

Thatsachen geht hervor, dass der Tartronaminsäure die Structur $\text{CH.OH}\begin{cases} \text{CON}_2\text{N} \\ \text{COOH} \end{cases}$ zukommt.

Die HH. F. Beilstein und A. Kurbatow theilen über Chlor-nitroaniline mit (siehe diese Berichte IX, 633).

272. A. Henninger, aus Paris, 29. Juni 1876.

Akademie, Sitzung vom 12. Juni.

Hr. Berthelot theilt der Akademie weitere Versuche über die Absorption des Stickstoffs und Wasserstoffs durch organische Körper unter dem Einfluss der dunkeln elektrischen Entladungen mit. Cellulose (gereinigtes Filtrirpapier) absorbirt unter diesen Bedingungen beträchtliche Mengen Stickstoff; aus dem gebildeten Produkte entwickelt Natronkalk bei hoher Temperatur Ammoniak. Diese Absorption des Stickstoffs wird durch die Gegenwart von Sauerstoff nicht beeinträchtigt. Hr. Berthelot glaubt, dass ähnliche Vorgänge in der Natur unter dem Einfluss der atmosphärischen Elektrizität stattfinden, dass folglich die Pflanzen direct Stickstoff zu binden vermögen.

Die Verbindung des Wasserstoffs mit organischen Stoffen geht noch leichter vor sich, als diejenige des Stickstoffs. 1^{cc} Benzol absorbirt 250^{cc} Wasserstoff, d. h. ungefähr 2 Atome, und verwandelt sich in eine firnissartige Substanz $(\text{C}_6\text{H}_8)_n$. Terpentinöl fixirt 2,5 Atome Wasserstoff unter Erzeugung fester, harzartiger Produkte. Reiner Kohlenstoff absorbirt unter dem Einfluss der dunkeln elektrischen Entladung keinen Wasserstoff.

Ein Gemenge von Acetylen und Wasserstoff verhält sich ungefähr wie reines Acetylen; es verschwindet jedoch gleichzeitig $\frac{1}{2}$ vol. Wasserstoff. Das aus reinem Acetylen erhaltene Condensationsprodukt ist wirklich ein polymerisirtes Acetylen $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$; beim Erhitzen zer setzt es sich plötzlich unter Wärmeentwicklung und liefert eine kleine Menge Styrolen, einen theerartigen Kohlenwasserstoff und ein Gas, das in 100 Th. enthält:

Acetylen	4
Aethylen	8
Crotonylen	20
Aethan	14
Wasserstoff	54

Zuletzt hinterlässt es eine wasserstoffhaltige Kohle.

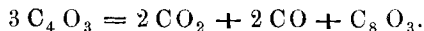
Hr. Berthelot bestätigt ferner die Resultate von Thenard und Brodie über die Reaction zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff, welche ein festes Condensationsprodukt $(C_4 H_6 O_3)_n$ liefert; er hat auch die Versuche von Thenard über die Condensation eines Gemenges von Methan und Kohlensäure wiederholt und neben einem unlöslichen, karamelartigen Körper eine Spur Buttersäure erhalten. Hr. Berthelot bespricht in einer zweiten Abhandlung die Bildung und Zersetzung der binären Körper unter dem Einflusse der dunkeln elektrischen Entladung. Ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff liefert ungefähr 3 Volumprocente Ammoniak; umgekehrt wird Ammoniakgas soweit zersetzt, bis das Gasgemenge nur noch 3 Volumprocente Ammoniak enthält. Stickoxydul zerfällt nach einigen Stunden zum grössten Theil in Stickstoff und Sauerstoff. Stickoxyd liefert zuerst Sauerstoff und Stickoxydul, welches letztere einer weiteren Zersetzung unterliegt; der frei gewordene Sauerstoff bildet mit dem überschüssigen Stickoxyd Untersalpetersäure.

Schwefelwasserstoff giebt Wasserstoff, Wasserstoffpersulfid und Schwefel.

Selenwasserstoff verhält sich ähnlich.

Phosphorwasserstoff wird in Wasserstoff und gelben, festen Phosphorwasserstoff gespalten. Fluorbor, Fluorsilicium, Chlor und Brom erleiden keine Veränderung.

Kohlenoxyd erzeugt Kohlensäure und das von Brodie entdeckte Oxyd $C_4 O_3$; wird dieses im Stickstoffgase auf $300-400^{\circ}$ erhitzt, so entwickelt es gleiche Volumina Kohlenoxyd und Kohlensäure und hinterlässt ein neues dunkelbraunes Oxyd $C_8 O_3$:



Bei noch höherer Temperatur zersetzt sich dieses Oxyd seinerseits und bildet eine sauerstoffhaltige Kohle.

Methan, Aethylen, Aethan liefern unter dem Einfluss der dunkeln elektrischen Entladungen kleine Mengen Acetylen, Wasserstoff und harzartige Condensationsprodukte. Die stille Entladung, ebenso wie der elektrische Funken, sucht die Gase in ihre Elemente zu zerlegen, zeigt jedoch eine gewisse Neigung, letztere wieder zu vereinigen; es entstehen daher Gleichgewichtszustände. Im Falle der stillen Entladung verbinden sich die in Freiheit gesetzten Elemente theilweise mit dem ursprünglichen Körper und erzeugen Condensationsprodukte, welche ihrer geringen Flüchtigkeit wegen, sich einer ferneren Einwirkung der Elektrizität entziehen. Die längere Dauer und hohe Temperatur des Funkens setzt dagegen der Bildung der Condensationsprodukte im Allgemeinen ein Hinderniss entgegen.

Aus den bekannten Thatsachen leitet Hr. L. Henry, indem er seine Untersuchungen über die Propylenchlorhydrine fortsetzt, das

Gesetz der Addition der unterchlorigen Säure an ungesättigte Verbindungen ab. Er kommt zu dem Schlusse, dass bei der Addition dieser Säure an Körper, welche die Atomgruppe $\text{--- CH} \equiv \text{CH}_2$ enthalten, das Hydroxyl OH mit dem wasserstoffreichsten Kohlenstoff in Verbindung tritt, während das Chlor sich auf den wasserstoffärmeren Kohlenstoff fixirt; die Gruppe $\text{--- CH} \equiv \text{CH}_2$ geht also durch Verbindung mit unterchloriger Säure in $\text{--- CH Cl --- CH}_2 \text{ OH}$ über. Es ist wahrscheinlich, dass bei den anderen ungesättigten Gruppen, wie z. B. $\equiv \text{C} \equiv \text{CH}_2$ und $\text{--- C} \equiv \text{CH}$ ein ähnlicher Vorgang stattfinden wird. Hr. Henry ist damit beschäftigt, diese Voraussetzung zu bewahrheiten.

Hr. F. Goppelsroeder hat das elektrolytische Anilinschwarz der Analyse unterworfen und im Mittel folgende Zahlen erhalten:

$$\text{C} = 71.37$$

$$\text{H} = 5.24$$

$$\text{N} = 15.33$$

$$\text{Cl} = 8.94