6, Berlin SW. [A.M.]
 Frerichs, Dr. Fr., c. o. G. Mallinckrodt & Co., St. Louis, U. S. A. [O.M.]
 Frerichs, Dr. med. F. T., Geh. Medicinalrath, Bismarckstr. 4, Berlin NW.
 [O.M.]
 Fresenius, Dr. H., Chemisches Laboratorium, Wiesbaden. [O.M.]
 Fresenius, Prof. Dr. R., Geh. Hofrath, Wiesbaden. [E.M.]
 Fresenius, Dr. Th. Wilh., Chem. Laborat., Wiesbaden. [O.M.]

- Freund, Dr. A., Prof., Lemberg, St. Georgsplatz [O.M.]
 Frey, Dr. J. H., Firma: Frey & Sening, Marienstr. 14^b, Leipzig. [O.M.]
 Freydl, Julian, Harrachgasse 14, Graz, Steiermark. [O.M.]
 Freytag, Dr. Bruno, Erkner b. Berlin. [O.M.]
 Friederici, Dr. Theod., Spandau. [O.M.]
 Friedheim, Dr. C., Klosterstr. 36, Anorg. Lab., Berlin C. [A.M.]
 Friedländer, Emil, Rudolphiplatz I., Wien I. [A.M.]
 Friedländer, Dr. Heinrich, Kronen-Apotheke, Friedrichstr. 160, Berlin W. [O.M.]
 Friedländer, Dr. Louis, Apothekenbes., Stralauer Str. 47, Berlin C. [O.M.]
 Friedländer, Dr. Paul, Arcisstr. 1, München. [O.M.]
 Friedländer, Prof. Dr. S., Matthiasstr. 94, Breslau. [O.M.]
 Friedrich, Joh., Königl. Reallehrer, Neumarkt (Oberpfalz). [O.M.]
 Friedrich, Dr. R., Adr.: Dittler & Co., Griesheim a. Rh. [O.M.]
 Friese, Dr. Georg, Zimmerstr. 39, Berlin SW. [O.M.]
 Fris, Goesta, pr. Adr. Hylin & Co., Stockholm. [O.M.]
 Frische, Dr. Paul Frdr., Wilhelmstr. 7, Honnef a. Rh. [O.M.]
 Friswell, Richard J., 10 Clapton Square, London E. [O.M.]
 Fritzsche jr., Herm. (Firma Schimmel & Co.), Leipzig. [O.M.]
 Fritzsche, Dr. Theodor von, Fabrikbesitzer, Frankfurt a./M. [L.M.]
 Fröhlich, Emanuel, Chem. Univ.-Laborat., Berlin NW. [A.M.]
 Fröhling, R., Fabrikbesitzer, Prinzen-Allee 87, Berlin N. [O.M.]
 Frommüller, Dr. C., Friedberger Anlage 8 II, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Frost, Bruno, Chem. Inst. d. Universität, Strassburg i. E. [A.M.]
 Froté, Préparateur de Chimie à la Sorbonne, Paris. [O.M.]
 Fuchs, Alfr., Assistent am Chem. Lab. d. Univ., Warschau. [O.M.]
 Fuchs, Dr. C. W. C., Professor, Meran (Tyrol). [O.M.]
 Fuchs, Dr. Friedr., St. Johann 44, Basel. [O.M.]
 Full, Camill, Lehrer a. d. Kreisrealschule, Würzburg. [O.M.]
 Fürst, Ed., Adr.: Chem. Fabrik von Wm. Brosche & Eisenberg, Prag. [A.M.]
 Fürth, Dr. Hugo, Friedrichstr. 104, Berlin NW. [O.M.]
 Fuss, stud. chem., Merianstr. 6, Freiburg i. B. [O.M.]
 Gabba, Dr. Luigi, Prof. d. Chemie, Piazza Cavour 4, Mailand. [O.M.]
 Gabriel, Dr. S., Privatdocent a. d. Univ., Oranienburgerstr. 56 II, Berlin N. [O.M.]
 Gaetgens, Dr. Carl, Prof., Neue Anlage C. 26, Giessen. [O.M.]
 Gaess, Dr. Franz, Adr.: Dahl & Co., Barmen. [O.M.]
 Gall, Heinr., Maison Poirrier, St. Denis-Paris. [O.M.]
 Gallik, Geza von, Apotheker, Kaschau, Ob.-Ungarn. [O.M.]
 Gans, Dr. L., Frankfurt a. M. [O.M.]
 Gantter, Dr. Fr., Neckarstr. 44 III, Stuttgart. [O.M.]
 Gardner, John, 3 Hanover Street, London W. [O.M.]

- Garzarolli von Thurnlackh, Carl, Assist. a. Chem. Inst., Graz, Steiermark. [O.M.]
- Gastell, Otto, Paradier No. 7, Genève. [O.M.]
- Gauhe, Dr. Fr., Adr. Hoesterey & Gauhe in Eitorf a. d. Sieg. [O.M.]
- Gebhard, Dr. F., Strontianfabrik, Rossau a. E. [O.M.]
- Gebhard, Willibald, cand. rer. nat., Univ.-Laborat., Berlin NW. [A.M.]
- Gegerfelt, H. von, Gothenburg in Schweden. [O.M.]
- Geillinger-Ziegler, Joh. C., Winterthur, Schweiz. [O.M.]
- Geisler, Dr. Carl, Tauenzienstr. 63 I., Breslau. [O.M.]
- Geissler, Dr. H., Nachfolger Franz Müller, Bonn. [O.M.]
- Genth, F. A. jr., Philadelphia, Univ. of Pennsylvania. [L.M.]
- Genz, Dr. B., Köpnickerstr. 142 II., Berlin SO. [O.M.]
- Georgievics, Georg von, Strohgassee 1, Wien III. [O.M.]
- Gerber, Dr. A., 92 New Churchstreet, Little Falls, New York, U.S. A. [O.M.]
- Gerhardt, Carl, Hütteningenieur, Kupferhütte, Duisburg-Hochfeld. [O.M.]
- Gerichten, Dr. E. von, Farbwerke von Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. [O.M.]
- Gerke, Dr. K., Schilderstr. 56, Goslar a. H. [O.M.]
- Gerlach, Dr. Albert, Polytechnikum, Hannover. [O.M.]
- Gerland, Dr. B. W., Accrington, England. [O.M.]
- Gerlich, Dr. Gust., Schöningen. [O.M.]
- Gerloff, A., Rheinstrasse 22, Freiburg i. B. [A.M.]
- German, Ludw., Theresienstr. 29 I, München. [O.M.]
- Geromont, Fr., Chemiker, Winkel am Rhein. [O.M.]
- Gerr, Dr. Julius, Chemiker, Heufeld, Oberbaiern. [O.M.]
- Gerresheim, H., Cäcilienstr. 19, Ehrenfeld b. Köln. [O.M.]
- Gerstner, Franz, Stadelhoferstr. 14, Zürich. [A.M.]
- Geuther, Dr. Anton, Professor, Universität Jena. [O.M.]
- Geyger, Dr. A., Michaelkirchplatz 23, Berlin SO. [O.M.]
- Giacosa, Prof. Dr. Pietro, Via San Donato 57, Turin. [O.M.]
- Gibbs, Professor Dr. Wolcott, Chem. Laborat. of Harvard College, Cambridge, Mass., U. S. A. [O.M.]
- Gilbert, Dr. H., Ritterstr. 121, Hamburg. [O.M.]
- Gilm, Professor Dr. Hugo von, Wiener-Neustadt, Nieder-Oesterr. [O.M.]
- Gilmer, Dr. L., Director, Mannheim, Z. P. 1, No. 16. [O.M.]
- Gintl, Dr. Wilh., Prof. am deutschen Polytechnicum, Prag. [O.M.]
- Girard, Ch., Labor. chim. de la Préf. Police, Paris. [L.M.]
- Girtanner, C. Ferd., Färberei Greifensee, Canton Zürich. [O.M.]
- Glaser, Dr. C., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Glatzel, Dr. Eman., Lehrer a. d. Ober-Realschule, Breslau. [O.M.]

- Gleichmann, Dr. L., Derenburg (Kreis Halberstadt). [O.M.]
 Gluge, Otto, chez Solvay & Co., Varangéville — Dombasle près Nancy. [O.M.]
 Gnehm, Dr. Rob., Professor, Klybekstr. 198, Basel. [O.M.]
 Gocht, C., Chemiker, Ebersbach bei Löbau. [O.M.]
 Goebel, Dr. Hugo, Garzweiler, Reg.-Bez. Düsseldorf. [O.M.]
 Goëss, Bruno, Chemiker, Soldin, Regbz. Frankfurt a. O. [O.M.]
 Gohren, Dr. v., Prof., Director d. landw. Lehranstalt Mödling bei Wien. [O.M.]
 Goldberg, Dr. Alwin, Technische Staatslehranstalten, Chemnitz i. S. [O.M.]
 Goldenberg, Dr. H., Winkel a. Rh. [O.M.]
 Goldschmidt, Dr. A., Königstr. 359, Elberfeld. [O.M.]
 Goldschmidt, Dr. Carl, Adr. Dr. O. Kersten, Plan-Ufer 93, Berlin S. [O.M.]
 Goldschmidt, Dr. Guido, Wasagasse 9, Wien IX. [O.M.]
 Goldschmidt, Dr. Heintz., Chem. Lab. d. Polytechn., Zürich. [O.M.]
 Goldschmidt, Dr. M., Gitschinerstr. 91., Berlin SW. [O.M.]
 Goldschmidt, Dr. S. A., 66 Waterstreet, Brooklyn N. J. [O.M.]
 Gooch, F. A., Dr. phil., Chem. Laborat. of Harvard College, Cambridge, Mass., U. S. A. [O.M.]
 Goodwin, Prof. W. L., Sackville College, England. [A.M.]
 Göpner, C., Director der rhein. Dynamitfabrik, Opladen, Rheinprov. [O.M.]
 Goppelsröder, Dr. F., Prof., Mülhausen i. Els. [O.M.]
 Gossmann, Jul., Charlottenstr. 77, Berlin SW. [O.M.]
 Göttig, Dr. Christian, Lichterfelde b. Berlin. [O.M.]
 Gottstein, Dr. Leo, Gartenstr. 10, Breslau. [O.M.]
 Gradmann, Dr. Arnold, Adr. Heer & Co., Thalweil b. Zürich. [O.M.]
 Graebe, Dr. C., Prof., École de chimie, Genf. [O.M.]
 Graeff, Dr. Franz, Chem. Univ.-Laborat., Freiburg i. Br. [O.M.]
 Graemer, Georg, Phys. chem. Laboratorium, Leipzig. [A.M.]
 Graham, Charles, D. Sc. University College, London W. C. [L.M.]
 Graham, Christ. C., 10 Harley Street, Beverley Road, Hull. [O.M.]
 Gramp, Friedr., Assistent an der Industrieschule, Nürnberg. [O.M.]
 Grätzel, Adolph, Fabrikbesitzer, Leibnitzstr. 1, Hannover. [O.M.]
 Greenaway, Alf. John, Assistent of the Royal College of Chemistry, 11 Pemberton Gardens, Upper Holloway, London N. [O.M.]
 Greene, Dr. Wm. H., Central High School, Philadelphia, Pa. [O.M.]
 Greenish, J. Edward, 20 New Street, Dorset Square, London. [O.M.]
 Gregory, J. F. Mc., Amherst in Mass., U. S. A. [O.M.]
 Greiff, Dr. Ph., Röderbergweg 154, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Grete, Dr. E. A., Vorstand d. agricult.-chem. Controllstation, Polytechnicum, Zürich. [O.M.]

- Griess, John P., F. R. S., Burton on Trent. [O.M.]
 Grimm, Dr. F., Gunzenhausen, Bayern. [O.M.]
 Grimmer, Henry, Chemiker, Adr.: Herren Baartz & Zoon, Bierbouwerij de Oranjeboom, Rotterdam. [O.M.]
 Gröger, Prof. Max, Staatsgewerbeschule, Brünn (Mähren). [A.M.]
 Grodzki, M., Schlesischestr. 13/14, Berlin SO. [O.M.]
 Gros, Dr. Alfr., 100 Elgin Crescent, Nottinghill, London W. [O.M.]
 Groshans, J. A., 371 Hoogstraat, Rotterdam. [O.M.]
 Grote, Dr. Carl, Apotheker, Braunschweig. [O.M.]
 Grote, Dr. L., Hildesheimerstr. 61, Hannover. [O.M.]
 Groth, Dr. P., Professor, Universität Strassburg (Elsass). [O.M.]
 Groves, Ch. E., Upper Kennington Lane 80, London S. E. [L.M.]
 Grube, Dr. L., Lehrer a. d. Realschule, Osnabrück. [O.M.]
 Grubenmann, Prof. Dr. U., Cantonschule, Frauenfeld, Canton Thurgau (Schweiz). [O.M.]
 Gruber, Dr. Max, Physiolog. Institut, Leipzig. [O.M.]
 Grund, Georg, Chemiker Auguststr. 51^a, Bernburg a. S. [O.M.]
 Gruenzweig, Dr. Carl, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Grüneberg, Dr. H., Holzmarkt 25a, Cöln a. Rh. [O.M.]
 Grünling, Dr. Friedr., Mineral. Institut, Strassburg i. E. [O.M.]
 Guareschi, Prof. J., 18 via di Po, Turin. [O.M.]
 Guckelberger, Dr., Giessenhagen bei Grossalmerode. [O.M.]
 Gukassianz, Paul, Baku, Kaukasien, Russland. [O.M.]
 Gundelach, Carl, 37 Rue de Paris, Asnières près Paris. [O.M.]
 Gundelach, Emil, 28 rue des Poissonnières, St. Denis-Paris. [O.M.]
 Günther, R., cand. chem., Merianstr. 8, Freiburg i. E. [O.M.]
 Gürke, Dr. O., Adr.: Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 Güssefeld, Dr. O., An der Alster 6^a, Hamburg. [O.M.]
 Guthzeit, Dr. Max, Kgl. Forstlehranstalt, Aschaffenburg. [O.M.]
 Gutknecht, Dr. H., Adr.: Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Guye, P. A., St. Jean la Tour 358, Genf. [A.M.]
 Gyiketta, J., Adr.: Farbenfabrik von Feuerlein, Stuttgart-Feuerbach. [O.M.]
 Haarhaus, Dr. A., Adr. G. B. Rossbach, Barmen. [O.M.]
 Haarhaus, Dr. W., Stearinfabrik, Elberfeld. [O.M.]
 Haarmann, Dr. W., Holzminden a. d. Weser. [O.M.]
 Haas, Lambert, Adr. Manufactur C. Zündel, Moskau. [A.M.]
 Haas, Rob., Chemiker, Carlsruhe, Techn. Laboratorium. [O.M.]
 Haas, Prof. Dr. Tb., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Stuttgart. [O.M.]
 Habermann, Dr. J., Professor d. techn. Hochschule, Brünn (Mähren). [O.M.]
 Haehl, Georg, Robertsau, Strassburg i. E. [A.M.]
 Haen, Dr. E. de, Fabrikbesitzer, List vor Hannover. [O.M.]

- Haensel, Gust., Firma Heinr. Haensel, Fabrik äther. Oele, Pirna a. E. [O.M.]
- Haffter, H., Apotheker, Weinfelden, Schweiz. [O.M.]
- Hagemann, John, 106 Bankstreet, Cincinnati, Ohio. [O.M.]
- Hagen, Dr. A., Steglitzerstr. 36, Berlin W. [O.M.]
- Hagen, Dr. I. S., Akersgaden 68, Christiania. [O.M.]
- Hagenbuch, Dr. H., Obermainstr. 71, Offenbach. [O.M.]
- Hahn, Dr. Eduard, Assist. a. chem. Labor. d. technol. Inst., St. Petersburg. [O.M.]
- Haines, Reuben, Wayne Street, Germantown, Pa., U. S. A. [O.M.]
- Haitinger, Ludwig, 2. Chem. Univers.-Laborat., Wien IX. [O.M.]
- Hall, Prof. Dr. Lyman B., Haverford College, Montgomery County, Pa., U. S. A. [O.M.]
- Haller, Prof. Alb., Chef des trav. pratiques, École sup. de pharm., Nancy. [L.M.]
- Hallock, Dr. Edw. J., No. 263 West 25 Street, New-York, U. S. A. [O.M.]
- Hamberger, Dr. Paul, Apothekenbes., Ohlau i. Schl. [O.M.]
- Hamburger, Dr. Sgfr., 16 Fellows Road, Haverstock Hill, London NW. [O.M.]
- Hammarsten, Dr. Olof, Prof. d. med. Chemie a. d. Univers., Upsala. [O.M.]
- Hammerbacher, Dr. Fr., Assist. am neuen med. Inst., Rostock i. M. [O.M.]
- Hammerschlag, Dr. W., Adr.: Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Hammerschmidt, Franz, Turnerstr. 9^c III, Leipzig. [O.M.]
- Hanhart, Dr. Ulrich, Ecole de Chimie, Genève. [O.M.]
- Hänlein, Friedr., Apotheke »zum Stern«, Fürth b. Nürnberg. [O.M.]
- Hanriot, Maur., Prof. agrégé, 5 Rue St. Benoit, Paris. [O.M.]
- Hantzsch, Dr. Arthr. Rud., Phys.-chem. Laboratorium, Leipzig. [O.M.]
- Harcourt, A. Vernon, Prof., F. R. S., Christchurch College, Oxford. [L.M.]
- Harmsen, Dr. W., Uerdingen a. Rh. [O.M.]
- Harnack, Prof. Dr. Erich, Charlottenstr. 2 II, Halle a. S. [O.M.]
- Harpe, Charles de la, Industrieschule, Mülhausen i. Els. [O.M.]
- Harrow, Dr. George H., The Laboratory, Messrs. Allsopp & Sons, Burton on Trent (England). [O.M.]
- Hart, Edw., Lafayette College, Easton Pennsylvania U. S. A. [O.M.]
- Hartmann, Dr. Fritz, Chem. Fabrik, Hannover. [A.M.]
- Hartmann, Dr. Oscar, Pavia. [O.M.]
- Hartshorn, George J., Taunton, Mass., U. S. A. [A.M.]
- Hartwig, Dr. Ernst, Email- u. Metallwaarenfabrik, Zug, Schweiz. [O.M.]

- Hartwig, Dr. F. C., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Harz, Kurt, Chem. Lab. d. Techn. Hochschule, München. [A.M.]
- Hasenclever, R., General-Director, Stollberg b. Aachen. [O.M.]
- Hasse, Dr. Georg, Saurau in Schlesien. [O.M.]
- Hasselt, Dr. A. van, Lehrer a. d. höh. Bürgerschule in Assen (Holland). [O.M.]
- Hassenkamp, Dr. Hugo, Gustavstr. 3, Elberfeld. [O.M.]
- Hatschek, Alexander, Univers.-Laboratorium, Zürich. [A.M.]
- Hatton, Frank, Royal College of Chemistry, South Kensington Museum, London SW. [O.M.]
- Hauchecorne, W., Bergstr. 42/47, Berlin N. [L.M.]
- Hauff, Julius, Feuerbach b. Stuttgart. [O.M.]
- Hausmann, Dr. Oscar, Adr. F. A. Sarg, Liesnig bei Wien. [O.M.]
- Hauser, Carl, Chemiker, Schützengraben 31, Basel (Schweiz). [O.M.]
- Hauser, Dr. Th., Adr. Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Häussermann, Dr. Carl, Augustenstr. 40, Stuttgart. [O.M.]
- Haussknecht, Dr. O., Oberlehrer a. d. Kgl. Gewerbeschule, Gleiwitz. [O.M.]
- Hausmann, Dr. Wilh., Adr. C. & B. Ginsburg, Zawiercie, Polen. [O.M.]
- Haussner, Dr. Georg, Düngfabrik, Graz, Steiermark. [O.M.]
- Hebebrand, A., Chem. Institut, Marburg i. H. [A.M.]
- Hechinger, Joseph, Niederbergheim b. Colmar, Elsass. [O.M.]
- Hecht, Dr. O., Prof. am Real-Gymnasium, Würzburg. [O.M.]
- Heckmann, Dr. Jakob, Wallstr. 23, Höchst a. M. [O.M.]
- Hebner, Alb., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Hehner, Otto, F. C. S., 11 Billiter Square, London EC. [O.M.]
- Heiden, Prof. Dr. E., Director d. chem. Vers.-Station, Pommritz bei Dresden. [O.M.]
- Heidenhain, Dr. Rud., Prof. a. d. Univers., Obblauer Stadtgraben 16, Breslau. [O.M.]
- Heim, Rudolf, Adr. Frau Weber-Wild, St. Leonhardsgasse, Zürich. [A.M.]
- Heinrich, Dr. R., Professor, Rostock i. M. [O.M.]
- Heintze, Dr. J., Betriebs-Inspector der Kgl. Porzellan-Manufactur, Meissen. [O.M.]
- Helbing, Dr. Carl, Theatiner Str. 34, München. [O.M.]
- Hell, Dr. C., Prof., Paulinenstr. 49 II., Stuttgart. [O.M.]
- Heller, Dr. Alwin, Weissenburgerstr. 6, Berlin N. [O.M.]
- Hellon, Dr. R., 2 Route du Landi, St. Denis (Seine). [L.M.]
- Helms, Dr. A., Fruchthalweg 8, Hamburg. [O.M.]
- Hemilian, Dr. W., Prof. a. chem. Lab. d. Univ., Warschau. [O.M.]
- Hempel, Dr. Carl, Regierungsstr. 1, Magdeburg. [O.M.]

- Hempel, Prof. Dr. Walther, Polytechnicum, Dresden. [O.M.]
 Henius, Dr. M., c. o. Wahl brothers, Franklin Str. 49, Chicago. [O.M.]
 Henkel, Dr. L., Kralup bei Prag. [O.M.]
 Henking, Dr. Ernst, Adr. Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 Henneberg, Friedrich, Chemiker, Porzellanfabrik, Gotha. [O.M.]
 Henneberg, Dr. W., Professor, Göttingen. [O.M.]
 Henninger, Arth., Prof. agrégé à la Faculté de médecine à Paris.
 [L.M.]
 Henriques, Dr. Robert, Steinheimerstr. 14, Offenbach a. M. [O.M.]
 Henry, Professor L., Löwen (Belgien). [O.M.]
 Henschel, Dr. W., Strehlnerstr. 18, Dresden. [A.M.]
 Hensgen, Dr. Carl, Univers.-Labor., Oude Vest 19, Leiden. [O.M.]
 Hensolt, Dr. Ludw., Popelau b. Rybnik, Reg.-Bez. Oppeln. [O.M.]
 Hepp, Dr. E., Bismarckstrasse, Offenbach. [O.M.]
 Herbst, E., Assistent a. Grossh. chem.-techn. Prüfungsversuchsamt,
 Kaiserstr. 117, Karlsruhe in Baden. [O.M.]
 Hercher, Dr. R., Rathhausstr. 5, Biebrich a. Rh. [O.M.]
 Herff, Dr. Balduin v., Chem. Fabrik Ascania, Stassfurt. [A.M.]
 Hergt, Dr. Otto, 7 Steinhäuserstr., Bremen. [O.M.]
 Hermanns, Otto, 1526 Mount Vernon Street, Philadelphia, Pa. [O.M.]
 Hermes, Prof. Ferd., Blyenbeck bei Afferden (via Venlo), Holland.
 [O.M.]
 Herold, Dr. Fr., Chem. Fabrik, List b. Hannover. [O.M.]
 Herrmann, Alb., Chem. Lab. d. techn. Hochschule, München. [O.M.]
 Herrmann, C., Apotheker, Grossestr. 8/9, Emden. [O.M.]
 Herrmann, Dr. Felix, Adr. Dittler & Co., Griesheim b. Frankfurt a. M.
 [O.M.]
 Herter, Dr. Erwin, Johannisstr. 3, Berlin N. [O.M.]
 Hertlein, Ferdinand von, Bes. d. Adlerapotheke in Würzburg. [O.M.]
 Herzberg, Martin, Friedenstr. 98 III, Berlin NO. [O.M.]
 Herzfeld, Dr. Herm., Adr. K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
 Herzig, Dr. Joseph, Währingerstr. 10, Wien IX. [O.M.]
 Herzog, Dr. Ewald, Barmen, Wupperfeld. [O.M.]
 Herzog, Dr. C., Director d. O. Cement-Fabrik, Dr. Walters Haus,
 Wilhelmsthal bei Oppeln. [O.M.]
 Hesemann, Dr. F., Actiengesellsch. f. Anilinfabrikation, v. d. Schles.
 Thore, Berlin SO. [O.M.]
 Hess, Dr. Ad., Oil Works, Armley Road, Leeds, England. [O.M.]
 Hess, Dr. Christ., Eichendorffstr. 8, Berlin N. [O.M.]
 Hess, Otto, Chem. Lab. d. techn. Hochschule, München. [O.M.]
 Hesse, Dr. O., Fabrikdirector, Feuerbach bei Stuttgart. [O.M.]
 Hessert, Jul., Lehrer an der Realschule in Neuburg a. D. [O.M.]
 Heuer, E., Fabrikbesitzer, Cotta bei Dresden. [O.M.]
 Heumann, Prof. Dr. Carl, Hottingen, Freie Strasse, Zürich. [O.M.]

- Heut, Dr. Gottlieb, Lehrer a. d. Realschule, Freising, Oberbayern. [O.M.]
- Heyden, Dr. Friedr. v., Fabrikbesitzer, Leipzigerstr., Villa 6, Dresden. [O.M.]
- Heydenreich, Emil, Chemiker, Eitorf bei Köln. [O.M.]
- Heyl, G. F., Fabrikbesitzer, Charlottenburg. [O.M.]
- Heyroth, Dr. Ant., Mückernstr. 131, Berlin SW. [O.M.]
- Hidegh, Prof. Dr. K., Lyceum, Arad, Ungarn. [O.M.]
- Higgin, James, Gaythorn, Little Peterstreet, Manchester. [O.M.]
- Hildebrand, A., Apotheker, Breitestr. 1, Hannover. [O.M.]
- Hilger, Dr. A., Professor, Erlangen. [O.M.]
- Hilkenkamp, Dr. Ludw., Fabrikbesitzer, Osnabrück. [O.M.]
- Hill, Prof. Hy. B., University, Chem. Laborat. of Harvard College, Cambridge, Mass., U. S. A. [O.M.]
- Hillebrand, Dr. W. F., P. O. Box 2836, Denver, Colorado, U. S. A. [O.M.]
- Hills, Walter, 225 Oxford Str., London W. [O.M.]
- Himmelmann, Dr. P., Schwanenstr. 26, Elberfeld. [O.M.]
- Hinrichson, Rud., Chemiker in der Ferrein'schen Chem. Fabrik, Moskau. [O.M.]
- Hinteregger, Franz, Sara-Assling (Oberkrain). [O.M.]
- Hintz, Dr. E. J., Kapellenstr. 24, Wiesbaden. [O.M.]
- Hintzmann, Dr. E., Oberlehrer, Remscheid, Reg.-Bez. Düsseldorf. [O.M.]
- Hirsch, Dr. Rob., Chem. Fabrik, Griesheim b. Höchst a. M. [O.M.]
- Hittdorf, Professor Dr. W., Münster i. W. [O.M.]
- Hjelt, Dr. Ed., Univ.-Labor., Helsingfors. [O.M.]
- Hobrecker, F., Hamm i. Westf. [O.M.]
- Hochreutiner, G., Aux Charmettes, Lausanne. [O.M.]
- Hochstetter, H., stud. chem., Adr. Milek & Hochstetter, Mannheim N 6, No. 5. [O.M.]
- Hodges, J. F. W., Queens College, Belfast. [O.M.]
- Hodgkinson, Prof. Dr. V. R., Chem. Laborat., South Kensington Museum, London SW. [O.M.]
- Hoedt, Dr. G., Oberlehrer, Crefeld. [O.M.]
- Hoermann, Dr. G., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Hoermann, Dr. J., Hofapotheker, Am Lustgarten 1a, Berlin C. [O.M.]
- Hoermann, Dr. J. von, Blaufarbenwerk, Marienberg b. Bensheim (Hessen). [O.M.]
- Hoermann, Dr. O., Am Lustgarten 1a, Berlin C. [O.M.]
- Hoff, Prof. Dr. J. H. van t', Amstel 61, Amsterdam. [O.M.]
- Hoffmann, Dr. A., Adr. J. A. Benckiser, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Hoffmann, Dr. Carl, (Hofmann'sche Stearinfabrik) Algersdorf b. Graz. [O.M.]

- Hoffmann, Leo, stud. chem., Arcisstr. 1, Chem. Lab., München. [O.M.]
- Hoffmann, Dr. O., Anilinfarbenfabrik, Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]
- Hoffmann, Dr. R., Director, Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]
- Hoffmann, Dr. Philipp, Maatschappy voor chem. Industrie, Amsterdam, Achterweg. [O.M.]
- Hoffmann, Dr. R., Fabrikdirector, Marienberg b. Bensheim. [A.M.]
- Hoffmeister, Dr. W., Insterburg. [O.M.]
- Hofmann, Albert, Chemiker a. d. Vieille Montagne, Preuss. Moersnet b. Aachen. [O.M.]
- Hofmann, Prof. Dr. A. W., Geh. Reg.-Rath, Dorotheenstrasse 10, Berlin NW. [L.M.]
- Hofmann, Prof. Dr. K. B., Adr. Univers.-Buchhandl., Sporgasse 11, Graz. [O.M.]
- Hofmann, Dr. P. W., Director d. Chem. Fabr., vorm. Hofmann & Schöten-sack, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Hofmeister, Dr. Franz, Assistent am med.-chem. Laboratorium, Karls-gasse 48, Prag. [O.M.]
- Holliday, Robert, Aniline Calour Works, Read Holliday and Sons, Huddersfield. [O.M.]
- Hollrung, Dr. Max, Versuchsstation, Halle a. S. [A.M.]
- Holm, John, Univers.-Laborat., Genf. [A.M.]
- Holman, Dr. George M., Carbonateville, Neu-Mexiko, U. S. A. [O.M.]
- Holtmeyer, Dr. A., Melle bei Osnabrück. [O.M.]
- Holtz, J. F., Director der chem. Fabrik, Fennstr. 11/12, Berlin N. [O.M.]
- Höltzer, Dr. Alb., Agricultur-chem. Lab., Göttingen. [O.M.]
- Hönig, Max, Assist. a. chem. Labor. d. k. k. technischen Hochschule, Brünn. [O.M.]
- Hoogewerff, Dr. S., Lehrer a. d. höh. Bürgerschule in Rotterdam. [O.M.]
- Hooker, B. H. H., Schillerstr. 1, Freiberg i. S. [O.M.]
- Hoppe-Seyler, Prof. Dr. F., St. Thomasgasse 1, Strassburg i. Els. [O.M.]
- Hoppock, Albert E., Hastings on Hudson, N. Y., U. S. A. [O.M.]
- Horadam, Jos., Director der Ultramarinfabrik, Gerresheimer Str., Düsseldorf. [O.M.]
- Horbaczewski, Dr. Joh., Allgem. Krankenhaus, Wien IX. [O.M.]
- Hornemann, Apotheker Dr. H., Waisenhaus-Apotheke, Halle a. S. [A.M.]
- Hornung, Dr. F., Lothringerstr. 18, Berlin N. [O.M.]
- Horstmann, Dr. August, Professor, Heidelberg. [O.M.]
- Hösch, Friedrich A., Fabrikant, Barmen. [O.M.]
- Hoster, Dr. Franz, Zürich. [O.M.]

- Howard, Wm. C., Adr. Hotel Pfeifer, Marburg i. H. [A.M.]
- Howe, Dr. A. B., Sheffield Laboratory, New Haven, Conn., U. S. A. [O.M.]
- Howe, Dr. J. Lewis, Brooke Military Academy, Cleveland, Ohio, U. S. A. [O.M.]
- Hübener, Dr. Th., Flensburg. [O.M.]
- Hübner, Dr. B., Commerzienrath, Fabrikbesitzer, Salomonstr. 21^c, Leipzig. [O.M.]
- Hübner, Prof. Dr. H., Universität, Göttingen. [O.M.]
- Hüfner, Prof. Dr. G., Schloss-Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
- Hufschmidt, Fritz, Sonnborn bei Vohwinkel. [O.M.]
- Huggenberg, Dr. Carl, chem. analyt. Laborat., Chemnitz. [O.M.]
- Hughes, Thomas, Church Cottage, Lower Gornal, Staffordshire, England. [O.M.]
- Hülsberg, G., Apotheker, Firma Just & Hülsberg, Stralsund. [O.M.]
- Hulwa, Dr. Franz, Paradiesgasse, Breslau. [O.M.]
- Humbert, Aug., Chemiker, Adr. Arzberger, Schöpff & Co., Eisenach. [O.M.]
- Hummel, J. J., Yorkshire College, Leeds, England. [A.M.]
- Humpidge, Prof. Dr. T. S., University College of Wales, Aberystwith (Wales). [O.M.]
- Hunaeus, Dr. P., Humboldstr. 25 II, Hannover. [O.M.]
- Hundhausen, Dr. Joh., Stärkefabrik, Hamm i. Westf. [O.M.]
- Hunnius, Dr. Herm., Scheelenstr. 297, Hildesheim. [O.M.]
- Huppert, Dr. H., Prof. d. med. Chemie, Salmgasse 3, Prag. [O.M.]
- Husey, Hans, Chemiker, Luino, Lago maggiore. [O.M.]
- Huth, Dr. Theodor, Anilinfarbenfabr., Mainkur b. Frankfurt a. M. [A.M.]
- Icely, Alexander, Chemiker, Basel. [O.M.]
- Ihle, Prof. Dr. Rud., Polytechnicum, Darmstadt. [O.M.]
- Ihlée, Dr. Ernst, Director der Zuckerfabrik, Trachenberg, Reg.-Bez. Breslau. [O.M.]
- Ilinski, M., Michael-Kirchstr. 18, Berlin C. [O.M.]
- Ingermann, Dr., Lehrer an der höheren Bürgerschule, Zalt-Bommel, Holland. [A.M.]
- Jackson, Prof. C. Loring, 17 Follenstr., Cambridge, Mass., U. S. A. [L.M.]
- Jackson, Oscar R., Chester, Pennsylvania, U. S. A. [O.M.]
- Jacobsen, Dr. E., Müllerstr. 171, Berlin N. [O.M.]
- Jacobsen, Dr. G., Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Jacobsen, Prof. Dr. Oscar, Rostock i. M. [O.M.]
- Jacobson, Dr. Paul, Matthäikirch-Str. 6 II, Berlin W. [O.M.]
- Jaeger, Carl, Zscheila b. Cölln a. Elbe. [O.M.]
- Jaeger, Dr. C., Adr.: K. Oehler in Offenbach a. M. [O.M.]

- Jaeger, Dr. E. B., Adr. Carl Jäger, Barmen. [O.M.]
 Jaeger, E. R., Firma: Carl Jäger, Barmen. [O.M.]
 Jaeger, Julius, Hohestr. 30, Leipzig. [A.M.]
 Jaeger, Dr. J. H., Rosenthalgasse 6 II, Leipzig. [O.M.]
 Jaffé, Dr. B., Kurfürstenstr. 137, Berlin W. [O.M.]
 Jaffé, Prof. Dr. Max, Theaterstr. 1, Königsberg i. Pr. [O.M.]
 Jaffé, Dr. Martin, Berlinerstr., Posen. [O.M.]
 Jahn, Dr. H., Tuchlauben 7, Wien I. [O.M.]
 Jahns, E., Apotheker, Göttingen. [O.M.]
 Jais, Jos., Heufeld (Bayern). [O.M.]
 Jal, Anton, K. K. böhm. Polytechnicum, Prag. [A.M.]
 James, John W., Aylmer House, Bristol Road, Weston-super-Mare, England. [O.M.]
 Jancke, J., Apotheker, Königl. Charité, Berlin NW. [O.M.]
 Janeček, Prof. Dr. Gust., Novaves No. 1, Agram. [O.M.]
 Janke, Dr. L., Catharinenstr. 12, Bremen. [O.M.]
 Jannasch, Dr. Paul, Lange Geismarstr. 49, Göttingen. [O.M.]
 Janny, Alois, Zeltweg 54, Zürich, Hottingen. [A.M.]
 Janovsky, Dr. J. V., Prof. a. d. K. K. Staatsgewerbeschule, Reichenberg in Böhmen. [O.M.]
 Japp, Prof. Dr. Francis R., Normal School of Science, South Kensington, London SW. [O.M.]
 Jarmay, Dr. Julius, Seminargasse 2, Budapest. [O.M.]
 Jawein, Ludw., Chem. Lab. d. technol. Inst., St. Petersburg. [O.M.]
 Jayne, Harry W., Drexel, Haryés & Co., 31 Boul. Haussmann, Paris. [L.M.]
 Jeftanowitsch, Dr. W., Adr.: E. A. Wargunin, Schlüsselburger Chaussée, St. Petersburg. [O.M.]
 Jehn, Dr. Carl, Apotheker, Geseke (Westphalen). [O.M.]
 Jenny, Ad., Chemiker, Ennenda, Glarus, Schweiz. [O.M.]
 Jenssen, Dr. Fr., P. O. Box 1041, San Francisco, Cal., U. S. A. [O.M.]
 Jeserich, Dr. Paul, Klosterstr. 49, Berlin C. [O.M.]
 Jewett, Prof. F., Oberlin, Ohio, U. S. A. [O.M.]
 Jobelmann, E., Apotheker, Berne (Oldenburg). [O.M.]
 Jobst, Geh. Hofrath Dr. Jul. v., Stuttgart. [L.M.]
 Johnson, D. D., Fort Columbus, Gov. Island, New-York, City. [O.M.]
 Jolin, Dr. Severin, Rörstrandgatan 32, Stockholm. [O.M.]
 Jones, Henry Chapman, Chemical Laboratories, South Kensington London SW. [O.M.]
 Jörgensen, Dr. S. M., Polytechnicum, Kopenhagen. [O.M.]
 Jourdan, Dr. Friedrich, Chem. Laborat. v. Prof. Fischer, Erlangen. [O.M.]

- Judson, W. E., Savingsbank-Building on the Park, Cleveland O., U.S.A.
[O.M.]
- Jung, C., Apotheker, Kirchhain (Reg.-Bez. Cassel). [O.M.]
- Junker, Dr. Paul, Gymnasiallehrer in Rendsburg. [O.M.]
- Jürgensen, Dr. Rolof, Carl-Friedrichstr. 6, Karlsruhe i. B. [O.M.]
- Just, Feodor, Chem. Laborat., Würzburg. [O.M.]
- Jutz, Georg, Chem. Lab. d. techn. Hochschule, München. [O.M.]
- Juvalta, Dr. N., Adr.: Durand & Huguenin, Basel. [O.M.]
- Kablukoff, Iwan, Chem. Labor. d. Universität, Moskau. [O.M.]
- Kachel, Dr. E., Adr. Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
[O.M.]
- Kachler, Dr. J., Chem. Univers.-Laborat., Wasagasse 9, Wien IX.
[O.M.]
- Kadlčík, Leonhard, Privat-Assistent am k. k. böhm. Polytechnicum,
Prag. [A.M.]
- Kahlbaum, A. W., Commerzienrath, Schlesischestr. 13/14, Berlin SO.
[O.M.]
- Kahlbaum, Georg W. A., Schlesischestr. 13/14, Berlin SO. [O.M.]
- Kahn, Myrtil, Thal 11 III, München. [A.M.]
- Kalckhoff, F., Georgenstr. 33, Berlin NW. [O.M.]
- Kallab, Ferd. V., Färberei-Chemiker, Offenbach a. M. [O.M.]
- Kalle, Dr. W., Fabrikbesitzer, Bibrich a. Rh. [O.M.]
- Kalmann, W., Lehrer an der K. K. Staatsgewerbeschule in Bielitz
s. (Oesterr. Schlesien). [O.M.]
- Kamenski, Dr. Iwan, Warwarka Str., Haus Mitschiner, Moskau.
[L.M.]
- Kämmerer, Dr. H., Professor an der Industrieschule zu Nürnberg.
[O.M.]
- Kappeler, C., Adr.: Bindschedler, Busch & Co., Basel. [O.M.]
- Karovsky, Prof. Adam, Pera, Ambassade de France, Constantinopel.
[O.M.]
- Kast, Dr. Herm., Herrenstr. 20, Karlsruhe i. B. [O.M.]
- Kayser, C. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde bei Moabit. [O.M.]
- Kayser, Edwin, Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Darmstadt.
[A.M.]
- Kebler, E. A., 349 W. 4th Str., Cincinnati, Ohio. [A.M.]
- Keferstein, C., Kaufmann, Lindenstr. 3, Berlin SW. [O.M.]
- Kehlstadt, Dr. Albert, Theerproducten-Fabrik, Erkner b. Berlin.
[O.M.]
- Keil, Dr. A., 44 Plagwitzerstr., Leipzig. [O.M.]
- Kekulé, Dr. A., Geh. Rath, Prof. a. d. Univ., Bonn. [O.M.]
- Kelbe, Dr. W., Privatdocent am Polytechnikum, Beiertheimer Allee 4,
Karlsruhe. [O.M.]
- Keller, Eduard, Zürichbergstr. 14, Fluntern, Zürich. [O.M.]

- Keller, Harry F., 257 North 6th Street, Philadelphia, U. S. A. [O.M.]
- Kellermann, Dr. Chr., Lehrer d. Chemie a. d. Realschule zu Wunsiedel (Fichtelgeb.). [O.M.]
- Kellner, Dr. W., Chem. Department, Royal Arsenal, Woolwich (England). [O.M.]
- Kempe, B., Russ.-Amerik. Gummimanufactur, St. Petersburg. [O.M.]
- Kemperdick, Dr. Joh., Gerberau 46, Freiburg i. B. [O.M.]
- Kempff, Dr. Th., Fennstr. 11/12, Berlin N. [O.M.]
- Kerl, Dr. B., Prof. a. d. Bergakademie, Kurfürstenstr. 43, Berlin W. [O.M.]
- Kern, Dr. Alfred, Adr.: Bindschedler, Busch & Co., Basel, Schweiz. [O.M.]
- Kerstan, Georg, Assist. am Polytechnikum, Dresden. [A.M.]
- Kessler, Dr. F., Adolph-Allee 37, Wiesbaden. [O.M.]
- Keussler, Ed. v., Magister, Polytechnicum, Riga. [O.M.]
- Kidd, Charles E., Lime Hey, Farnworth, Widnes, Lancashire. [A.M.]
- Kienlen, Paul, Directeur gérant de l'usine Salignat & Cie., Ribécourt (Oise). [O.M.]
- Kiepenheuer, Dr. Ludw., Albertusstr. 34, Köln. [A.M.]
- Kiliani, Dr. H., Kgl. Industrieschule, München. [O.M.]
- Kilpatrick, William S., 4 Annfield Place, Glasgow. [O.M.]
- Kimich, Dr. C., Gutsbesitzer, Deidesheim i. Rheinpfalz. [O.M.]
- Kinch, Prof. Edw., Royal Agricultural College, Cirencester, England. [L.M.]
- Kind, Dr. Adolph, Fabbrica candele steariche, Mira (Venezia). [L.M.]
- Kinkel, F., Assist., Theresienstr. 126 II, München. [O.M.]
- Kinnicutt, L. P., Cambridge, University, Mass., U. S. A. [O.M.]
- Kircher, Georg, stud. chem., Grünstadt, Pfalz. [A.M.]
- Kirchhoff, Dr. G., Professor u. Geh. Reg.-Rath, Kurfürstendamm 4, Berlin W. [E.M.]
- Kirchner, Henry, Dynamitfabrik, Wahn b. Cöln. [O.M.]
- Kirchner, Dr. Rich., Domstr. 26, Würzburg. [O.M.]
- Kissling, Dr. Rich., Humboldtstr. 130, Bremen. [O.M.]
- Kjeldahl, J., Vorsteher d. Carlsberg-Laborat., Copenhagen. [O.M.]
- Klaye, Dr. Albert, Adr.: J. R. Geigy, Hammerstr. 23, Basel. [O.M.]
- Kleemann, Samuel, Chem. Labor. d. Techn. Hochschule, München. [O.M.]
- Klein, Dr. F., Fabrikbesitzer, Nieder-Ingelheim a. Rh. [O.M.]
- Klein, Ludw. jun., Weinheim, Baden. [O.M.]
- Klein, Dr. Otto, Anilinfarbenfabrik von K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
- Kleinschmidt, Dr. Fritz, Anilinfabrik, Rummelsburg bei Berlin. [O.M.]

- Klein von Wisenberg, Willh., Baron, Praterstr. 42, Wien. [O.M.]
 Klemm, Karl, stud. chem., Univers.-Laborat., Würzburg. [O.M.]
 Klepl, Arth., Chem. Labor., Liebigstr. 29, Leipzig. [O.M.]
 Kletzinsky, Prof. Dr. Vincenz, Waltergasse 7, Wien IV. [O.M.]
 Klien, Dr. G., Dirigent d. landw. Versuchsstation, Königsberg i. Pr. [O.M.]
 Klimenko, E., Docent an der Universität, Odessa. [O.M.]
 Klingel, Julius, Chem. Lab. d. techn. Hochschule, München. [O.M.]
 Klinger, Dr. H., Assistent am Chem. Institut, Bonn. [O.M.]
 Klinkhardt, Dr. A., 68 Earls Court Road, Kensington, London. [O.M.]
 Klippel, Dr. C., Römischer Kaiser, Mainz. [O.M.]
 Klobukowsky, Dr. W. P., Glashüttendirector, Adr.: H. H. Kijewski, Scholtze & Co., Warschau. [O.M.]
 Kloss, Dr. E., Oberlehrer, Auguststr. 15, Bernburg. [O.M.]
 Klusemann, O., Chemiker, Voitzberg, Steiermark. [O.M.]
 Knapp, Dr. H. von, Adr.: Hrn. L. E. Rósa, Budapest. [O.M.]
 Knecht, Edmund, Chem. Labor. d. Polytechnicums, Zürich. [A.M.]
 Knecht, Dr. W., chez Msr. Monnet et Cie., La Plaine près Genève. [O.M.]
 Kneis, Dr. Ed., Bertholdstr. 43, Freiburg i. Baden. [O.M.]
 Knietsch, Dr. Rud., Petersgasse 26, Basel. [A.M.]
 Knoop, Gerh., Chem. Lab. d. Techn. Hochschule, München. [A.M.]
 Knop, Professor Dr. W., Leipzig. [O.M.]
 Knopf, Dr. H., Freden, Provinz Hannover. [O.M.]
 Knorr, A. E., 1344 R. Street, N.W. Washington, D. C., U. S. A. [O.M.]
 Knorr, Ludw., Kath. Kirchenplatz 1, Erlangen. [O.M.]
 Knorre, Alfred, Georgsplatz 4, Hamburg. [O.M.]
 Knublauch, Dr., Ehrenfeld bei Cöln. [O.M.]
 Knyrim, Max, Brandenburgstr. 54, Berlin S. [A.M.]
 Koch, Dr. J. J., 24 Quai des Bains, Boulogne sur Seine. [O.M.]
 Koch, Dr. Richard, Wehlitz b. Schkeuditz (Prov. Sachsen). [O.M.]
 Kochs, W., Dr. med., Kaiserstr. 23, Bonn. [O.M.]
 Kodolányi, Victor, Giulakeszi bei Tapoleza, Ungarn. [O.M.]
 Koechlin, Jos., Chimiste, Adr.: A. Poirrier, St. Denis-Paris. [O.M.]
 Koehler, Dr. Carl, Adr. Dr. W. Haarmann, Holzminden a. W. [O.M.]
 Koehler, Hugo, Organ. Labor. d. Polytechn., Dresden. [O.M.]
 Koellicker, A., cand. chem., Hofstr. 5, Würzburg. [O.M.]
 Koenigs, Dr. W., Chem. Lab., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
 Koenigsberger, Alfred, Apotheker, Lützower Ufer 2., Berlin W. [O.M.]
 Koerner, Dr. Georg, Zimmer'sche Fabrik, Mannheim. [O.M.]
 Kögler, Emil, Hüttenchemiker, Aussig a. E. [O.M.]
 Köhler, Dr. Fr., Succursale, Neuville s. Saône (Rhône). [O.M.]

- Köhler, Dr. Hippolyt, Chem. Fabr. Dittler & Co., Höchst a. M. [O.M.]
 Köhler, P., Gewerbeschullehrer, Vorder-Rossgarten 64, Königs-
 berg i. Pr. [O.M.]
 Kohlrausch, Dr. F., Professor, Würzburg. [O.M.]
 Kohn, Otto, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [A.M.]
 Komnenos, Dr. Telemachos, Athen, postlagernd. [O.M.]
 König, Dr. Carl, Adr. Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 König, Dr. Fr., Dir. d. Kgl. Versuchs-Station, Asti, Piemont. [O.M.]
 König, Hans, Wunsiedel. [O.M.]
 König, Professor Dr. J., Dir. d. agricultur-chem. Vers.-Stat., Münster.
 [O.M.]
 Konigel-Weisberg, J., Techn. Chemiker, Rübenzuckerfabrik, Czerny-
 Ostrow, Gouv. Podolien. [O.M.]
 Königs, Director Dr. E., Handels-Chemiker, Crefeld. [O.M.]
 Koninck, Dr. L. de, Professor, Universität, Lüttich. [O.M.]
 Konitz, Joseph, Chem. Labor. d. Universität, Warschau. [O.M.]
 Konowalo, Dr. Demetrius, Wassily Ostrow, 5. Linie, St. Petersburg.
 [O.M.]
 Kónya, Dr. S., Jassy (Moldau). [O.M.]
 Kopfer, Dr. Ferd., Mannheim. [O.M.]
 Kopp, Dr. Ad., Adr. M. M. Germain & Co., Malmspach b. St. Amarin
 (Elsass). [O.M.]
 Kopp, Dr. H., Hofrath, Prof. a. d. Univ., Heidelberg. [E.M.]
 Koppe, Dr. Paul, Chem. Fabrik (vorm. Hofmann & Schoetensack)
 Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Koppeschaar, Dr. W.-F., Director der höheren Bürgerschule in
 Haag. [O.M.]
 Körner, Professor Dr. W., Mailand. [O.M.]
 Korschelt, O., Prof., Chemiker der geologischen Aufnahme, Tokio.
 [L.M.]
 Kossel, Dr. Alb., Waisengasse 27, Strassburg i. E. [O.M.]
 Köster, Wilh. jr., Mannheim L. 1. No. 2. [O.M.]
 Köthe, Gust., Mülhausen, Thüringen. [O.M.]
 Kraaz, Dr. Rich., Schumannstr. 5, Berlin NW. [O.M.]
 Kraemer, Dr. G., Hallesches Ufer 21, Berlin SW. [O.M.]
 Krafft, Carl, cand. ph., Chem. Univ.-Labor., Christiania. [O.M.]
 Krafft, Dr. Friedr., Professor, Basel. [O.M.]
 Kraft, O., Fabrikdirector, Wassili Ostrow, Koschewennaya-Linie No. 35,
 Cattanfabrik Jacob Luetschy, St. Petersburg. [O.M.]
 Krakan, Alex., Lab. d. Akad. d. Wissensch., St. Petersburg. [O.M.]
 Krämer, Charles, Assist. a. chem. Lab. d. Akad., Lausanne. [A.M.]
 Kramers, Dr. J. G., Wynstraat 17, Rotterdam. [O.M.]
 Kramps, Dr. J. M. A., Lehrer a. d. höheren Bürgerschule, Meppel
 (Holland). [O.M.]

- Krause, Dr. A., Michaelkirchplatz 19, Berlin SO. [O.M.]
 Krause, Eugen, Chemiker, Schwerinstr. 7, Berlin W. [A.M.]
 Krause, Dr. G., Cöthen. [O.M.]
 Krause, O. H., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co.,
 Jersey City, N. Jersey, U. S. A. [O.M.]
 Kraut, Dr. K., Professor, Welfenschloss, Hannover. [O.M.]
 Kreiss, Hans, Oberstrass, Zürich. [O.M.]
 Kreiss, A., Ing. chim., Schiltigheim bei Strassburg. [O.M.]
 Krell, Director G., Bruchhausen bei Hüsten i. W. [O.M.]
 Kremer, Dr. A., Nippes bei Cöln. [O.M.]
 Kretschy, Dr. Michael, Waisenhausgasse 8, Wien IX. [O.M.]
 Kreusler, Prof. Dr. U., Chem. Institut, Bonn. [O.M.]
 Krieger, Dr. Jos., Chicago Sugar Refining Co., corner Beach & Tailor Str.,
 Chicago, Ill., U. S. A. [O.M.]
 Krinos, Dr. G. A., Athen (Griechenland). [O.M.]
 Krocker, Professor Dr., Alexanderstr. 12, Breslau. [O.M.]
 Kronberg, Dr. H., Adlershof b. Berlin. [A.M.]
 Krukenberg, Dr. Friedrich, Hanger Ring 15, Würzburg. [O.M.]
 Krüger, Dr. Friedr., Fürstenberg a. O. [O.M.]
 Krüger, Dr. Otto, Gossau, Canton St. Gallen. [O.M.]
 Krüger, Otto, Chemiker, Berlinerstr. 24, Barmen-Wupperfeld. [O.M.]
 Krüss, Gerhard, Landwehrstr. 31, München. [A.M.]
 Kruis, Karl, Privatdocent a. böhm. Polytechnic., Karlsplatz 2, Prag.
 [O.M.]
 Krutwig, Dr. Jean, Rue des Augustins 6, Liège. [O.M.]
 Kryloff, Alex., Bonifraterska-Str. 7, Thür No. 21, Warschau. [O.M.]
 Krzysica, Victor, Brüderstr. 41, Berlin C. [A.M.]
 Kubel, Dr. W., Apotheker, Holzminden. [O.M.]
 Kubin, Ernst, Deutsche techn. Hochschule, Prag. [A.M.]
 Küchler, L., Adr. Küchler & Buff, Chem. Fabrik, Crefeld. [O.M.]
 Kugler, Franz, Chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule, München.
 [A.M.]
 Kuhara, Dr. Mitsuru, c. o. Department of Science University of Tokio,
 Tokio, Japan. [O.M.]
 Kuhlberg, Dr. A., Alte Gasfabrik, Obwodnij Kanal, Petersburg.
 [O.M.]
 Kühn, Bernh., cand. chem., Grünauerstr. 8, Berlin SO. [A.M.]
 Kühne, Dr. W., Hofrath u. Professor, Univers., Heidelberg. [O.M.]
 Kulmiz, Dr. P. von, Saarau (Schlesien). [O.M.]
 Kümmell, F., Apotheker, Heddernheim b. Frankfurt a. M. [O.M.]
 Kumpf, Georg, cand. chem., Wilhelmstr. 9, Tübingen. [O.M.]
 Kunheim, Dr. H., Fabrikbesitzer, Lindenstr. 23., Berlin SW. [O.M.]
 Kunkel, Dr. Jos. Adam, Adr. Präparator Hofmann, Anatomie, Würz-
 burg. [O.M.]

- Kupferberg, Dr. Hugo, Theerfarbenfabrik v. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. [O.M.]
- Kurbatow, Apollo, Assist. a. technol. Inst. in St. Petersburg. [L.M.]
- Kurtz, Prof. Dr. K. M., Gymnasium, Ellwangen. [O.M.]
- Küsel, Wilhelm, Chemiker d. Patent-Kali-Fabrik, Stassfurt. [O.M.]
- Kussmaul, Karl, Adr. Bindschedler, Busch & Co., Basel. [O.M.]
- Kuzel, Hans, Laborat. v. Prof. E. Fischer, Erlangen. [O.M.]
- Kyber, Arthur, Adr. Buchhandlung v. Al. Stieda, Riga. [O.M.]
- Kyll, Th., Chemiker, Paulstr. 21, Cöln a. Rh. [O.M.]
- Laar, Dr. Conrad, Chem. Inst., Bonn. [O.M.]
- Labhardt, Emil, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Labiche, Paul, Adr. M. M. Zulueta et Isasi, Andoain, Prov. Guipuscoa, Spanien. [O.M.]
- Lacoste, Dr. W., Ass. a. chem. Lab. d. Polytechn., Aachen. [O.M.]
- Lade, Dr. A., Apotheker, Wiesbaden. [O.M.]
- Ladenburg, Dr. A., Professor, Universität, Kiel. [O.M.]
- Lagermark, Prof. Dr. H., Universität, Charkow. [O.M.]
- Lahrman, Dr. Otto, Gerberstr. 11, Altona. [O.M.]
- Laiblin, Dr. Richard, Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Laire, G. de, 92 Rue St. Charles Grenelle, Paris. [O.M.]
- Landauer, J., Schützenstr. 36, Braunschweig. [O.M.]
- Landgrebe, Dr. Oscar, Loretostr. 18, Düsseldorf. [O.M.]
- Landmann, Dr. B., Schützenstr. 60, Karlsruhe. [O.M.]
- Landolt, Dr. A., Chem. Fabrik, Zofingen, Schweiz. [O.M.]
- Landolt, Prof. Dr. H., Geh. Reg.-Rath, Hindersinstr. 2^c, Berlin NW. [O.M.]
- Landsberg, Dr. Ludwig, Frankfurterstr. 52, Offenbach a. M. [O.M.]
- Landsberg, Dr. Max, Rawitsch, Prov. Posen. [O.M.]
- Landshoff, Dr. Ludwig, Bellevuestr. 12, Berlin W. [O.M.]
- Lange, Dr. A., Belle Alliancestr. 60, Berlin SW. [O.M.]
- Lange, Heinr., Hebelstr. 27, Freiburg i. Br. [O.M.]
- Lange, Dr. Heinrich, Potsdamerstr. 86^b, Berlin W. [O.M.]
- Langenbeck, Carl, 29 Plattenstr., Flantern, Zürich. [A.M.]
- Langer, Carl, Chem. Laborat., Zürich. [O.M.]
- Langer, Prof. Dr. Theod., Schraubenplatz 5, Mödling b. Wien. [O.M.]
- Lantiez, A., 138 rue Lafayette, Paris. [A.M.]
- Laquai, Georg, Adr. Sulzberger & Co., Molfetta (Italia). [O.M.]
- Laubenheimer, Professor Dr. A., Giessen. [O.M.]
- Laubheimer, Jul., Chem. Fabr. v. M. Salomonson, Capelle a. d. Yssel bei Rotterdam. [O.M.]
- Lauterbach, Paul, Marschnerstr. 2, Leipzig. [O.M.]
- Lautsch, Dr., Oberlehrer, Insterburg. [O.M.]
- Lawrance, H. A., 1 Bramshill Villas, Harlesden, Middlesex. [O.M.]

- Lawrie, Dr. A. D., 19 Exchange Place, Boston, U. S. A. [O.M.]
- Le Bel, J. A., Pechelbronn bei Sulz u. Wald, Nied.-Elsäss. [L.M.]
- Lea, Arthur S., Trinity College, Cambridge (England). [O.M.]
- Lecco, Professor Dr. Marco T., Fürstl. Hochschule, Belgrad (Serbien). [O.M.]
- Leeds, A. R., Professor of Chemistry, Stevens Institute, Hoboken, New-Jersey, U. S. A. [O.M.]
- Lehmann, Arthur, Krausenstr. 73 III, Berlin W. [O.M.]
- Lehmann, Joh., Medicinal-Assessor, Rendsburg. [O.M.]
- Lehmann, Dr. Ludw., Anilinfabrik Waldhof b. Mannheim. [O.M.]
- Lehne, Dr. Adolf, B. Anilin- u. Sodafabrik, Stuttgart. [O.M.]
- Leipen, R., Univ.-Lab., Prag. [O.M.]
- Lellmann, Dr. E., Uhlandsplatz 22, Tübingen. [O.M.]
- Lennep, Dr. J. Roeters van, Thorbeckegracht, Zwolle (Holland). [O.M.]
- Lenssen, E., Chemiker, Rheydt. [O.M.]
- Lenz, Dr. Wilh., Corps-Stabs-Apotheker, Friedenstr. 2, Münster i. W. [O.M.]
- Leo, Dr. Hans, Augustahospital, Berlin NW. [O.M.]
- Leonhard, L., Chemiker, Dynamit-Actiengesellsch., Hamburg. [O.M.]
- Leonhardt, A., Mühlheim in Hessen. [O.M.]
- Leonhardt, Georg, Präparator, Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Leppert, W., Assist. a. Chem. Univ.-Lab., Electoralnastr. 35, Warschau. [O.M.]
- Lepsius, Dr. Bernh., Grüneburgweg 28, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Lerch, Dr. Jos., Professor, Prag-Smichov. [O.M.]
- Leschhorn, Jakob, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule, München. [O.M.]
- Lesser, L. v., Org. Laborat. d. Polytechnikums, Dresden. [O.M.]
- Letny, A., Comptoir von Palaschkowsky, Moika 83, St. Petersburg. [O.M.]
- Letts, Prof. E. A., Chemical Laboratory, Owens College, Belfast. [L.M.]
- Leube, Dr. G., Apotheker, Ulm. [O.M.]
- Leuken jr., C., Apotheker, Süchteln. [O.M.]
- Leuckhart, Dr. Rudolf, Elisenstr. 3^b, München. [O.M.]
- Leumann, Ch. J., Chem., Mattweil, Ct. Thurgau, Schweiz. [O.M.]
- Leverkus, C. jr., Adr. Dr. C. Leverkus & Söhne, Leverkus b. Cöln. [O.M.]
- Leverkus, O., Faulknerstr. 61, Manchester. [O.M.]
- Levinstein, Iwan, 21 Minshallstreet, Manchester. [A.M.]
- Levy, Dr. Moritz, Behrenstr. 33, Berlin W. [O.M.]
- Levy, Dr. S., Pergamentergasse 12, Strassburg i. E. [O.M.]
- Lewkowitsch, Dr. J., Oranienburgerstr. 13/14 II, Berlin N. [O.M.]

- Lewy, Dr. Leo, Ehrenfeld b. Cöln. [O.M.]
- Leymann, Dr. Hermann, Auguststr. 30, Oldenburg. [O.M.]
- Lichtenstein, Dr. Ludolf, Landwirthsch. Versuchsstation, Bernburg. [O.M.]
- Lidoff, A., Adr.: A. Baranow, Türkischrothfärberei, St. Baranowo a. d. Moskau-Jaroslauer Eisenbahn. [O.M.]
- Lieben, Dr. A., Prof. a. d. Univers., Wasagasse 9, Wien IX. [L.M.]
- Liebermann, Dr. C., Prof. a. d. techn. Hochschule u. a. d. Universität, Matthäikirchstr. 29, Berlin W. [O.M.]
- Liebermann, Dr. Leo, Prof., Rottenbillergasse 25, Budapest. [O.M.]
- Liebermeister, Dr. E., Fabrikbesitzer, Unna (Westphalen). [O.M.]
- Liebig, M., Betriebs-Ingenieur, Letmathe bei Iserlohn. [O.M.]
- Liebmann, Dr. Adolf, 29 Dover Street, Higher Crumpsall n. Manchester. [O.M.]
- Liebreich, Dr. O., Professor a. d. Universität, Ahornallee, Westend-Charlottenburg. [O.M.]
- Liebscher, Dr. G., Halle a. S. [A.M.]
- Liechti, Prof. Dr. Louis, Marchettigasse 3, Wien VI. [O.M.]
- Liepman, Dr. Henry, 140 Leadenhall Street, London EC. [O.M.]
- Liesenberg, C., Zuckerfabrik Nagy-Surany, Ungarn. [O.M.]
- Lieven, Dr. Oscar, Cement-Fabrik, Kunda bei Wesenberg, Esthland. [O.M.]
- Lifschütz, J., Ackerstr. 22 II, Berlin N. [O.M.]
- Limpach, Dr. Leonhard, Adr.: Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Limpricht, Dr. H., Professor, Universität, Greifswald. [O.M.]
- Lindbom, Dr. Carl, Lector, Malmö. [O.M.]
- Lindemann, Dr. Ludw., Chem. Fabrik List vor Hannover. [O.M.]
- Lindenborn, Dr. Ad., Z. 9, 25. 2, Mannheim. [O.M.]
- Lindhorst, Dr. Rich., Lorentzer Platz 17, Nürnberg. [O.M.]
- Link, Dr. Gust., Kronprinzenstr. 19, Düsseldorf. [O.M.]
- Link, Walther, stud. chem., Prinzenstr. 87, Berlin S. [A.M.]
- Linke, Paul, Kiesberg 15, Elberfeld. [O.M.]
- Linnemann, Dr. E., Professor a. d. Univ., Salmgasse 4, Prag. [O.M.]
- Lint, Dr. J. de, Heerenstraat 113, Leiden. [O.M.]
- Lintner, Dr. Carl, Landwirthsch. Versuchsstation, Halle a. S. [O.M.]
- Lipkowski, Stanislaus, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [A.M.]
- Lipp, Dr. And., Assist., Chem. Lab. d. Polytechn., München. [O.M.]
- Lippert, Dr. Georg, Vorst. d. Ultramarinfab., Schweinfurt-Oberndorf. [O.M.]
- Lippmann, Dr. Ed., Prof., Wieden, Carlgasse 9, Wien IV. [O.M.]
- Lippmann, Dr. Edmund O. v., Director der Zucker-Raffinerie von Franz Brockhoff in Duisburg. [O.M.]
- Lipps, Carl, cand. chem., Chem. Institut, Strassburg i. E. [O.M.]
- Lissenko, Konon, Prof. a. Berginstitut, St. Petersburg. [O.M.]

- List, Dr. K., Oberlehrer a. d. Prov.-Gewerbe-Schule, Hagen. [O.M.]
- Lobry de Bruyn, C. A., Houtstraat 5, Leiden. [O.M.]
- Locher, Dr. Johann, Limmatquai 56, Zürich. [O.M.]
- Loe, Dr. Ad., Chem. Fabrik v. Meyer & Riemann, Hannover-Linden.
[O.M.]
- Loe, Wilh., Labor. d. techn. Hochschule, München. [O.M.]
- Lohmann, Paul, Apotheker, Linienstr. 150, Berlin N. [O.M.]
- Lohse, Dr. E., Möckernstr. 69, Berlin SW. [O.M.]
- Loos, Dr. D. de, Direct. d. höh. Bürgerschule, Leiden. [O.M.]
- Lorenz, Dr. Carl, Augustenstr. 8, Rostock i. M. [O.M.]
- Lorenz-Liburnau, Dr. N. Ritter von, Landw. chem. Vers.-Station
im K. K. Thierarzneinstitut, Wien III. [O.M.]
- Losanitch, Sima M., Prof. a. d. fürstl. Hochschule, Belgrad. [O.M.]
- Lösekan, Gerhard, Cellerstr. 109, Hannover. [O.M.]
- Lossen, Dr. W., Professor, Königsberg i. Pr. [O.M.]
- Lössner, Dr. L., Apotheker, Leipzig. [O.M.]
- Louis, Dr. A., 77 Shirland Gardens, Maida Vale, London W. [O.M.]
- Love, Ed. G., Assistant, School of Mines, Columbia College, New-
York. [O.M.]
- Löw, Dr. Oscar, Carlstr. 29, München. [O.M.]
- Löwenhardt, Dr. Emil, Gymnasiallehrer, Markt 30, Merseburg.
[O.M.]
- Löwenstein, Dr. Bruno, Alexandrinenstr. 96, Berlin S. [A.M.]
- Löwenthal, R., Univ.-Labor., Georgenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]
- Luboldt, Dr. R., Königstr. 1, Dresden-Neustadt. [O.M.]
- Lucich, Géza, Prof. a. d. Kgl. Oberrealschule zu Pressburg (Ungarn).
[O.M.]
- Lucius, Dr. E., Fabrikbesitzer, Höchst a. M. [L.M.]
- Luck, Dr. E., Höchst a. M. [O.M.]
- Lucke, W., Chemiker, Mülheim a. Rh. [O.M.]
- Lüdeking, Charles, 311 Elm Street, St. Louis, U.S.A. [O.M.]
- Ludwig, Dr. E., Professor, Laboratorium f. angewandte med. Chemie,
K. K. allgem. Krankenhaus, Wien IX. [O.M.]
- Ludwig, Robert, Georgenstr. 33 pt., Berlin NW. [O.M.]
- Lugli, Prof. Dr. Faustino, Urbino. [A.M.]
- Luigi, Prof. Balbiano, R. Università, Messina. [A.M.]
- Lunge, Dr. Georg, Professor am Polytechnicum, Zürich. [O.M.]
- Lupp, Dr. Theod., Reichstr. 53, Düsseldorf. [O.M.]
- Lurati, Ernst, Traun b. Linz a. Donau, Ober-Oesterreich. [O.M.]
- Lurié, Gregor, Ingenieur-Chimiste, Rue de la Verrerie 47, Paris.
[O.M.]
- Lüscher, Gottl., Chem., Singel No. 7, Amsterdam. [O.M.]
- Lusay, Dr. Robert, Adr. Koechlin, Baumgartner & Cie., Lörrach in
Baden. [O.M.]

- Lütgens, Franz, Weende bei Göttingen. [O.M.]
- Luthy, Otto, Chemiker, 220 Churchstreet, Philadelphia, Pa., U. S. A. [O.M.]
- Lwow, M., Assist., Univers.-Laborat., St. Petersburg. [O.M.]
- Mabery, C. F., Assistent, Chem. Lab., Harvard College, Cambridge Mass., U. S. A. [O.M.]
- Macalpine, Dr. Th., Expedair Chem. Works, Paisley, Schottland. [O.M.]
- Mac Farlane, James, Minas de Riotinto, Prov. de Huelva, Spanien. [O.M.]
- Mac Gowan, G., 22 East Claremont Str., Edinburgh. [O.M.]
- Machenhauer, Fr., Chemical Works, Reddish near Stockport. [O.M.]
- Mac Leod, Prof. Herbert, Royal Indian College, Coopers Hill near Staines (England). [O.M.]
- Maehly, Jakob, Chem. Laborat., Arcisstr. 1, München. [A.M.]
- Maerker, Prof. Dr., Karlstr. 8, Halle a. S. [O.M.]
- Mager, Ernst, Winnenden bei Stuttgart. [O.M.]
- Magnaghi, Pietro, Chem. Univers.-Laborat., Genf. [O.M.]
- Mählmann, Dr. B., Emden. [O.M.]
- Mahn, Edm., Chemiker d. Productenfabrik, Pommerensdorf b. Stettin. [O.M.]
- Mahn, Manuel, Bismarckstr. 67, Karlsruhe i. B. [O.M.]
- Mainzer, Carl, Hallenstr. 30, Riesbach, Ct. Zürich. [O.M.]
- Maisch, John M., Professor, 145 North 10th Str., Philadelphia Pa. [O.M.]
- Mallet, Prof. J. W., Univ. of Virginia, Albemarle Co., Virginia, U.S.A. [O.M.]
- Mallmann, Dr. F., Chem. Labor. Zimmer 31, Währingerstr., Wien IX. [O.M.]
- Maly, Dr. Rich., Professor, Joaneum, Graz, Steiermark. [O.M.]
- Mandt, Dr. Max, Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Mann, Carl, Mannsfeld, Postst. Bayenthal bei Köln a. Rh. [O.M.]
- Mann, Dr. Friedr., Adr.: Schoellkopf's Aniline and Chem. Works, Buffalo, N. Y. [O.M.]
- Mann, Dr. Wilh., Chem. Fabr., List vor Hannover. [O.M.]
- Marasse, Dr. S., Schönebergerstr. 16., Berlin W. [O.M.]
- Marchi, Art. de, Höhere Ackerbauschule, Mailand. [A.M.]
- Marck, Dr. W. von der, Hamm i. W. [O.M.]
- Margulies, Ludw., Electoralna 15, Warschau. [A.M.]
- Marignac, Professor Dr. C. von, Genf. [E.M.]
- Markel, Cr. C., Werastr. 8, Stuttgart. [O.M.]
- Markendorf, Lothar, Organisches Laborat. d. Polytechn., Dresden, Altstadt. [O.M.]
- Markownikoff, W., Universitäts-Laboratorium, Moskau. [O.M.]

- Marquardt, Dr. L., Handelschemiker, Gr. Reichenstr. 67, Hamburg. [O.M.]
- Marriot, Henry, Adr.: Read Holliday & Sons, Chemical Works Huddersfield. [O.M.]
- Marsden, Dr. R. Sydney, South Gate House, Eckington, near Chesterfield, Derbyshire (England). [O.M.]
- Marsh, Ch. W., Princetown College, New Jersey, U. S. A. [O.M.]
- Marshall, Dr. John, University of Pennsylvania, Philadelphia, U. S. A. [O.M.]
- Martin, Dr. Ernst, Kgl. Versuchsstation Möckern b. Leipzig. [O.M.]
- Martini, Alexander, Univ.-Laborat., Zürich. [A.M.]
- Martini, Clemens, Augsburg. [A.M.]
- Martinoff, Dr. A., Blumenstr. 39, München. [O.M.]
- Martius, Dr. C. A., Vossstr. 28, Berlin W. [O.M.]
- Marx, Dr. C., Professor am Polytechnicum, Stuttgart. [O.M.]
- Marx, Julius, Adr. J. Brönners Fabrik, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Marzell, J., Adr. Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Masing, H., Fabrik Hueck, Wiborger Seite, St. Petersburg. [O.M.]
- Masson, D. Orme, 6 Mints Street, Edinburgh, Schottland. [O.M.]
- Mastbaum, Dr. H., Petriplatz 4 I, Berlin C. [A.M.]
- Mattauch, Jos., Saint-Aubin-Epinay pr. Rouen, Maison Stackler. [A.M.]
- Matthews, Dr. J. E., 46 Hildrop Road, London N. [A.M.]
- Mauthner, Dr. Julius, Hegelgasse 8, Wien I. [O.M.]
- Max, A., 31 Rue des Petites Ecuries, Paris. [O.M.]
- Maxwell, Thom., c. o. James Young jr., Campbell Street, Govan near Glasgow. [L.M.]
- May, Dr. Franz, Eschenheimer Landstr. 28-30, Frankfurt a. M. [O.M.]
- May, Dr. Oscar, Zuckerfabrik Gröningen b. Halberstadt. [O.M.]
- Mayer, Dr. Ad., Professor a. d. Rijkslandsbouwschool, Wageningen (Holland). [O.M.]
- Mayer, Carl A., Adr. L. Durand & Huguenin, Basel. [L.M.]
- Medicus, Professor Dr. Ludwig, Würzburg. [O.M.]
- Meer, Dr. Edm. ter, Uerdingen a. R. [O.M.]
- Meier, Franz, Chemiker, Adr.: Monnet & Co., La Plaine bei Genf. [O.M.]
- Meilly, Dr. Fr., Grube Ilse b. Gross-Räschchen, N.-L. [O.M.]
- Meisinger, Emil, Karlstr. 5, Ehrenfeld b. Cöln a. Rh. [O.M.]
- Meissl, Dr. E., Adjunct, Thierarzneiinstitut, Wien III. [A.M.]
- Meister, O., Chemiker, Thalweil bei Zürich. [O.M.]
- Meldola, Raphael, 21 Johnstr., Bedford Row, London WC. [L.M.]
- Melikoff, P., Universität, Odessa, Russland. [O.M.]
- Melms, Dr. F., Chemische Fabrik, v. d. Stralauer Thor 19, Berlin O. [O.M.]

- Mendelejeff, Prof. D., Universität, St. Petersburg. [L.M.]
 Mendelsohn, Dr. Benno, Neustädt. Markt 4, Posen. [O.M.]
 Mendius, Dr. Otto, Ziegelhausen bei Heidelberg. [O.M.]
 Menke, Albert E., 11 Wadsworth House, Cambridge, Mass., U.S. A. [A.M.]
 Mennel, Dr. E., Windmühlenstr. 28, Leipzig. [O.M.]
 Menozzi, Dr. A., Scuola super. d'Agricoltura, Mailand. [A.M.]
 Mensching, Dr. C., Frankfurter Anilinfarbenfabrik, Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]
 Menschutkin, Prof. N., Universität, St. Petersburg. [O.M.]
 Merck, E. A., Karlsplatz 32, Freiburg i. B. [A.M.]
 Merck, L., Karlsplatz 32, Freiburg i. B. [A.M.]
 Merck, Wilh., Adr. E. Merck, Darmstadt. [O.M.]
 Mering, Dr. J. von, Priv.-Doc. a. d. Univ., Strassburg i. E. [A.M.]
 Merkin, Dr. Moses, Portland-Cementfabrik, Mannheim. [O.M.]
 Merling, G., Univ.-Labor., Marburg i. H. [O.M.]
 Mertens, Dr. K. H., Samarang, Java (Adr.: S. v. Duisburgh, Leiden). [O.M.]
 Mertens, P. von, Chemiker, Trzynietz bei Teschen. [O.M.]
 Merz, Henry, P. O. Box 216, Newark, N. Y., U. S. A. [A.M.]
 Merz, Dr. V., Professor, Stadthaus-Platz 17, Zürich. [O.M.]
 Merz, Wilhelm, Chem. Lab. d. Techn. Hochschule, München. [A.M.]
 Mesnil, Dr. A. du, Markt 6, Osnabrück. [O.M.]
 Messel, Dr. Rud., 36 Mark Lane, London E. [L.M.]
 Messerschmidt, Dr. A., Uhlenhorst, Hamburg. [O.M.]
 Metzger, Ed., Chemiker, Josephthal-Cosmanos, Böhmen. [O.M.]
 Metzger, Oscar, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [A.M.]
 Metzger, Siegm., Assist. a. techn. Institut, Würzburg. [O.M.]
 Metzges, Dr. Georg, Assistent, Schonungen b. Schweinfurt. [O.M.]
 Meulen, Dr. B. van der, Dir. d. höh. Bürgerschule, Winschoten (Holland). [O.M.]
 Meusel, Dr. E., Piastenstr. 3, Liegnitz. [L.M.]
 Meyer, Arthur, Assist. a. pharmac. Institut d. Univ., Krutenau 26, Strassburg i. Els. [O.M.]
 Meyer, Dr. Carl, B. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Meyer, Dr. E., Brücken-Allee 39, Berlin NW. [O.M.]
 Meyer, Emil, Chemiker, Bürgerhof b. Büchen b. Hamburg. [O.M.]
 Meyer, Director Ferd., Bomlitz b. Fallingb. (Hannover). [O.M.]
 Meyer, Dr. Georg, Chem. Laboratorium d. Akademie, Münster i. W. [O.M.]
 Meyer, Dr. Gust., Reisstärke-Fabrik, Salzuflen, Hamscamp. [O.M.]
 Meyer, Prof. Dr. Hans, Pharmakol. Institut, Dorpat, Livland. [O.M.]
 Meyer, Dr. H. A. J., Lehrer an der höheren Bürgerschule in Tiel (Holland). [O.M.]

- Meyer, Heinr., cand. phil., Rostock i. M. [A.M.]
 Meyer, Herm., Lehrer a. d. Gewerbschule, Zweibrücken. [O.M.]
 Meyer, Dr. Karl, Uerdingen a. Rhein. [O.M.]
 Meyer, Prof. Dr. Lothar, Chem. Lab. d. Univ., Tübingen. [O.M.]
 Meyer, Dr. P., Regentenstr. 5, Berlin W. [O.M.]
 Meyer, Dr. Richard, Professor, Chem. Laborat. d. Cantonschule, Chur, Schweiz. [O.M.]
 Meyer, Rud., cand. phil., Fehrbellinerstr. 19^a pt., Berlin NO. [O.M.]
 Meyer, Dr. Th., Assist. a. d. Techn. Hochschule, Hannover. [O.M.]
 Meyer, Dr. V., Prof. a. Polyt., Sonnenbühl, Fluntern, Zürich. [O.M.]
 Meyeringh, Dr. W., Arnheim, Holland. [O.M.]
 Michael, Arthur, Tuft's College, College Hill, Mass., U. S. A. [O.M.]
 Michael, Richard, Schletterstr. 11, Leipzig. [A.M.]
 Michaelis, Professor Dr. A., Aachen. [O.M.]
 Michaelis, Dr. Hugo, Potsdamerstr. 134a, Berlin W. [O.M.]
 Michel, Dr. Fr., Gartenfeldstr. 1, Mainz. [O.M.]
 Michler, Prof. Dr. W., Adr. Consolado do Imperio da Alemarcha, Rio de Janeiro (Brasil). [O.M.]
 Mielck, Dr. Bertram, Hohenfelder Apotheke, bei der Kuhmühle 2, Hamburg. [O.M.]
 Miescher, Professor Dr. F., Leimenstr. 4, Basel. [O.M.]
 Miller, Dr. Alex. K., 8 Oppidans Road, Primrose Hill, London NW. [O.M.]
 Miller, N. H. J., 8 Oppidans Road, Primrose Hill, London NW. [O.M.]
 Miller, Oswald, Assist. a. Chem. Univ.-Lab., Moskau. [O.M.]
 Miller, Dr. Wilh. v., Privatdocent, Nymphenburger Str. 66, München. [O.M.]
 Mitscherlich, Dr. A., Prof. a. d. Forstakademie, Hannov.-Münden. [O.M.]
 Mitteis, Dr. E., Zwickau i. S. [A.M.]
 Mixer, Wm. G., New Haven, Conn., U. S. A. [O.M.]
 Moeller, Dr. Herm., Bernstr. 18, Hannover. [O.M.]
 Möckel, Rich., Juliuspromenade 29, Würzburg. [O.M.]
 Möhlau, Dr. Rich., Org. Laborat. d. Polytechn. zu Dresden. [O.M.]
 Moldenhauer, Dr. A., Louisenstr. 10, Darmstadt. [O.M.]
 Moldenhauer, C., Gutleutstr. 215, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Mollins, Dr. J. de, Rue de Trocadero, Croix près Lille. [O.M.]
 Monblit, Dr. Boris, Woitonezy, Lewoschowo-Woitowetzer Zuckerfabrik, Chmelnick (Podoler Gouvernement). [O.M.]
 Mond, Ludw., Winington Hall, Northwich, Chester, England. [L.M.]
 Monnet, Paul, Fabricant de couleurs d'aniline, La Plaine près Genève. [O.M.]
 Moore, Dr. Gideon E., 69 Liberty-Street, New York. [O.M.]

- Moritz, Dr. E. R., F. R. S., Florence House, 3 Highbury Quadrant N, London. [O.M.]
- Moritz, Dr. J., Geisenheim a. Rh. [O.M.]
- Morgan, Thomas M., 22 Jairoad Road, Holloway, London N. [L.M.]
- Morley, H. Forster, University Hall, Gordon Square, London WC. [L.M.]
- Morley, Dr. Edw. W., Prof. of Chemistry, P. O. Box 92, East Cleveland, Ohio, U. S. A. [O.M.]
- Morris, Dr. George H., Mason Science College, Birmingham. [O.M.]
- Morris, Dr. James, Uddingston near Glasgow, Scotland. [O.M.]
- Morris, L. J., Broglieplatz 3, Strassburg i. E. [A.M.]
- Morse, Dr. Harmon N., John Hopkins University, Baltimore, Md. [O.M.]
- Morse, F. W., University of California, Berkeley, Alameda Co., U. S. A. [O.M.]
- Morton, Prof. Henry, President of the Stevens Institute of Technology, Hoboken, New Jersey, U. S. A. [O.M.]
- Möslinger, Carl, Mülhausen (Elsass). [O.M.]
- Moser, Dr. Julius, Karl-Friedrichstr. 24, Karlsruhe i. B. [A.M.]
- Mott, Dr. H. A., 90 Wallstreet, New-York. [O.M.]
- Mrozowski, J., Magister, Franziskanskastr. 14, Warschau. [O.M.]
- Muck, Dr. F., Chemiker, Bochum. [O.M.]
- Muencke, Dr. R., Luisenstr. 58, Berlin NW. [O.M.]
- Muir, M. M., Pattison, Caius College, Cambridge, England. [O.M.]
- Mulert, R., Chemiker, Steglitzerstr. 61 I., Berlin W. [O.M.]
- Müller, Albert, stud. chem., Universität, Strassburg i. E. [O.M.]
- Müller, Dr. A., Professor, Elisabethufer 27, Berlin SO. [O.M.]
- Müller, Dr. Albrecht, Cellulose-Fabrik Hertelsaue b. Buchthal i. d. Neumark. [O.M.]
- Müller, Arthur, Kl. Fleischergasse 23/24 II, Leipzig. [O.M.]
- Müller, Carl, Alexandrinenthal bei Coburg. [A.M.]
- Müller, Dr. D., Königin-Augustastr. 8, Berlin W. [O.M.]
- Müller, Erwin, Hohestr. 39, Duisburg. [O.M.]
- Müller, Dr. Friedr., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen. [O.M.]
- Müller, Dr. Friedr. C. G., Oberlehrer, Hauptstr. 34, Brandenburg a. H. [O.M.]
- Müller, G., Chem. Fabrik, Wiennenden bei Stuttgart. [O.M.]
- Müller, Gustav, Univers.-Laboratorium, Berlin NW. [A.M.]
- Müller, H., Chemiker, Adr.: J. R. Geigy, Basel. [O.M.]
- Müller, Dr. H., Apotheker, Hersfeld. [O.M.]
- Müller, Dr. F. Hans, Bornstedt-Neuglück b. Eisleben. [O.M.]
- Müller, Dr. Hugo, F. R. S., 110 Bunhill Row, London EC. [L.M.]
- Müller, Jos., Chausseestr. 74 III, Berlin N. [O.M.]

- Müller, Dr. Karl L., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Müller, Dr. W. H. Max, Adr. Wolfswinkel bei Eberswalde Bahnhof, Prov. Brandenburg. [O.M.]
- Müller, Oscar, Chem. Inst., Strassburg i. E. [O.M.]
- Müller, Dr. med. R., an der Kreuzkirche 2 II., Dresden. [O.M.]
- Münder, Dr. G., Karlsruhe i. B. [O.M.]
- Munier, Dr. J., Betzelsgasse, Mainz. [O.M.]
- Munk, Dr. H., Professor, Matthäikirchstr. 4, Berlin W. [O.M.]
- Munroe, Prof. Charles E., Naval Academy, Annapolis, Maryland, U. S. A. [O.M.]
- Münzing, Albert, Fabrikbesitzer, Heilbronn. [O.M.]
- Muralt, Ernst v., Univ.-Lab., Genf. [O.M.]
- Musculus, L., Hebelstr. 17, Freiburg i. B. [O.M.]
- Mutschler, Dr. L., Samaden, Engadin. [O.M.]
- Myers, Prof. John A., Agricultural College, Octibbeha, Co., Miss., U. S. A. [O.M.]
- Mylius, A., Chemiker bei J. R. Geigy, Basel. [O.M.]
- Mylius, Dr. E., Freiberg in Sachsen. [O.M.]
- Mylius, Franz, Georgenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]
- Näf, Paul, Rüslikon bei Zürich. [O.M.]
- Nafzger, Dr. Friedr., Chemiker, Feuerbach b. Stuttgart. [O.M.]
- Nagai, Dr. Nagajosi, Artilleriestr. 8, Berlin N. [O.M.]
- Nägeli, Ernst, Hirschengraben 64, Zürich. [A.M.]
- Nägeli, Dr. Walter, Mittersending, München. [O.M.]
- Napier, A. S., Adr.: Mayer & Müller, Französische Strasse 38/39, Berlin W. [L.M.]
- Nasini, Dr. R., Istituto Chimico, Via Panisperna, Rom. [O.M.]
- Nasse, Prof. Dr. O., Rostock i. M. [O.M.]
- Natanson, Dr. Stanislaw, Adr.: S. Natanson & Synowie, Warschau. [O.M.]
- Natterer, Konrad, Kl. Stadtgutgasse 3, Wien II. [O.M.]
- Nauen, Dr. Otto, Rheinau b. Schwetzingen. [O.M.]
- Naumann, Dr. A., Professor, Universität Giessen. [O.M.]
- Neide, M., Univers.-Laborat., Freiburg i. B. [A.M.]
- Nencki, Dr. M., Professor a. d. Universität Bern. [O.M.]
- Nendtvich, Professor Dr. C. M., Táborntera 6, Budapest I. [O.M.]
- Nerile, R. H. C., Wellingore Hall, Grantham, Lincolnshire, England. [L.M.]
- Nettl, Dr. Anton S., Chemnitz i. S. [O.M.]
- Neubert, Oscar, Assistent a. milchwirtschaftl. Institut, Proskau bei Oppeln. [O.M.]
- Neugebauer, Edmund L., cand. chem., Arcisstr. 1, München. [A.M.]
- Neuhaus, Alex., stud. chem., Luisenstr. 9, Berlin NW. [O.M.]

- Neumeister, Dr. Rich., Rostock in Meckl. [A.M.]
 Nevole, Dr. Milan, Waisengasse 5, Prag. [O.M.]
 Newbury, Spencer B., Cornell University, Ithaka, N. Y., U. S. A.
 [O.M.]
 Neymann, Percy, New York, City, U. S. A. [A.M.]
 Nichols, Professor Wm. R., Massachusetts Institute of Technology,
 Boston, Mass., U. S. A. [O.M.]
 Nicol, W. W. J., M. A., F. R. S. E., 15 Blacket Place, Edinburgh.
 [O.M.]
 Niederist, Gust., Assist., Chem. Univ.-Lab., Wasengasse 9, Wien IX.
 [O.M.]
 Niederstadt, Dr. B., beeidigt. Handels-Chemiker, Alte Wandrahm 44,
 Hamburg. [O.M.]
 Nienhaus, Casimir, Löwen-Apotheke, Greifengasse 18, Klein-Basel
 (Schweiz). [O.M.]
 Niese, E. H., Adr.: Matthiessen & Wiechers, Jersey City, N. J., U. S. A.
 [O.M.]
 Nietzky, Dr. R., Adr. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. [O.M.]
 Nietzsche, Dr. Albr., Plauen i. V. [O.M.]
 Nilson, Dr. L. F., Professor, Upsala. [O.M.]
 Nitzsch, Hans, Wolmirstedt b. Magdeburg. [O.M.]
 Noack, Dr. Ernst, Assist. a. Lab. f. angewandte Chemie, Tübingen.
 [A.M.]
 Noertershäuser, Josef, Chem. Inst., Würzburg. [A.M.]
 Nolthenius, Dr. J. R., Heerengracht b. d. Lelligracht, Amsterdam.
 [O.M.]
 Nölting, Director Dr. Emil, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [O.M.]
 North, W., B. A., 34 Bernard Street, Russelsquare, London WC.
 [O.M.]
 Norton, Dr. Lewis M., Institute of Technology, Boston, Mass., U. S. A.
 [O.M.]
 Norton, Dr. Sidney A., Professor, Ohio State University, Columbus,
 Ohio. [O.M.]
 Norton, Dr. T. H., 2 Route du Landaj, St. Denis. [L.M.]
 Nourisson, Charles, Rue de Malagnon 1, Genf. [O.M.]
 Nourney, Otto, Chem. Fabrik, Barmen-Rittershausen. [O.M.]
 Noyes, W. A., Ph. D., 1313, 4th St. S. E., Minneapolis, Minnesota,
 U. S. A. [O.M.]
 Nays, Dr. Thom. C. van, Professor, State University, Bloomington,
 Monroe Co., Indiana, U. S. A. [O.M.]
 Obach, Dr. Eugen, Telegraph Works of Siemens Bro's, Woolwich.
 [O.M.]
 Oehler, Ednard, Firma K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
 Oeconomides, Dr. Spiridon, Arcisstr. 1, München. [O.M.]

- Oeser, Dr. Adolph, Adr. Schles. Bleiweiss-Fabrik, Ohlau, Schlesien. [O.M.]
- Ogliarolo, Agostino, Prof. Dr., Neapel. [O.M.]
- Ohlgart, W., Fabrikant, Kehl a. Rh. [O.M.]
- Olshausen, Dr. O., Kurfürsten-Damm 7, Berlin W. [O.M.]
- Omholt, Johannes, Arendal, Norwegen. [O.M.]
- Oppenheim, Dr. Franz, Lennéstr. 2, Berlin W. [O.M.]
- Oppermann, Dr. Julius, Chem. Univ.-Laborat., Berlin NW. [A.M.]
- Oppler, Dr. Th., Doos bei Nürnberg. [O.M.]
- Opwyrda, R. J., Lehrer a. d. höh. Bürgerschule in Nymwegen. [O.M.]
- Orth, Dr. Alb., Professor, Wilhelmstr. 43, Berlin W. [O.M.]
- Orth, Heinrich, Merianstr. 6, Freiburg i. B. [A.M.]
- Oser, Dr. Joh., Professor, Techn. Hochschule, Wien IV. [O.M.]
- Ossikowszky, Dr. Josef, Prof. a. d. Univers., Klausenburg (Ungarn). [O.M.]
- Ost, Dr. Herm., Univers.-Laborat., Liebigstr. 29, Leipzig. [O.M.]
- Osten, Dr. Alfred, chem. Fabrik, Bukau, Magdeburg. [O.M.]
- Ostermaier, Herrn., Promenadeplatz 12 II, München. [O.M.]
- Ostermann, C., Fabrikdirector, Breitegasse 41, Prag. [O.M.]
- Ostermayer, Dr. E., Lörrach i. Baden. [O.M.]
- O'Sullivan, Cornelius Patrik, 140 Highstreet, Burton on Trent. [O.M.]
- d'Otreppe de Bouvette, Baron, Liège, Rue des Carmes 5. [O.M.]
- Ott, Ad., Assistent, Weihenstephan bei Freising. [O.M.]
- Ott, Ph., Rothhäusergasse 4, Strassburg i. E. [O.M.]
- Ottmann, J., Lehrer a. d. K. Realschule, Rothenburg a. T. (Bayern). [O.M.]
- Otto, Dr. R., Professor u. Medicinalrath, Braunschweig. [O.M.]
- Otto, Dr. W., i. Firma Metzner & Otto, Lindenau bei Leipzig. [O.M.]
- Oudemans, Dr. A. C., Prof. a. Polytechn., Delft, Holland. [O.M.]
- Overbeck, Dr. O., Dortmund. [O.M.]
- Paal, Carl, Mittelstr. 2, Berlin NW. [O.M.]
- Pabst, A., 9 rue de Pontoise, Paris. [L.M.]
- Page, F. J. M., B. Sc., Phys. Lab., University College, London WC. [O.M.]
- Pagenstecher, Dr. Alexander, Anilinfarbenfabrik, Mainkur b. Frankfurt a.M. [O.M.]
- Palfy, A. Fr., Chemiker, Adr.: Jul. Rütgers, Angern b. Wien. [O.M.]
- Palm, Dr. Fr., Schulenstr. 30, Petersburger Vorstadt, Riga. [O.M.]
- Palmer, Dr. Chase, Institute of Technology, Boston, Mass., U. S. A. [O.M.]
- Pannes, P. Michael, Weierstr. 44a, Cöln. [O.M.]
- Panum, Professor Dr., Bredgade 62, Kopenhagen. [O.M.]
- Pape, C., Chem. Institut, Kiel. [A.M.]
- Papilsky, Dr. S., Fleischextract-Fabrik, Jerzyce, Kr. Posen. [O.M.]

- Parcus, Dr. E., Türkenstr. 72, München. [A.M.]
 Parrisius, Dr. Alfred, Karlstr. 1, Berlin NW. [O.M.]
 Passavant, Dr. S. C., c. o. Mrss. Louis Sloss & Co., San Francisco, California, U. S. A. [O.M.]
 Pastrovich, Peter, Assist., Graben-Str. 34, Graz (Steierm.). [O.M.]
 Pattinson, Dr. H. S., 75 Side, Newcastle-upon-Tyne. [O.M.]
 Paucksch, Hans, Chem. Univers.-Laborat., Berlin NW. [O.M.]
 Paul, Dr. L., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
 Paul, Dr. Richard, Friedrich-Wilhelmstr. 10 I., Berlin W. [O.M.]
 Pauli, Dr., Höchst a. M. [A.M.]
 Pauly, Dr. C., Apotheker, Harzburg. [O.M.]
 Pauly, Dr. Max, Fabrikdirigent d. Zuckerfabrik, Mühlberg a. E. [O.M.]
 Pavloff, Demetrius, Chem. Lab. d. Univers., St. Petersburg. [O.M.]
 Pawlewski, Bronislaw, Assistent a. d. Polyt. Hochschule, Lemberg. [O.M.]
 Pawlowsky, Dr. M. v., Lehrer a. d. Realschule, Bialystock, Gouv. Grodno, Russland. [O.M.]
 Pavolleck, Dr. Benno, Stockmannsmühle 16, Elberfeld. [O.M.]
 Paykull, Dr. R. S., Stockholm. [O.M.]
 Pazschke, Dr. F. O., in Firma Schlimpert & Co., Leipzig. [O.M.]
 Pebal, Prof. Dr. Leop. v., Halbärthgasse 5, Graz, Steiermark. [O.M.]
 Pechmann, Dr. H. Freiherr von, Arcisstr. 1, München. [O.M.]
 Pedersen, Osc., Chemiker, Hafslunds chem. Trämassefabrik, Hafslund per Sarpsborg, Norwegen. [O.M.]
 Pedler, A. L., Prof., Presidency College, Calcutta E. I. [L.M.]
 Peine, Georg, cand. phil., Oranienburgerstr. 26, Berlin N. [A.M.]
 Peitzsch, Dr. B., Chem. Fabrik, Rheinau bei Mannheim. [O.M.]
 Perger, H., Ritter von, Professor, Reichenberg in Böhmen. [O.M.]
 Perkin, A. G., The Chestnuts, Harrow b. London. [L.M.]
 Perkin, W. H., Fabrikbesitzer, Harrow b. London. [L.M.]
 Perkin, Dr. W. H., Schwanthalerstr. 72, München. [L.M.]
 Perl, Jacques, Univ.-Laborat., Greifswald. [A.M.]
 Perrenoud, Dr. Paul, Staats-Apotheke, Bern. [O.M.]
 Pesci, Prof. Dr. Leone, Istituto tecnico, Ravenna. [A.M.]
 Pestalozzi, Max, Seefeldstr. 166, Seefeld-Zürich. [O.M.]
 Peters, Adolf, Adr.: Hrn. Theodor Peters, Chemnitz i. S. [O.M.]
 Peters, Th., Fabrikbesitzer, Chemnitz i. S. [O.M.]
 Petersen, Ferd., Schweizerhalle b. Basel. [O.M.]
 Petersen, Dr. Th., Frankfurt a. M. [O.M.]
 Petri, Direct. Dr. Camille, Buchweiler, Unter-Elsass. [O.M.]
 Petri, Oberlehrer Dr. F., Dresdenerstr. 16, Berlin SO. [O.M.]
 Petrinò, Georg Frhr. von, Univers.-Laborat., Czernowitz. [A.M.]
 Petrzilka, J., Chemiker, Techn. Hochschule, Darmstadt. [A.M.]
 Petsch, Louis, Assist., chem. Laborat., Wiesbaden. [A.M.]

- Pettenkofer, Prof. Dr. Max v., Geh. Medic.-Rath, Findlingerstr. 34, München. [A.M.]
- Petterssen, Dr. Otto, Docent a. d. Universität, Upsala. [O.M.]
- Pfaff, Dr. Siegfried, Kronenstr. 12, Berlin W. [O.M.]
- Pfeifer, F., Graz. [A.M.]
- Pfeiffer, R., Asphalt- u. Theerfabrik, Stuttgart. [O.M.]
- Pfordten, Otto, Freiherr v. d., Schützenstr. 1^a, München. [O.M.]
- Pfuhl, Dr. Fritz, Gymnasiallehrer, Mühlenstr. 6, Posen. [O.M.]
- Philipp, Dr. Jul., Landsbergerstr. 18a, Berlin NO. [O.M.]
- Piccard, Professor J., Univ.-Labor., Basel. [O.M.]
- Pichler, Dr. Adolph, Posthofstr. 8 I., Hannover. [O.M.]
- Pick, Dr. S., Szcakowa (Galizien). [O.M.]
- Pictet, Aimé, Labor. de chim. de l'école de Médecine, Paris. [O.M.]
- Pierson, Alfred, Chem. Labor. d. Polytechnicums, Zürich. [A.M.]
- Pieschel, Dr. F., Zuckerfabrik, Brehna. [O.M.]
- Piest, Dr. Carl, Gandersheim. [O.M.]
- Pihl, Olaf, 29 Guilford Street, Russel Square, London WC. [O.M.]
- Pike, Dr. W. H., Chemical Laborat., University, Toronto, Canada. [L.M.]
- Pini, Dr. J., Hedersleben (Vienenburg-Halle). [O.M.]
- Pinner, Dr. A., Prof. an der Universität und an der Thierarzneischule, Philippstr. 13, Berlin NW. [O.M.]
- Pirath, Dr. P., Chem. Labor. d. Prof. Fresenius, Wiesbaden. [O.M.]
- Plagemann, Dr. A., Obermarkt 293, Freiberg i. S. [O.M.]
- Planta, Dr. A. v., Reichenau b. Chur (Schweiz). [O.M.]
- Plate, Dr. D., Adr.: G. J. Calve, Hofbuchhdlg., Prag. [O.M.]
- Plimpton, Dr. R. T., 23 Lansdowne Road, Clapham Road, London SW. [O.M.]
- Plöchl, Dr. Josef, München, Arcisstr. 1. [O.M.]
- Plugge, Dr. P. C., Prof. d. Chemie u. Toxicologie a. d. Universität, Gröningen (Holland). [O.M.]
- Pöhl, Dr. Alex., Wasili Ostrow, 7 Linie No. 18, St. Petersburg. [O.M.]
- Poleck, Professor Dr. Th., Breslau. [O.M.]
- Polenske, Dr. Ed., care of Ma. Kesson & Robbins, 91 Fultonstr., New-York. [O.M.]
- Polis, Dr. Alfred, Adalbertsteinweg 22, Aachen. [O.M.]
- Polstorff, Dr. C., Privatdocent, Göttingen. [O.M.]
- Pomey, Etienne, Boulevard St. Marcel 58, Paris. [O.M.]
- Ponamorooff, Iwan, Assistent am chem. Laborat., Odessa. [O.M.]
- Ponndorf, Dr. L., Friedrichstadt i. Holstein. [O.M.]
- Pool, Frank V., 191 Roseville Avenue, Newark, N.-J., U. S. A. [O.M.]
- Portheim, Emil, Ritter von, Smichow b. Prag. [O.M.]
- Portius, Dr. C., Dirigent der Zuckerfabrik, Sarstedt bei Hannover. [O.M.]

- Posen, Dr. Eduard, c. o. Dr. John Elsner, P. O. Box 2282, Denver Col., U. S. A. [O.M.]
- Post, Prof. Dr. Jul., Eichstr. 17, Hannover. [O.M.]
- Potilitzyn, A., Professor am landw. Institut, Nowa Alexandria bei Warschau. [O.M.]
- Power, Dr. Fred. B., Prof. d. anal. Chemie, Philadelphia College of Pharmacy, Philadelphia, U. S. A. [A.M.]
- Poznanski, Ch., chez M. J. Malignon, Quai Pierre Tattio 2, Genève. [O.M.]
- Praetorius, Emil, Adr.: Scheube & Brehme, Zeitz. [O.M.]
- Praetorius-Seidler, Dr. Gustav, Chem. Fabrik v. H. Rönkendorff, Bad Nauheim b. Frankfurt a. M. [O.M.]
- Prausnitz, Dr. G., Schwanthalerstr. 79 II, München. [A.M.]
- Precht, Dr. Heinr., Chemiker beim Kali- und Steinsalz-Bergwerk, Neu-Stassfurt bei Stassfurt. [O.M.]
- Preibisch, Dr. Reinhard, Reichenau bei Zittau. [O.M.]
- Prelle, Dr. Albert, Dirigent d. Zuckerfabrik, Laucha a. d. U. [O.M.]
- Pressler, Dr. H., Erkner b. Berlin. [A.M.]
- Preusse, Dr. C., Stabsarzt, Philippstr. 5, Berlin NW. [O.M.]
- Preyer, Dr. W., Prof., Univ. Jena. [L.M.]
- Pribram, Dr. Richard, Professor, Chem. Laboratorium d. Universität, Czernowitz a. P. [O.M.]
- Pringsheim, Professor Dr. N., Bendlerstr. 31, Berlin W. [O.M.]
- Prinz, Dr. O., Leipzigerstr. 1, Leipzig-Lindenau. [O.M.]
- Prinzhorn, A., Director, Continental Caoutchouc- u. Guttapercha-Co., Hannover. [O.M.]
- Priwoznik, Dr. E., Heumarkt 1, Wien III. [O.M.]
- Procházka, Dr. Georg A., 162 Second Avenue, New-York. [O.M.]
- Prochoroff, Sergei, Drei Berge, Moskau. [L.M.]
- Pröpper, Max, Phys.-chem. Institut d. Hrn. Hofrath Wiedemann, Leipzig. [O.M.]
- Proskauer, Dr. Bernh., Schlegelstr. 9, Berlin N. [O.M.]
- Przybytek, Dr. Stanislaus, Chem. Univers.-Laborat., St. Petersburg. [O.M.]
- Purdie, Dr. Thomas, Sidmouth Road, Newcastle, Staffordshire. [O.M.]
- Pusch, Theodor, Apotheker u. Medicinalassessor, Dessau. [O.M.]
- Raab, Dr. Alfred, Markt 36, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Rack, Dr. G., Neuer Weg 1, Sudenburg-Magdeburg. [O.M.]
- Rad, Dr. A. von, Maximiliansplatz 36 B., Augsburg. [O.M.]
- Radenhausen, Dr. P., Glucose Manufacturing Company, Davenport, Iowa, U. S. A. [O.M.]
- Radziszewski, Dr. Br., Prof., Univ.-Labor., Lemberg (Galizien). [O.M.]
- Raeber, Burhard, Hospitalapotheke in Genf. [O.M.]

- Rafalsky, Adolf, Poststat. Margenskaja, Bahmutscher Bezirk, Gouv. Ekaterinoslaw (Russland). [O.M.]
- Raimann, Dr. E., Professor a. d. Landes-Ober-Realschule, Kremsier, Mähren. [O.M.]
- Ramann, Dr. E., Forstakademie, Eberswalde. [O.M.]
- Rammelsberg, Prof. Dr. C., Schönebergerstr. 10, Berlin SW. [O.M.]
- Ramsay, Prof. Dr. Will., Bristol. [L.M.]
- Rasenack, Dr. P., Apotheker, Johannisstr. 22 III., Berlin N. [O.M.]
- Rathke, Prof. Dr. B., Marburg i. H. [O.M.]
- Rau, Dr. Henry M., 70. West 45th Street, New-York City, U. S. A. [O.M.]
- Rauch, Dr. Otto, bei E. Zündel in Moskau. [O.M.]
- Raumer, Dr. Ernst v., Meckenheimerstr. 90, Bonn. [O.M.]
- Rautenberg, Dr. Paul, Reitwallstr. 9, Hannover. [O.M.]
- Rave, Hugo jr., Gasstr. 7, Münster i. Westf. [O.M.]
- Raymann, Bohuslav, Privatdocent a. k. k. böhm. Polyt., Prag. [O.M.]
- Rechenberg, Dr. C. v., Assist., Landw. physiol. Institut, Leipzig-Lindenau. [O.M.]
- Regelsberger, Fr., Univ.-Laborat., Würzburg. [O.M.]
- Rehberg, Heinrich, Alte Bergheimerstr. 3, Heidelberg. [O.M.]
- Rehs, G., Assist. a. agricult.-chem. Laboratorium, Königsberg i. Pr. [O.M.]
- Reibenschuh, Dr. Ant. Fr., Prof. a. d. Staats-Oberrealschule, Graz. [O.M.]
- Reibstein, Dr. T., Carlstr. 8, Halle a. S. [O.M.]
- Reichardt, Dr. E., Professor, Jena. [O.M.]
- Reichardt, Dr. H., Dessau. [O.M.]
- Reichel, Prof. Dr. Cyrill, Krakauergasse 11, Prag. [O.M.]
- Reichert, G., Fabrikbesitzer, Hagelsbergerstr. 6, Berlin SW. [O.M.]
- Reimann, Dr. M., Holzmarktstr., Ecke Andreasstr., Berlin O. [O.M.]
- Reimer, Dr. Carl L., Hafenplatz 2, Berlin SW. [O.M.]
- Reinke, Prof. Dr. J., Göttingen. [O.M.]
- Reinders, G., Lehrer a. d. Rijkslandbouwschool, Wageningen. [O.M.]
- Reingruber, Dr. Fried., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
- Reinhard, Dr. G., Ranstädter Steinweg 18, Leipzig. [O.M.]
- Reinhardt, Heinr., Chem. Labor. d. Techn. Hochschule, Darmstadt. [A.M.]
- Reinherz, Hermann, Gr. Spitalstr. 7, Karlsruhe i. B. [A.M.]
- Reinitzer, Benj., Assist., Deutsche Techn. Hochschule, Prag. [O.M.]
- Reisenegger, H., Chem. Univ.-Labor., Erlangen. [O.M.]
- Reissig, Dr. Th., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Reilstab, Dr. L., Knooper Weg 26, Kiel. [O.M.]
- Remelé, Prof. Dr. A., Eberswalde. [O.M.]

- Remmers, Dr. Ludw., Oelsburg bei Peine. [O.M.]
- Remsen, Prof. Dr. Ira, Johns Hopkins University, Baltimore, Md. [O.M.]
- Remy, Albert, Mohrstr. 1, Bonn a. Rh. [A.M.]
- Rénesse, Dr. J. J. van, Standplatz Soerabaya (Java), Holl.-O.-Indien. [O.M.]
- Rennard, Eduard, Chef d. chem. Laborat. d. Apotheker-Depots, Apotheker-Insel, Apotheker-Magazin, St. Petersburg. [O.M.]
- Rennie, Dr. Edw. H., Walthamstow, Elisabethstreet, Ashfield, Sydney. [O.M.]
- Renouf, Dr. Edw., Theresienstr. 53, München. [O.M.]
- Retschy, Dr. Georg, Lehrte. [O.M.]
- Retschy, Dr. Herm., Adr. Stackmann & Retschy, Lehrte. [O.M.]
- Rettberg, A., Apotheker, Gr. Schleen bei Friedland bei Göttingen. [O.M.]
- Rettig, Fritz, Adr. J. Heilmann, Mülhausen i. E. [O.M.]
- Renter, Dr. Aug., Assistent, Chem. Univers.-Laborat., Rostock i. M. [O.M.]
- Rveerdin, Fr., chez Mrs. Monnet & Co., La Plaine près Genève. [O.M.]
- Reychler, Dr. Albert, St. Nicolaus, Flandern. [O.M.]
- Reymann, Dr. Siegbert, Apotheker, Bärenstein b. Annaberg (Sachsen). [O.M.]
- Rhien, Prof. Dr. Ferd., Industrieschule, Kaiserslautern. [O.M.]
- Rhodus, G., Fabrikbesitzer, Burgbrohl a. R. [O.M.]
- Rhoussopoulos, Dr. Otto, Georgenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]
- Richardson, Clifford, Laboratory Departement of Agriculture, Washington, D.C., U.S.A. [O.M.]
- Richter, Carl, stud. chem., Univ.-Laborat., Freiburg i. B. [O.M.]
- Richter, Dr. C., Jacobsgasse 14, Dresden. [A.M.]
- Richter, R., Chemiker, Magazinstr. 6, Charlottenburg. [O.M.]
- Richter, Richard, cand. chem., Theatergasse 1 III, Leipzig. [O.M.]
- Richter, Prof. Dr. V. v., Schweidnitzer Stadtgraben 27, Breslau. [O.M.]
- Ricketts, Prof. Dr. Pierre de P., Corn. 50th Street, 4th Avenue, New York. [O.M.]
- Riebeck, Dr. Emil, Halle a. S. [O.M.]
- Riedel, Joseph, Polaun, Böhmen. [O.M.]
- Riedel, Dr. Carl, Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Riemann, Dr. Paul, Mittlere Graben 375 II, Augsburg. [O.M.]
- Riemerschmidt, Karl, Maximilianstr. 37, München. [O.M.]
- Riess, Dr. Joh., Augustinergasse 13, Heidelberg. [O.M.]
- Rietschel, Georg, Dirigent d. Zuckerfabrik, Aschersleben. [O.M.]
- Rilliet, Albert, 9 Rue du Staud, Genf. [L.M.]
- Ringler, Anton, Zuckerfabrik Napagedl, Mähren. [A.M.]

- Rinne, Dr. A., Lehrte (Hannover). [O.M.]
- Ris, Christoph, Mollis, Ct. Glarus, Schweiz. [O.M.]
- Rischowski, Felix, cand. chem., Neue Schönhauserstr. 16 III, Berlin C. [A.M.]
- Rising, Dr. W. B., Professor, University of Calif., Berkeley, Alameda Co., Calif., U. S. A. [O.M.]
- Risler, J., Rue de Dunkerque 24, Paris. [O.M.]
- Risselada, Dr. O. J., Lehrer, Almelo, Holland. [O.M.]
- Ritthausen, Professor Dr. H., Tragheim, Kirchenstr. 77, Königsberg i. Pr. [O.M.]
- Robbins, Dr. C. A., 91 Fultonstr., New-York. [O.M.]
- Robbins, W. K., Amoskeag Mills, Manchester, New Hampshire, U. S. A. [A.M.]
- Robinson, Prof. Franklin C., Bowdoin College, Brunswick, Maine, U. S. A. [O.M.]
- Robinson, G. Carr, Royal Institution, Hull. [O.M.]
- Robinson, H. H., 16 Tower Street, Cirencester. [A.M.]
- Robinson, J., 13 Devon Square, Newton Abbot, England. [O.M.]
- Roeder, Fr., Chem. Institut, Strassburg i. E. [O.M.]
- Römcke, J., Erkner b. Berlin. [O.M.]
- Roemer, Dr. Herm., Privatdocent a. d. techn. Hochschule, Derfflingerstr. 19^a, Berlin W. [O.M.]
- Roemer, Dr. H., Landw. Versuchsstation, Bernburg. [A.M.]
- Roemer, Dr. Peter, Chem. Fabrik v. P. Roemer & Co., Elberfeld. [O.M.]
- Roessler, Dr. Carl, Frankfurterstr. 44, Darmstadt. [O.M.]
- Rogge, Fr., Chemiker, Anilinfarbenfabrik Mainkur bei Frankfurt a. M. [O.M.]
- Rohberg, W. R., Ingenieur b. Gebr. Sapašnikoff, Astrachan. [O.M.]
- Rohde, Dr. W., Eldena i. Pomm. [O.M.]
- Rohling, Ferd. jr., Wollbecker Str. 80, Münster i. Westf. [O.M.]
- Rohn, Dr. Wilh., Biebrich a. Rhein. [O.M.]
- Rohrbeck, Dr. Herm., Königgrätzerstr. 112, Berlin SW. [O.M.]
- Romburgh, Dr. P. van, Kaiserstr. 28, Leiden. [O.M.]
- Romeny, Dr. J., Singel, Dordrecht, Holland. [O.M.]
- Rooseboom, H. W. B., Lab. d. Univ., Leiden. [O.M.]
- Roques, Ad., stud. chem., Rheinstr. 38, Freiburg i. Br. [O.M.]
- Roscoe, Prof. Dr. H. E., F. R. S., Owens College, Manchester. [E.M.]
- Röschlau, Rich., Chem. Fabrik, Orenburg a. Ural. [O.M.]
- Rose, Prof. Dr. F., Züricherstrasse 31, Strassburg (Elsass). [O.M.]
- Rose, Dr. H., Adr.: Farbwerke Höchst a. M. [O.M.]
- Rosenfeld, Prof. Dr. Max, Teschen (Oesterr. Schlesien): [O.M.]
- Rosenthal, Dr. G., 6 Keppel Street, Russel Square, London WC. [O.M.]

- Rosenthal, Professor Dr. J., Erlangen. [O.M.]
 Roser, Dr. Ludw., Adr. C. G. Zimmer, Mannheim. [O.M.]
 Roser, Dr. Wilh., Marburg (Hessen-Nassau). [O.M.]
 Rosicki, Dr. J., chem. Works J. Levinstein & Co., Blackley, Manchester. [O.M.]
 Rospendowski, Ludomir, Chemiker a. d. K. K. priv. Neunkirchner Druckfabrik A.-Ges., Neunkirchen b. Wien. [O.M.]
 Rössler, H., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Rössler, Dr. William, Farbwerke Höchst a. M. [O.M.]
 Rost, Dr. Adalbert, Wilhelmshöher Allee 44, Cassel. [O.M.]
 Roster, Prof. Dr. Giorgio, 2 via Colonna, Firenze. [O.M.]
 Roth, C. F., Apotheker, Schlossgarten 12, Kiel. [A.M.]
 Rothamel, Fr., Schifferstr. 74, Frankfurt a. M. [A.M.]
 Rothe, E., Chemiker, bei Th. Peters, Chemnitz i. S. [O.M.]
 Rothe, Julius, Louisenplatz 1, Berlin NW. [O.M.]
 Royle, Thomas, The Cedars, West Ham Park, London E. [O.M.]
 Rücker, Dr. August, Nieder-Gemünden (Hessen). [O.M.]
 Rüdiger, Dr. A., Hofapotheker, Homburg v. d. Höhe. [O.M.]
 Rüdorff, Prof. Dr. F., Ritterstr. 87 II, Berlin S. [O.M.]
 Rue, Dr. Warren de la, F. R. S., 73 Portland Place, London EC. [E.M.]
 Rudolph, Dr. Christian, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 Rüggeberg, C. A., Fabrikbesitzer, Neheim a. Ruhr. [O.M.]
 Rügheimer, Dr. Leopold, Neues chem. Institut, Kiel. [O.M.]
 Ruhemann, Dr. S., Alexandrinenstr. 82^a, Berlin S. [O.M.]
 Rühlmann, Moritz, Stephansplan 9, Strassburg i. E. [O.M.]
 Rump, Ch., Chemiker, Hannover. [O.M.]
 Rumpf, Dr. G., Lersmerstr. 12, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Rundspaden, Dr. A., Hameln an der Weser. [O.M.]
 Runkel, Dr. Fr., Wallstr. 23, Höchst a. M. [O.M.]
 Ruoff, Dr. Georg, Schnurgasse 58, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Rupp, Wm., 961 3^d Avenue, New York. [O.M.]
 Russell, Prof. Dr. W. J., F. R. S., 34 Upper Hamilton Terrace, St. James Wood, London. [L.M.]
 Russo, Mosco, Gloriettegasse 39, Hitzing b. Wien. [O.M.]
 Rütgers, J., Fabrikbesitzer, Bendler-Str. 19 I, Berlin W. [O.M.]
 Saarbach, Dr. Ludwig, Cellerstr. 128, Hannover. [O.M.]
 Sabanejeff, Alex. von, Universitäts-Laboratorium, Moskau. [O.M.]
 Sachsse, Dr. Robert, Brüderstr. 4 III, Leipzig. [O.M.]
 Sachtleben, Dr. Rud., Raden b. Lalendorf, (Mecklenburg-Schwerin). [O.M.]
 Sadtler, Prof. S. P., University of Peuns., Philadelphia, Pa., U.S.A. [O.M.]
 Saligny, Prof. Dr. A. de, Münzwardein, Strada Scaunele 21, Bukarest. [O.M.]

- Salis, Dr. E. von, North Road, Richmond Terrace 6, Clayton near Manchester. [O.M.]
- Salis, Jakob von, Fabrica del Tunal, Durango (Mexico). [O.M.]
- Salkowski, Prof. Dr. E., Louisenplatz 2, Berlin NW. [O.M.]
- Salkowski, Dr. H., Prof. a. d. Academie, Münster i. W. [O.M.]
- Salomon, Dr. F., Privatdocent, Chem.-techn. Laborat. d. Polytechn., Braunschweig. [O.M.]
- Salter, Mortyn J., 2 Alexandra Villa, St. James Road, Edmonton, Middlesex. [L.M.]
- Salzmann, Dr. M., 20 Rohrbacherstr., Heidelberg. [O.M.]
- Sandow, Dr. Ernst, Besitzer der Hansa-Apotheke und vereideter Handels-Chemiker, Hamburg. [O.M.]
- Sanger, Charles R., Bayrische Vereinsbank, München. [A.M.]
- Santos e Silva, J. dos, Chem. Lab., Coimbra, Portugal. [O.M.]
- Sapper, Dr. Eugen, Univ.-Laborat., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Sarauw, Dr. Alfred, Adr. L. Durand & Huguenin, Basel. [O.M.]
- Sarauw, Dr. Eduard, Adr. L. Durand & Huguenin, Basel. [A.M.]
- Sarnow, Dr. C., Königl. Porzellan-Manufactur im Thiergarten bei Sigmundshof, Berlin NW. [O.M.]
- Sauer, A., Chemiker, Theerproducten-Fabrik, Niederau b. Dresden. [O.M.]
- Sauer, Dr. Ewald, Adr. Dittler & Co., Höchst a. M. [O.M.]
- Sauermann, J., cand. chem., Post Dachsbach, Gerhardshofen (Bayern). [A.M.]
- Saytzeff, Prof. Dr. Alex., Universität, Kasan. [O.M.]
- Saytzeff, Dr. Mich., Universität, Kasan. [O.M.]
- Schaal, Dr. Eug., Paulinenstr. 61 b. III, Stuttgart. [O.M.]
- Schaare, Dr. H., Trachenberg i. Schlesien. [O.M.]
- Schacherl, Dr. G., Ass. a. Chem. Institut, Graz, Steiermark. [O.M.]
- Schacht, Dr. C., Apotheker, Friedrichstr. 153 a, Berlin NW. [O.M.]
- Schack-Sommer, Dr. G., 323 Vauxhall Road, Liverpool. [O.M.]
- Schad, Dr. L., vor dem Schles. Thor, an der Treptower Brücke, Berlin SO. [O.M.]
- Schaer, Dr. Ed., Professor, Zürich. [O.M.]
- Schäfer, Dr. L., Adr. C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim. [O.M.]
- Schäfer, Dr. Max, Deutsch-Wartenberg b. Neusalz a. O. [O.M.]
- Schäfer, Dr. F. W., Arndtstr. 51, Leipzig. [O.M.]
- Schaffer, Dr. Frdr., Privatdocent a. med.-chem. Laboratorium, Bern, Inselstr. [O.M.]
- Schaeffer, Dr. L., Philippstr. 7/8, Berlin NW. [O.M.]
- Schaffner, M., Generaldirector, Aussig (Böhmen). [O.M.]
- Schall, Dr. Carl, 27. Rev., Ranftsches Gässchen 20, Leipzig. [O.M.]
- Schäppi, Dr. H., Adr.: Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]

- Scharffenberg, Dr. Aug., Amsee, Prov. Posen. [O.M.]
- Scharr, Herrn., stud. rer. nat., Phys.-chem. Institut d. Universität, Leipzig. [O.M.]
- Schauff, Fr., Apotheker, Barmen-Rittershausen. [O.M.]
- Schäuffelen, Dr. A., Langestr. 66, Baden-Baden. [O.M.]
- Schaumann, Wilh., Apotheker, Lichtenberg in Braunschweig. [O.M.]
- Scheele, Dr. E., Adr.: Ohlendorff & Co., Emmerich b. Düsseldorf. [O.M.]
- Scheffer, Dr. J. D. R., Lehrer der höheren Bürgerschule, Veendam (Groningen), Niederlande. [O.M.]
- Scheibler, Prof. Dr. C., Alexandrinenstr. 24, Berlin SW. [O.M.]
- Scheidel, Dr. Aug., Adr.: Prof. Dr. W. Körner, Mailand. [O.M.]
- Scheitlin, Aug., Aniline Colour Works, Read Holliday and Sons, Huddersfield (England). [O.M.]
- Schellbach, Dr. Paul, Schillstr. 9, Berlin W. [O.M.]
- Schellbach, Prof. Dr. H., Oberlehrer am Friedr.-Gymnas., Albrechtstrasse 21, Berlin NW. [O.M.]
- Schenkel, Dr. Jul., Dir. d. chem. Fabrik Eisenbüttel, Braunschweig. [O.M.]
- Schering, E., Commerzienrath, Berlinerstr. 26, Charlottenburg. [O.M.]
- Schertel, Dr. A., Freiberg, Sachsen. [O.M.]
- Schickendanz, Prof. Friedr., Minas Pilliade, Republic Argentina. [L.M.]
- Schiel, Dr. J., Baden-Baden. [O.M.]
- Schiff, Prof. Dr. Hugo, Via Gino Capponi 3, Florenz. [L.M.]
- Schiff, Prof. Dr. Rob., Lab. chimico dell' Università, Modena. [O.M.]
- Schiffer, Dr. Jul., Köthenerstr. 6, Berlin W. [O.M.]
- Schiller, Dr. Rud., Versuchs-Station Dahme bei Jüterbogk. [O.M.]
- Schillinger, Dr. A., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Schlegel, Hans, Chem. Lab. d. techn. Hochschule, München. [O.M.]
- Schleisner, Axel, Ryesgade 129, Kopenhagen. [O.M.]
- Schlieper, Ad., Fabrikbesitzer, Elberfeld. [O.M.]
- Schlieper, G., jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld. [O.M.]
- Schlieper, Oscar, Hofaue 15, Elberfeld. [O.M.]
- Schlösser, C. Anton, Elberfeld. [O.M.]
- Schlumberger, Albert, Hermes, Oise (France). [O.M.]
- Schmalzigang, Herm., Rue de Candolle 11 II, Genf. [O.M.]
- Schmelzkopf, Dr. med., Stabs-Arzt, 4. Rhein. Infant.-Reg. No. 30, Saarlouis. [O.M.]
- Schmerber, Oskar, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [O.M.]
- Schmid, Heinr., Maison Rondeaux, Le Houlme près Rouen (France). [O.M.]
- Schmidt, Prof. Dr. Carl, Chem. Labor. d. Universität, Dorpat. [O.M.]

- Schmidt, Carl, cand. chem., Lab. d. Akad. d. Wissensch., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Schmidt, Prof. Dr. E., Gr. Märkerstr. 13^a, Halle a. S. [O.M.]
- Schmidt, Ed., Apotheker, Verneux-Montreux, Schweiz. [O.M.]
- Schmidt, Edmund, Borsigstr. 25 III, Berlin N. [A.M.]
- Schmidt, Dr. Emil Balthasar, Physiol.-Chem. Laboratory, 68 Earls Court Road, Kensington, London W. [O.M.]
- Schmidt, Dr. Gust., Adr.: Sign. F. Keller-Bocca Fiumare, Castellamare da Stabia, Italia. [O.M.]
- Schmidt, Dr. G. A., Adr.: V. J. Ragosine & Co., Constantino p. Jaroslaw (Russland). [O.M.]
- Schmidt, Dr. H., Hauptstr. 31, Höchst a. M. [O.M.]
- Schmidt, Dr. O., Professor a. d. Thierarzneischule, Stuttgart. [O.M.]
- Schmitt, Dr. R., Professor, Polytechnicum, Dresden. [O.M.]
- Schmitz, Dr. A., Alleestr. 61, Barmen, Unterbarmen. [O.M.]
- Schmöger, Dr. M., Director d. milchwirthschaftl. Instituts in Proskau bei Oppeln. [O.M.]
- Schnapp, Dr. Heinr., Calcar, Rheinprovinz. [O.M.]
- Schneider, Prof. Dr. E. R., Dorotheenstr. 51, Berlin NW. [O.M.]
- Schneider, E. v., Karlsplatz 14, Freiburg i. B. [A.M.]
- Schneider, Dr. W. von, Hofrath, Maksimilianowskaja-Str., Haus Merz, St. Petersburg. [O.M.]
- Schnell, Anton, cand. chem., Alexanderstr. 34, Berlin C. [O.M.]
- Schnell, Dr. A., Burgdorf, Schweiz. [O.M.]
- Schnitzlein, Otto, cand. chem., Physiologisches Institut, Erlangen. [O.M.]
- Schnitzler, Otto, Chemiker, Adr. Vorster & Co., Grüneberg. [O.M.]
- Schobig, Dr. Eug., Maxthorgraben 47, Nürnberg. [O.M.]
- Schoch, Rudolf, Thalstr. 25, Hollingen b. Zürich. [O.M.]
- Schöffel, Prof. Dr. R., k. k. Bergakademie, Leoben. [O.M.]
- Schöller, Caesar, Adr.: Rud. Schöller, Zürich. [L.M.]
- Schöller, Carl, Düren, Rheinprov. [O.M.]
- Schöller, F., Fabrikbesitzer, Opladen. [O.M.]
- Schöller, Dr. Rich., Adr.: Liebig's Extract of Meat Co. Ltd., Fray Bentos b. Montevideo, Uruguay, Süd-Amerika. [O.M.]
- Schöllhammer, Paul, Chem., Adr. Scheurer, Rott & Co., Thann i. E. [A.M.]
- Schöllkopf, Aimé, Chemiker, Thann i. Elsass. [O.M.]
- Schöllkopf, J. F. jr., Franklinstreet 486, Buffalo, N. Y., U. S. A. [O.M.]
- Schöne, Dr. Emil, Professor d. Chemie an der landw. Akademie, Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau. [O.M.]
- Schorm, Dr. J., Fabrikbesitzer, Hundthurmstr. 113, Wien. [O.M.]
- Schotten, Dr. Carl, Dorotheenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]
- Schrader, Ludwig, Chem. Institut, Kiel. [A.M.]

- Schramm, Carl, Zürichbergstr. 14, Fluntern-Zürich. [A.M.]
- Schraube, Dr. C., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Schrauf, Prof. Dr. A., Bäckerstr. 28, Wien I. [O.M.]
- Schreder, Dr. J., Comédiengasse 1, Wien II. [O.M.]
- Schreiber, Dr. Gerh., Lehrer der Chemie an der öffentl. Handelslehranstalt, Chemnitz i. S. [O.M.]
- Schreiber, W., Adlershof b. Berlin. [A.M.]
- Schreiner, Dr. Lud., Schellingstr. 5 III, Stuttgart. [O.M.]
- Schreiner, Dr. Ph., Triesdorf bei Ansbach. [O.M.]
- Schreurs, Dr. H. J. H., Roermond. [O.M.]
- Schröder, Dr. H., Director, Belfortstr. 17, Carlsruhe i. B. [O.M.]
- Schrohe, Dr. A., c. o. The Millecreeck Distilling Co., Cincinnati, Ohio. [O.M.]
- Schröter, Leon, cand. chem., Sangerhausen, Prov. Sachsen. [O.M.]
- Schrötter, Dr. Hugo, Assistent a. chem. Lab., Poppelsdorf b. Bonn. [O.M.]
- Schuchardt, Dr. Th., Fabrikbesitzer, Görlitz. [O.M.]
- Schulerud, Ludw., Chem. Universitäts-Laboratorium, Christiania. [O.M.]
- Schüler, Dr. Edmund, Sternstr. 11, Elberfeld. [O.M.]
- Schüler, Georg, Waldemarstr. 59, Berlin SO. [O.M.]
- Schüller, Alb., Chemiker, Anilinfarben-Fabrik, Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]
- Schulte, Dr. C., Diez a. Lahn bei Coblenz. [O.M.]
- Schulte, Dr. E., in Firma Dr. L. C. Marquardt, Bonn. [O.M.]
- Schultz, Ernst, Chem. Institut d. Universität, Strassburg i. E. [A.M.]
- Schultz, Dr. G., Bärwaldstr. 7, Berlin S. [O.M.]
- Schultz, Dr. Rich., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Schultze, Prof. Dr. Hugo, Director d. landwirthsch. Versuchs-Station, Braunschweig. [O.M.]
- Schultze, Dr. R., Hebelstr. 16, Freiburg i. B. [A.M.]
- Schultze, Dr. W., Brauhaus zu Liesing b. Wien. [O.M.]
- Schulz, Dr. Hugo, Magdeburg. [O.M.]
- Schulz, H., cand. chem., Marburg i. H. [O.M.]
- Schulz, Dr. Hugo, Privatdocent, Baumschulallee 6, Bonn. [O.M.]
- Schulz, Dr. Jul., Lindenastr. 9, Dresden-Altstadt. [O.M.]
- Schulz, Dr. Osc., An d. Apostelkirche 3, Berlin W. [O.M.]
- Schulz, Dr. Rudolf, Adr.: Anilinfarbenfabrik v. A. Leonhardt, Mühlheim a. Main b. Hanau. [O.M.]
- Schulze, Dr. B., Assistent a. landw. Institut, Matthias-Platz 5, Breslau. [A.M.]
- Schulze, Dr. Ernst, Professor am Polytechnicum, Zürich. [O.M.]
- Schulze, Dr. E., Chem. Fabrik Lindenhof, Mannheim. [O.M.]

- Schulze, Dr. Hans, Docent an der Kgl. Sächs. Bergakademie, Freiberg i. S. [O.M.]
- Schulze, Hans, Betriebschem. in J. Brünner's Fabrik, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Schulze, Julius, Apotheker, Lindenastr. 9, Dresden-Altst. [A.M.]
- Schulze, Ludw., Chemiker, Breiteweg 37, Magdeburg-Sudenburg. [O.M.]
- Schumann, Dr. Otto, Kohlenstr. 8, Breslau. [O.M.]
- Schumann, Peter, Atlanta, Georgia, U. S. A. [A.M.]
- Schuncke, Dr. Julius, Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Schunck, Dr. E., Kersall near Manchester. [O.M.]
- Schunck, H., Dachauerstr. 49, München. [A.M.]
- Schwab, L. C., Assistent a. chem. Laborat. des Athenaeum illustre, Groeneburgwal 44, Amsterdam. [O.M.]
- Schwalbe, Prof. Dr. B., Director, Georgenstr. 30/31, Berlin NW. [O.M.]
- Schwanert, Professor Dr. H., Greifswald. [O.M.]
- Schwanneke, Dr. E., Köpnickerstr. 194, Berlin SO. [O.M.]
- Schwarz, Dr. H., Prof. a. d. techn. Hochschule, Graz, Neuthorgasse 48. [O.M.]
- Schwarzenbach, Dr. Val., Professor a. d. Universität, Bern. [O.M.]
- Schwarzer, M., Adr. Gutsbesitzer Gericke, Carow b. Franz. Buchholz. [A.M.]
- Schwebel, Dr. Paul, Lützower Ufer 18, Berlin W. [O.M.]
- Schwedes, Carl, Chemiker a. d. Stärkefabrik Union, Hann. Münden. [O.M.]
- Seriba, Carl, Apotheker, Adr.: E. Merck, Darmstadt. [O.M.]
- Seelig, E., Barerstr. 2 III, München. [O.M.]
- Seidel, G., Nürnbergerstr. 2 II, Leipzig. [O.M.]
- Seidel, Max, Fabrik-Director, Alzaierstr. 18, Worms a. Rh. [O.M.]
- Seidler, Dr. P., Adr.: Kunheim & Co., Bergmannstr. 29. 30, Berlin SW. [O.M.]
- Seippel, Dr. C., Alleestr. 70, Barmen. [O.M.]
- Sell, Dr. E., Geh. Reg.-Rath, Prof. a. d. Universität, Karlstr. 14, Berlin NW. [O.M.]
- Sella, Quintino, Präsident d. Accademia dei Lincei in Rom. [E.M.]
- Seltzer, Carl, Chemiker, Adr. L. Durand & Huguenin, Basel. [A.M.]
- Semper, Dr. Aug., Anlage 31, Heidelberg. [O.M.]
- Senff, Oswald, Apotheker, Calbe a. d. Milde (Altmark). [O.M.]
- Senff, Dr. P., Chem. Inst., Marburg i. H., [O.M.]
- Senfter, Dr. Rich., Oppenheim a. Rhein. [O.M.]
- Senhofer, Professor Dr. C., Innsbruck. [O.M.]
- Serikow, Th. Wlad., Gr. Ordynkastrasse, Moskau. [O.M.]

- Serravallo, Dr. Vittorio, Magister der Pharmacie, Trieste. [O.M.]
 Serzedello, Carlos, Traverso do Cotorello No. 37, Lissabon. [O.M.]
 Sesemann, Fräul. Lydia, Dr. ph., Turnerstr. 12, Leipzig. [O.M.]
 Seubert, Dr. Carl, Priv.-Doc., Chem. Univ.-Lab., Tübingen. [O.M.]
 Seybel, Paul, Liesing bei Wien. [O.M.]
 Seyberth, Dr. Herm., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 Seyffert, Herm., Carlstr. 8, Halle a. S. [O.M.]
 Shadwell, John E., Meadowbank, Melksham, Wilts, England. [O.M.]
 Sharpe, Granville H., College of Chemistry, Liverpool. [A.M.]
 Shenstone, Will. Ashwell, Clifton College, Bristol (England). [O.M.]
 Siats, Dr. Heinrich, Bergsteinweg No. 59^c, Hildesheim. [O.M.]
 Sicherer, Dr. J. C. L., Boulevard 31, Arnheim. [O.M.]
 Sieber, Dr. B., Attisholz b. Solothurn, Schweiz. [O.M.]
 Sieg, Paul, Schöneberger Ufer 48, Berlin W. [O.M.]
 Siegert, Dr. O., Pension Sutterlin, Genf. [O.M.]
 Siegle, G., Geh. Commerzienrath, Stuttgart. [O.M.]
 Siegwart, Ed., Chemiker, Schweizerhalle bei Basel. [O.M.]
 Siemens, Dr. Werner, Geh. Reg.-Rath, Markgrafenstr. 94, Berlin SW.
 [O.M.]
 Siemienski, Dr. J. von, Ulica Miodowa, Cassius'sche Buchhandlung,
 Warschau. [O.M.]
 Siepermann, Dr. Otto, Südstr. 33, Elberfeld. [O.M.]
 Siepermann, Dr. W., Königstr. 116, Elberfeld. [O.M.]
 Siermann, Dr. E., Pommerensdorf bei Stettin. [L.M.]
 Sigel, Dr. Otto, Apotheker, Charlottenstr. 19, Stuttgart. [O.M.]
 Silber, Dr. Paul, Ist. chim. della R. Università, Via Panisperna, Roma.
 [O.M.]
 Silva, R. D., Chef d. Laborat. d'analyse chim. de l'Ecole centrale,
 1 Rue des Contures, St. Gervais, Paris. [O.M.]
 Simon, Dr. E., Langenweddingen b. Magdeburg. [O.M.]
 Simon, S. E., Rempartstr. 4, Freiburg i. B. [O.M.]
 Simpson, W. S., 37 Cawley Road, South Hackney, London E. [O.M.]
 Sintenis, Dr. F., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
 Sipőcz, Dr. Ludwig, Stadtchemiker, Sprudelsalzwerk, Carlsbad i. B.
 [O.M.]
 Skalweit, Dr. J., Andreasstr. 5, Hannover. [O.M.]
 Skraup, Dr. Zdenko, Handelsakademie, Wien I. [O.M.]
 Slaughen, H., Assist. a. analyt. Laborat., 13 Rue de l'Université,
 Lüttich. [O.M.]
 Slawik, Aug., Director, Brüx (Böhmen). [O.M.]
 Slaytor, C. H., Regent Square, Doncaster, England. [O.M.]
 Slocum, F. L., Broglieplatz 3, Strassburg i. E. [A.M.]
 Smith, Bernh. E., Aucklands, Wandsworth Common, London SW.
 [A.M.]

- Smith, Dr. Edgar F., Chem. Labor. of Muhlenberg College, Allentown, Pa., U. S. A. [O.M.]
- Smith, Dr. R. Angus, F. R. S., Manchester. [O.M.]
- Smith, Watson, Owens College, Manchester (England). [O.M.]
- Smith, Dr. W. French, 235 Washington Street, Boston, Mass. [O.M.]
- Smyth, Dr. Geo. A., U. S. Geolog. Survey, Newport, R. J., U. S. A. [O.M.]
- Snoeck, Gustav, Charneux (Belgien). [O.M.]
- Snyders, Dr. A. J. C., Lehrer an der Realschule zu Zutphen (Holland). [O.M.]
- Sobieranski, Wacław v., Plöckstr. 26, Heidelberg. [A.M.]
- Söldner, Friedr., Gertrudenstr. 27, Bremen. [A.M.]
- Söllscher, Carl F. G., Pestalozzistr. 6, Fluntern-Zürich. [A.M.]
- Sommaruga, Prof. Dr. E. Frhr. von, Wasagasse 9, Wien IX. [O.M.]
- Sonne, Dr. Wilh., Adr. Goldenberg, Geromont & Co., Winkel a. Rh. [O.M.]
- Southworth, M. S., Prof. of Chemistry, West Springfield, Mass., U. S. A. [O.M.]
- Spalteholz, Walter, U. d. Linden 12, Berlin W. [A.M.]
- Specht, C., Fabrikant, Langegasse 31, Prag. [O.M.]
- Spica, Prof. Peter, Lab. chim. dell' Univ. di Padova. [O.M.]
- Spiegel, Dr. Ad., Höchst a. Main. [O.M.]
- Spiegelberg, Dr. Ludw., Chemiker, Schönebeck b. Magdeburg. [O.M.]
- Spiess, Ernst, Professor der Chemie am Realgymnasium, Nürnberg. [O.M.]
- Spiller, John, 2 St. Marys Road, Canonbury, London N. [O.M.]
- Spiller, Will., Atlas Chem. Works, Hackney Wick, London E. [O.M.]
- Spindler, Dr. H., Director della distilleria di petrolio b. San Giovanni Incarico (Caserta). [O.M.]
- Spitzer, Dr. F. V., Maximilianplatz 14, Wien IX. [O.M.]
- Spring, Walter, 32 Rue Beckmann, Lüttich. [O.M.]
- Springer, Dr. Alfred, P. O. Box 573, Cincinnati, Ohio, U. S. A. [O.M.]
- Spruck, Dr. L., Louisenstr. 6, Görlitz. [O.M.]
- Squire, Peter Wyatt, 413 Oxford Street, London W. [A.M.]
- Squire, Dr. W. S., 37 Acacia Road, Regents Park, London NW. [O.M.]
- Staats, Dr. Georg, Sternstr. 8g, Breslau. [O.M.]
- Stackmann, Dr. W., Lehrte. [O.M.]
- Stüdel, Prof. Dr. W., Heinrichstr. 50, Darmstadt. [O.M.]
- Stahl, Dr. Carl F., c. o. National Fertilizer Co., Nashville, Tenn., U. S. A. [O.M.]
- Stahlschmidt, Prof. Dr. C., Polytechnicum, Aachen. [O.M.]

- Stallard, George, 40 St. Paul's Churchyard, London EC. [O.M.]
 Stas, Prof. Dr. J. S., Universität, Brüssel. [E.M.]
 Staub, Adolf, Univers.-Labor., Genf. [O.M.]
 Stebbins, James H. jr., 117 Pearlstreet, New-York. [O.M.]
 Steenhuis, Dr. W. J., Hoorn, Nord-Holland. [O.M.]
 Steffens, H., Chemiker, Zuckerfabrik Cuny & Co., Bernburg a. S. [O.M.]
 Steimmig, G., Director d. Zuckerfabrik, Eilsleben b. Magdeburg. [O.M.]
 Stein, C. W., Apotheker, St. Gallen. [O.M.]
 Stein, Dr. Gottl., Kattunfabrik, Hilden. [O.M.]
 Stein, Siegfried, Kaufmann, Clemensstr. 4, Bonn. [O.M.]
 Steinauer, Dr. E., Priv.-Doc., Alexanderstr. 49, Berlin C. [O.M.]
 Steiner, Dr. A., Chem. Laboratorium, Leutschau, Ob.-Ungarn. [O.M.]
 Steiner, Dr. A., Gumpendorferstr. 3 I, Wien VI. [O.M.]
 Steinheil, Alb., Zawiercie, Russ. Polen. [O.M.]
 Steinkauler, Th., Kaiserslautern. [O.M.]
 Stellwaag, August, Landw. Versuchsstation, Louisenstr. 46, München. [O.M.]
 Stephan, O., Fabrikbesitzer, Schlesischestr. 31, Berlin SO. [O.M.]
 Stephan, J. Victor, Chemiker in d. Gräfl. Herberstein'schen Zuckerfabrik, Libochowitz (Böhmen). [O.M.]
 Stern, D., 99 West, 8. Street, Cincinnati, Ohio, U. S. A. [O.M.]
 Sternberg, A., Univers.-Laboratorium, Freiburg i. B. [A.M.]
 Steudel, Dr. Victor, Chem. Haupt-Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
 Stendemann, Hugo, Elsasserstr. 77, Berlin N. [A.M.]
 Stevens, Edward K., Box 79, Newport, Rh. J., U. S. A. [A.M.]
 Sthamer, Dr. B., Fabrikbesitzer, Ferdinandstr. 73, Harburg. [O.M.]
 Stillman, John M., Boston Sugar Refinery, East Boston, Mass., U. S. A. [O.M.]
 Stirner, G., Carlstr. 52 IV, München. [O.M.]
 Stockmeier, Hans, Heugasse 2 II., Nürnberg. [O.M.]
 Stoddard, Prof. J. T., Northampton, Mass., U. S. A. [O.M.]
 Stohmann, Professor Dr. Fr., Universität, Leipzig. [O.M.]
 Stokes, Henry N., Johns Hopkins University, Baltimore, U. S. A. [O.M.]
 Stölzel, Professor Dr. C., Polytechnicum, München. [O.M.]
 Storch, Ludwig, Assist. am chem. Labor. d. Deutsch. techn. Hochschule, Prag. [A.M.]
 Storck, F., Chemiker, Cattun-Manufactur, Prag-Smichow. [O.M.]
 Strauss, Dr. Jul., Lehrer an der Handelsschule, Nürnberg. [O.M.]
 Streng, Dr. Ferd., Alte Jacobstr. 132, Berlin SW. [A.M.]
 Stricker, Dr. G., Treppenstr., Iserlohn. [O.M.]

- Strokirk, C. G., Ingenieur, Westerås, Schweden. [O.M.]
 Stromeyer, Dr. A., Chemische Fabrik, Nienburg a. d. W. [O.M.]
 Stroof, J., Technischer Director der chem. Fabrik, Griesheim bei Frankfurt a. M. [O.M.]
 Struve, Professor Dr. H. von, Staatsrath, Tiflis. [O.M.]
 Stscherbakoff, Alex., Univers.-Laborat., Moskau. [O.M.]
 Stuart, Prof. A. P. S., Lincoln, Nebraska, U. S. A. [O.M.]
 Stüber, Dr. O., Königstr. 14, Stuttgart. [O.M.]
 Studer, A., Blackley chemical works, Blackley n. Manchester. [O.M.]
 Stürcke, H., Zürichbergstr. 3, Zürich. [O.M.]
 Stüsser, Dr. Th., Apotheker, Oranienburg b. Berlin. [O.M.]
 Stüsser, Dr. L., Zuckerfabrik Elsdorf b. Düren (Rheinpr.). [O.M.]
 Stutzer, Dr. A., Landw. Versuchs-Station, Bonn. [O.M.]
 Suchsland, Rud., Swansea, 1. Constitutions Hill (England). [O.M.]
 Suckert, Dr. J., 155 Bankstreet, New-York. [O.M.]
 Suida, Dr. Wilh., Marchettigasse 3, Färberei-Laboratorium, Wien IV. [O.M.]
 Sundt, Henrik, Adr.: C. Sundt, Bergen (Norwegen). [O.M.]
 Sutter, L., Rector der königl. Realschule, Landau (Pfalz). [O.M.]
 Svoboda, Alois, Chemiker, Zuckerfabrik Rakowitz (Böhmen). [O.M.]
 Swarts, Professor Dr. Th., Universität, Genf. [O.M.]
 Szymansky, Dr., Mariahilf-Str. 1 III, München. [O.M.]
 Tafel, Julius, Akademiestr. 23 I, München. [A.M.]
 Takamatsu, T., University, Tokio, Japan. [A.M.]
 Tappeiner, Prof. Dr. H., Göthestr. 48, München. [O.M.]
 Tassinari, Prof. Dr. Gabriele, Messina, Istituto tecnico. [O.M.]
 Tate, Dr. G., College of chemistry, Dukestreet, Liverpool. [O.M.]
 Tauber, Dr. E., Privatdocent, Plattenstr. 4, Zürich-Hottingen. [O.M.]
 Tawildarow, Prof. Dr. Nicol., Chem. Lab. d. technol. Inst., St. Petersburg. [O.M.]
 Taylor, Prof. Dr. Arthur J., Case School of Applied Science, Cleveland, Ohio, U. S. A. [O.M.]
 Tcherniac, Dr. J., 2 Rue du Landy, St. Denis, Seine. [L.M.]
 Tedeschi, Dr. Vittorio, Via Spiridione 7, Triest. [O.M.]
 Telle, Georg, Apotheker, Leipzig. [O.M.]
 Terrisse, H. A., Augustinergasse 1, Würzburg. [O.M.]
 Terne, Dr. Bruno, 20 South Delaware Avenue, Philadelphia, Pa., U. S. A. [O.M.]
 Than, Prof. Dr. C. v., Museumring 4, Budapest. [L.M.]
 Thate, Alex., Chem. Assist. a. bot. Inst. d. Univers., Leipzig. [O.M.]
 Theodor, Dr. Richard, Neue Dammgasse 21, Königsberg i. Pr. [O.M.]
 Theurer, C. A., Fabricca lombarda di prodotti chimici, Mailand. [A.M.]

- Thiel, Prof. Dr. C. E., 44 Heinrichsstr., Darmstadt. [O.M.]
 Thompson, C. M., Redlands, Bridgwater, England. [O.M.]
 Thoms, Prof. G., Versuchsstation, Riga. [O.M.]
 Thomsen, Alonzo L., P. O. Box 477, Baltimore, Md., U. S. A. [O.M.]
 Thomsen, John J., c. o. Thomsen & Muth, 14 & 16 German Street,
 Baltimore, Maryland U. S. A. [O.M.]
 Thomson, George C., Glasgow, 77 Hill Street, Garnet Hill. [O.M.]
 Thomson, John S., 8 So. Graystr., Newington, Edinburgh. [O.M.]
 Thorne, Dr. Leon. Temple, 52 Fortess Road, London NW. [O.M.]
 Thörner, Dr. Wilh., Moltkestr. 10, Osnabrück. [O.M.]
 Thorp, Will., 39 Sondringham Road, Kingsland, London E. [L.M.]
 Thümmel, Dr. Martin, Elberfeld. [O.M.]
 Tiegs, P., Apotheker, Regenwalde (Pommern). [O.M.]
 Tiemann, Prof. Dr. Ferd., Universitäts-Laborat., Georgenstr. 34/36,
 Berlin NW. [O.M.]
 Tiesenholt, W., Assist. a. Techn. Inst., St. Petersburg. [O.M.]
 Tilden, Prof. W. A., 36 Frederick Road, Edgbaston, Birmingham,
 England. [L.M.]
 Tillmanns, Dr. H., Fabrikbesitzer, Ostallée, Crefeld. [O.M.]
 Tjaden Moddermann, Dr. R. S., Prof. a. d. Univ., Groningen. [O.M.]
 Tobias, Dr. G., Waterloo-Ufer 12, Berlin SW. [O.M.]
 Tobien, Wilh., Wasili Ostrow, 7. Linie No. 18, St. Petersburg. [O.M.]
 Tocigl, Johann, Apotheker, Spalata (Dalmatien). [O.M.]
 Toepelmann, O. L., Ass. a. d. landw. Versuchsstation, Marburg i. H.
 [O.M.]
 Tollens, Prof. Dr. B., Director d. Agricult.-chem. Laboratoriums der
 Univers., Göttingen. [O.M.]
 Tompkins, Harry K., 173 Ellesmere Road, Sheffield, England. [O.M.]
 Toms, F. Woodland, Camden Road, Bubly Place 7, London NW.
 [O.M.]
 Tönnies, Dr. Paul, École de chimie, Genf. [O.M.]
 Topp, Dr. Herm., Adr. H. u. E. Albert, Biebrich a. Rh. [O.M.]
 Tosse, F., Albertstr. 28, Freiburg i. B. [A.M.]
 Traube, Dr. Js., Hildesheim. [A.M.]
 Traube, Dr. Moritz, Tauentzinstr. 22, Breslau. [O.M.]
 Traun, Dr. H., Meyerstrasse, Hamburg. [O.M.]
 Treadwell, Dr. F. P., Polytechnicum, Zürich. [O.M.]
 Treumann, Magister Carl, Adr.: Russ. pharm. Handelsgesellschaft,
 St. Petersburg. [O.M.]
 Treupel, Dr. W., Director, Kronstadt, Siebenbürgen. [O.M.]
 Trinius, P., Züricherstr. 1, Strassburg i. E. [O.M.]
 Trommsdorff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Erfurt. [O.M.]
 Trümpler, E., Chemiker, Zuckerfabrik Zleb bei Caslau (Böhmen).
 [O.M.]

- Trutschler, Ferd., Illingen b. Saarbrücken. [O.M.]
- Trzcinski, Wawrzyniec, Med.-Chem. Lab. d. Univ., Bern, Schweiz.
[O.M.]
- Tschelzoff, Prof. Iwan, Minerschule für Officiere, Kronstadt. [A.M.]
- Tschermak, Prof. Dr. G., Hofrath, Mineralog. Inst. d. Univ., Wien.
[O.M.]
- Tust, Ed., Fabrikbesitzer, Brillerstr. 44, Elberfeld. [A.M.]
- Tykociner, Dr. Heinr., Hebelstr. 25, Freiburg i. Br. [O.M.]
- Typke, Paul Geo. W., Neue Jakobstr. 4, Berlin S. [O.M.]
- Uhlemann, Dr. E., Chemiker, Stockum bei Düsseldorf-Derendorf.
[O.M.]
- Ulbricht, Prof. Dr. R., Landwirthsch. Lehranstalt, Ungar, Altenburg.
[O.M.]
- Ulich, Alexander, Samsoniewski Prospect 40, Qu. 2, St. Petersburg.
[O.M.]
- Ullik, Prof. Dr. Franz, Liebwerd bei Tetschen (Böhmen). [O.M.]
- Unzeitig, Dr. Joh., Thun, Schweiz. [O.M.]
- Upmann, Dr. J., Rosenstr. 48, Düsseldorf. [O.M.]
- Uppenkamp, Dr. Jul., Nienborg, Reg.-Bez. Münster. [O.M.]
- Urech, Dr. F., Kepplerstr. 11, Stuttgart. [O.M.]
- Urich, Dr. A., c. o. Urich & Son, Trinidad (Brit. West-India), Via
Southampton. [O.M.]
- Valente, Prof. Dr. L., R. Università, Sassari (Sardegna). [O.M.]
- Valentin, Basil Wm., 126 Lancaster Road, Notting Hill, London W.
[O.M.]
- Valentiner, Dr. Frdr., Unterdörnerstr. 16^a, Barmen. [O.M.]
- Vehrighs, Dr. Hugo, Teuchern, Reg.-Bez. Merseburg. [O.M.]
- Venable, Prof. Dr. F. P., Chappel Hill, University of North Carolina,
U. S. A. [O.M.]
- Venzaghi, Pietro, 3. Reggimento Artigliera 10B, Bologna. [O.M.]
- Vicari, Ed., Chemiker, Lugano (Schweiz). [O.M.]
- Viefhaus, A., Techniker, Adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld. [O.M.]
- Viereck, G., Chemiker, Adr.: Hofmann & Schötensack, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Vierthaler, Aug., Professor an der Akademie f. Handel u. Nautik,
Triest. [O.M.]
- Vignon, Dr. Léo, 22 Rue du Bourbonnais, Lyon. [A.M.]
- Villavecchia, Vittorio, Ing. chim., Deutscher Hof, München, Reg.-Bez.
Merseburg. [O.M.]
- Virchow, Dr. C., Kesselstr. 25, Berlin N. [O.M.]
- Vischer, S., Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
[O.M.]
- Voeller, Dr. Fr., Louisestr. 14 III, Görlitz. [O.M.]
- Voeltzkow, Dr. M., Ritterstr. 15, Stassfurt. [O.M.]

- Voerke, Rudolph, Fabrikbesitzer, Werther bei Bielefeld. [O.M.]
 Vogel, Professor Dr. A., Jägerstr. 7, München. [O.M.]
 Vogel, Dr. H., Professor a. d. Techn. Hochschule, Steglitzerstr. 21, Berlin W. [O.M.]
 Vogt, G., Chimist, Sèvres (Seine et Oise) France. [O.M.]
 Voigt, O., Chemiker, Farbenfabrik, Neuwerk bei Oelze. [O.M.]
 Voigt, Rich., Physical.-chem. Inst. d. Univers., Leipzig. [O.M.]
 Volit, Prof. Dr. C. v., Universität, München. [O.M.]
 Voit, Dr. Erwin, Assist. a. physiol. Institut, München. [A.M.]
 Volhard, Prof. Dr. J., Universität, Halle a. S. [O.M.]
 Völker, Prof. Dr. A., F. R. S., 39 Argyle Road, Kensington, London. [L.M.]
 Völker, Dr. O., Staatslaboratorium d. Ministeriums, Belgrad, Serbien. [O.M.]
 Vollmar, Dr. Gust., Philosophengang 1, Kiel. [O.M.]
 Vollrath, F., Assist. a. d. landw. Akademie, Hohenheim, Württemberg. [O.M.]
 Volney, Dr. L. W., Mott Avenue, New York. [A.M.]
 Vorbach, Emil, Hüttenmeister der Adalberthütte, Kladno, Böhmen. [O.M.]
 Vormbaum, F., Hauptstr. 82, Königswinter. [O.M.]
 Voss, Dr. Ad. de, Chemiker, Gerberstr. 11, Altona. [O.M.]
 Voswinkel, Dr. Hugo, Kurfürstenstr. 153, Berlin W. [O.M.]
 Waage, Alfred, Sternwartestr. 39, Wien IX. [O.M.]
 Waas, Eugen, cand. chem., Friesack i. d. Mark. [O.M.]
 Wachendorff, Dr. Carl, Biebrich a. R. [O.M.]
 Wachs, Friedr., Adr.: L. Fadum, Mühlstr. 18, Darmstadt. [O.M.]
 Wachter, Vincenz, cand. chem., Würzburg. [A.M.]
 Wacker, Georg, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [O.M.]
 Wagner, Dr. Frdr., Ass. a. d. techn. Hochschule, Dachauerstr. 10 III 1. München. [O.M.]
 Wagner, Dr. Henry, Juliußpital, Würzburg. [O.M.]
 Wagner, Julius, Flossplatz 14 I, Leipzig. [O.M.]
 Wagner, Dr. Paul, Heinrichstr. 27, Cöthen. [O.M.]
 Wagner, Reinh., cand. phil., Dresdner Str. 20 I, Leipzig. [O.M.]
 Wagner, Dr. Rich., Einumerstr. 5, Hildesheim. [O.M.]
 Wahl, Dr. Rob., care of Wahl Bro's, 49 Franklin Str., Chicago, Ill., U. S. A. [O.M.]
 Walder, Dr. Hans, Hotel Bremen, Gesenkirchen (Westph.). [A.M.]
 Waldstein, Dr. M. E., Broadway 545, New-York. [O.M.]
 Waldthausen, W. Adolf, Villa Sonnenburg, Wesseling bei Cöln. [O.M.]
 Walker, J. Friedr., Sidney College, Cambridge, England. [L.M.]
 Wallach, Prof. Dr. Otto, Univ.-Laborat., Bonn. [O.M.]

- Waller, Prof. Dr. Elwyn, Corner 4th Avenue, 49 Street, New York, U. S. A. [O.M.]
- Waller, F. G., Chem. Labor. d. polytechn. Schule in Delft. [O.M.]
- Wallin, Karl, Assist. a. Univers.-Laborat., Lund (Schweden). [O.M.]
- Walter, Johann, Chemiker, Adr. J. R. Geigy, Basel. [O.M.]
- Walz, Gustav, Ludwigstrasse, Hof (Bayern). [A.M.]
- Wanstrat, Dr. R., Ingenieur der Maatschappij voor Chemische Industrie, Achterweg 14, Amsterdam. [O.M.]
- Warder, Prof. R. B., University of Cincinnati, Ohio, U. S. A. [O.M.]
- Warnecke, Dr. Georg, Apotheker, Schleswig. [O.M.]
- Warth, Constantin, Kuppenheim b. Rastadt (Baden). [A.M.]
- Wartha, Professor Dr. Vinc., Budapest. [O.M.]
- Wassermann, Dr. Max, 17 Rue de Phalsbourg, Paris. [O.M.]
- Watróbski, J., Adr. Vaucher, Brylinski & Co., Troyes, Dep. Aube, France. [O.M.]
- Watson, Wm. H., Chem. Lab., The Folds, Bolton, Lancashire (Engl.). [O.M.]
- Watt, Alex., care of Mess. Macfie & Sons, 34 Moorfields, Liverpool. [O.M.]
- Weber, Dr. A., Assistent am chem. Univ-Labor., Zürich. [O.M.]
- Weber, Josef, Assist. a. chem. Laborat. d. Deutsch. techn. Hochschule, Prag. [A.M.]
- Websky, Prof. Dr. C. F. M., Lützowufer 19^b, Berlin W. [O.M.]
- Weddige, Dr. A., Prof. a. Univers.-Laborat., Liebigstr. 29, Leipzig. [O.M.]
- Weger, Felix, stud. chem., Kirchenstr. 32, Königsberg i. Pr. [O.M.]
- Wegscheider, Rud., Wasagasse 9, Wien IX. [O.M.]
- Weidel, Dr. Hugo, Währingerstr. 10, Wien IX. [O.M.]
- Weigand, Dr. B., Realgymnasium, Gebweiler, Ob.-Elsass. [O.M.]
- Weigmann, Dr. H., Assist. a. d. landwirthsch. Versuchsstation, Pädagogienstr. 1, Rostock i. M. [A.M.]
- Weil, Fr., Ing., Rue des Petites Ecuries No. 13, Paris. [O.M.]
- Weiland, Dr. W., Zuckersiederei, Gutsdorf i. Schl. [O.M.]
- Weiler, Dr. Julius, Ehrenfeld bei Cöln. [O.M.]
- Weiler, Rob., Venloerstr. 65, Ehrenfeld b. Cöln. [O.M.]
- Weill, Alfred, Chemiker, Colmarerstr. 10, Mülhausen i. E. [O.M.]
- Wein, Dr. Ernst, Assistent a. d. landw. Versuchsstat., Louisenstr. 46, München. [O.M.]
- Weinberg, Arthur, Univ.-Laborat., München. [O.M.]
- Weinig, Moritz, Buchgasse 2, Frankfurt a. M. [A.M.]
- Weinmann, Joh., Chemiker, Adr. J. R. Geigy, Basel. [O.M.]
- Weinstein, Ludwig, Regenbogengasse 23, Strassburg i. E. [A.M.]
- Weirich, Julius, chez Mess. Ehrhardt, Heimpel & Krüger à Béziers (Hérault, France). [O.M.]

- Weiske, Prof. Dr. H., Moltkestr. 18 II, Breslau. [O.M.]
- Weiss, G., Chemiker, Hofmannstreet, Milnsbridge b. Huddersfield. [O.M.]
- Weiss, Dr. H., Apotheker, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Weiss, J., Württemberg. Cattun-Manufactur, Heidenheim. [O.M.]
- Weiss, Dr. Rudolf, Fabrikdirector, Bauerwitz (Ob.-Schles.). [O.M.]
- Weller, Dr. Albert, Heinrichstr. 120, Darmstadt. [O.M.]
- Weller, Dr. H., Adr. Conrad Zimmer, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Wellington, Ch., Adr. C. H. Heyde, Liebigstr. 29, Leipzig. [O.M.]
- Wenghöfer, Dr. Ludw., Plau in Mecklenburg-Schwerin. [O.M.]
- Werner, E., Universitäts-Laboratorium, Odessa. [O.M.]
- Werner, Emil, Univers.-Laborat., Genf. [O.M.]
- Werner, Dr. H., Fabrikdirigent, Kastrup b. Kopenhagen. [A.M.]
- Weselsky, Dr. Ph., Professor am Polytechnicum, Wien IV. [O.M.]
- Weskott, Friedrich, Briller-Str. 46, Elberfeld. [O.M.]
- West, Dr. Paul, Verein. Chem. Fabriken, Leopoldshall bei Stassfurt. [O.M.]
- Westenberger, B., Chem. Labor. v. Prof. V. Meyer, Zürich. [A.M.]
- Westphal, Dr. O., Hauptmann a. D., Flensburg. [O.M.]
- Weyl, Dr. Theodor, Universität, Erlangen. [L.M.]
- Weyl, Dr. W., Genthiner Str. 21, Berlin W. [O.M.]
- Wheeler, Prof. C. Gilbert, 81 Clarks Street (Room 42), Chicago, U. S. A. [O.M.]
- Wibel, Dr. Ferd., Domstr. 5, Hamburg. [O.M.]
- Wichelhaus, Dr. H., Professor an der Universität, Georgenstr. 33, Berlin NW. [O.M.]
- Widman, Dr. O., Upsala, Schweden. [O.M.]
- Widenmann, Dr. Ednard, Lindenstr. 33, Pasing b. München. [O.M.]
- Wiegand, Eug., Assist. a. chem. Lab. d. Technol. Institut., St. Petersburg. [O.M.]
- Wieser, Heinrich, Favoritenstr. 2, Wien IV. [O.M.]
- Wiesinger, Dr. H., Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]
- Wiesner, Johann, Priv. Assist. a. k. k. böhm. Polytechnicum, Prag. [A.M.]
- Wigman, Dr. L. W. Th., Lehrer H. B. S., Goes (Zeeland). [O.M.]
- Wild, Eg., Dreikönigsgasse 52, Mülhausen i. E. [O.M.]
- Wilde, P. de, Prof. de l'école militaire, 42 Rue Travessière, Brüssel. [O.M.]
- Wiley, Dr. Harvey W., Prof. a. Agricultural College, Lafayette, Indiana. U. S. A. [O.M.]
- Wilhelmi, Dr. F., Reudnitz bei Leipzig. [O.M.]
- Wilkins, Dr. Ross., Karlstr. 39, München. [A.M.]
- Will, Dr. Wilh., Georgenstr. 34/36, Berlin NW. [O.M.]
- Willgerodt, Prof. Dr. C., Universität, Freiburg i. Br. [O.M.]

- Williams, John, F. C. S., Adr. Hopkins & Williams, 16 Cross-Street, Hatton-Garden, London. [O.M.]
- Williams, M. Whitley, Town Hall, Kensington, London W. [O.M.]
- Williams, W. Carleton, Owens College, Manchester. [L.M.]
- Williamson, Prof. Dr. Al., F. R. S., University College, London WC. [E.M.]
- Willm, Dr. E., Boulevard Mont Parnasse 82, Paris. [O.M.]
- Wilm, Dr. Theodor, Gr. Officiersstr., Haus 16, Quartier 8, St. Petersburg. [O.M.]
- Wingham, Arthur, The Broughton Copper Works, Manchester. [O.M.]
- Winkelhofer, E., Prof. a. d. landw. Landesmittelschule, Neutitschein, Mähren. [O.M.]
- Winkler, Dr. Clemens, Prof. an der Bergakademie, Freiberg i. S. [O.M.]
- Winsinger, Camille, Ingénieur, rue Hôtel des Monnaies 64, Bruxelles. [O.M.]
- Winther, Dr. A., Anilinfarbenfabrik v. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. [L.M.]
- Wirth, Ernst, Chem. Laborat., Arcisstr. 1, München. [A.M.]
- Wischin, Dr. G., Tentelew'sche chem. Fabrik, Fonarni 3, St. Petersburg. [O.M.]
- Wislicenus, Prof. Dr. J., Universität, Würzburg. [O.M.]
- Witt, Dr. Otto N., Mannheim, E 8, No. 13. [O.M.]
- Witte, Dr. Friedr., Senator, Rostock i. M. [O.M.]
- Wittenberg, Dr. Max, Wiesenstr. 10, Zürich-Fluntern. [O.M.]
- Wittenstein, Dr. Ed. G., Adr. Gustav Wittenstein, Barmen. [O.M.]
- Witthaus, Prof. Rud. A., 137 Huronstreet, Buffalo, N. Y., U. S. A. [O.M.]
- Wlengel, Severin, Rottmannstr. 14, München. [A.M.]
- Woge, Dr. W., Adr. Gebr. L. & J. Zweifel, Netstall b. Glarus. [O.M.]
- Wohlwill, Dr. Emil, Hansastr. 16, Hamburg. [O.M.]
- Wójcik, Dr. Joh., Adr. Ph. Barthels-Feldhoff, Barmen-Wupperfeld. [A.M.]
- Wolf, Dr. Alfred, 2 Gledholt Road, Huddersfield. [O.M.]
- Wolf, Dr. N., Odernheim b. Alzey, Grossherzogth. Hessen. [O.M.]
- Wolf, Sebastian, Königsbach, Rheinpfalz. [A.M.]
- Wolf, Dr. Theodor R., Newark, Delaware, U. S. A. [O.M.]
- Wolff, Dr. C. E., Chem. Fabrik v. H. Trommsdorff, Erfurt. [O.M.]
- Wolff, Prof. H., Technicum, Winterthur, Canton Zürich. [O.M.]
- Wolff, Dr. Jos., Biebrich a. Rhein. [O.M.]
- Wolff, Dr. L., Chem. Inst. d. Univers., Strassburg i. Els. [O.M.]
- Wolff, Dr. Walther, Hegelplatz 1 II, Berlin NW. [O.M.]
- Wolffhügel, Dr. Gust., Geh. Reg.-Rath, Charitéstr. 5, Berlin NW. [O.M.]

- Wollner, Robert, cand. chem., Querstr. 34, Leipzig. [O.M.]
 Wollny, Dr. R., Broerstraat 10B, Nymwegen (Holland). [O.M.]
 Wolman, St., Civilingenieur, Kandern (Baden). [O.M.]
 Wolters, Dr. W., Chem. Fabrik, Harkorten b. Haspe. [O.M.]
 Wölz, Dr. Adolf, Chemiker, Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
 Woodcock, Reginald Cowdell, 14 Ferndale Road, Clapham, London SW. [O.M.]
 Woringer, L., Fischerstaden 7, Strassburg i. E. [O.M.]
 Wörten, Heinrich, Chemiker, Anilin- u. Sodafabrik, Stuttgart. [A.M.]
 Worms, Rud., Neue Grünstr. 28, Berlin C. [O.M.]
 Wright, Lewis J., F. Ch. S., Gas Light & Coke Company, Beckton, North Woolwich. [A.M.]
 Wroblewsky, Dr. E., Chem. Lab. d. technol. Inst., St. Petersburg. [O.M.]
 Wryght, Dr. C. R. A., Lecturer at St. Marys Hospital, London W. [O.M.]
 Wülffing, Dr. Carl, Dirigent d. Chem. Fabrik, Haan, Reg.-Bez. Düsseldorf. [O.M.]
 Wunder, Prof. Dr. G., Director an der Kgl. höheren Gewerbeschule, Chemnitz i. S. [O.M.]
 Wunder, Justin, Feuerweg 18, Nürnberg. [O.M.]
 Wundt, Dr. E., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
 Wurster, Dr. C., Adr. L. Dejonge & Co., 71/73 Duane Street, P. O. B. 2553, New-York. [O.M.]
 Wurtz, Dr. A., Membre de l'Institut, Paris. [E.M.]
 Wüsten, Mich., stud. chem., Markt 26, Bonn. [O.M.]
 Wyss, Dr. Georg, Fabrik chem. Producte, Thann i. E. [O.M.]
 Young, Sydney, University College, Bristol. [A.M.]
 Zagoumenny, Alex., Assist. a. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch., St. Petersburg. [O.M.]
 Zander, Dr. A., Besselstr. 3, Königsberg i. Pr. [O.M.]
 Zanoni, Giuseppe, Ing., 7 via Pasquirolo, Mailand. [A.M.]
 Zarniko, Dr. H., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
 Zebel, G., Chem. Fabrik v. J. D. Bieber, Uhlenhorst b. Hamburg. [O.M.]
 Zecchini, Dr. Mario, Assist. a. landw. Laborat, Via Ospedale, Turin. [A.M.]
 Zeeden, Dr. A., Chemiker, Lindenstr. 30, Stettin. [O.M.]
 Zehenter, Josef, Assistent, Univers.-Laborat., Czernowitz. [A.M.]
 Zickendraht, Dr. Ernst, Butirki, Haus Siegle, Moskau. [O.M.]
 Zieger, M., Rheinstr. 12, Freiburg i. B. [A.M.]
 Ziegesar, Hein., Bar. v., Zuckerfabrik Strauss, Meyer & Co., Bahnhof Hadmersleben. [O.M.]

- Ziegler, Henri, Helmstr. 8, Erlangen. [O.M.]
 Ziegler, Dr. J., Feldstrasse 8, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Ziegler, Jos., Rhönstr. 119, Frankfurt a. M. [O.M.]
 Zierold, Dr. Georg, Köpenickerstr. 144, Berlin SO. [O.M.]
 Zimmermann, Dr. C., Deisterstr. 1, Hameln. [O.M.]
 Zimmermann, Dr. Clemens, Gabelsbergerstr. 3, München. [O.M.]
 Zimmermann, Ferd. Aug., Fin Court, Fenchurch-Str. 7, London EC.
 [L.M.]
 Zimmermann, H., Chemiker, Zuckerfabrik, Niederhone, Hessen-
 Nassau. [O.M.]
 Zimmermann, Dr. Julius, Louisenstr. 22, Berlin NW. [O.M.]
 Zimmermann, Dr. Robert, Chemiker, La Plaine b. Genf. [O.M.]
 Zincke, Prof. Dr. Th., Marburg i. H. [O.M.]
 Zinggeler, Rudolf, stad. chem., Ecole de Chimie, Genf. [A.M.]
 Ziureck, Dr. O., Oranienstr. 127, Berlin SW. [O.M.]
 Zmerzlikar, Franz, Theerprodukten-Fabrik, Angern b. Wien. [O.M.]
 Znatowicz, Bronislaus, Assist. a. Univ.-Labor., Warschau. [O.M.]
 Zoeller, Prof. Dr. Ph., Geh. Reg.-Rath, Laudongasse 17, Wien VIII.
 [O.M.]
 Zoernig, C., Chemiker, Bensberg bei Cöln. [O.M.]
 Zorn, Dr. W., Gaisbergstr. 17, Heidelberg. [O.M.]
 Zotta, Viet. v., Adjunct a. Univ.-Labor., Salmgasse 1, Prag. [O.M.]
 Züblin, Dr. Heinr., Stäfa am Zürichersee. [O.M.]
 Züblin, Dr. Julius, 16 Delaunay's Road, Higher Crumpsall n. Man-
 chester. [O.M.]
 Zuntz, Prof. Dr. N., Chausséestr. 114 III, Berlin N. [O.M.]
 Zulkowsky, Prof. Dr. C., Techn. Hochschule, Brünn (Mähren).
 [O.M.]
 Zwanziger, Georg, Louisenstr. 43^a, München. [O.M.]
 Zwehl, G. v., Augustenstr. 47, München. [O.M.]
 Zwerinzew, Leonidas, 11 Leschtukoff Pereulok, Qu. 20, St. Peters-
 burg. [A.M.]
 Zwick, Dr., Städt. Schulinspector, Scharnhorststr. 7, Berlin N. [O.M.]

Zusammenstellung.

Der Gesellschaft gehören an:

A. Ehren-Mitglieder		16
B. Ordentliche Mitglieder	} einschliesslich	} 2113
C. Ausserordentliche Mitglieder		
	79 lebenslängl. Mitgl.	262
		<u>Summa 2391</u>

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

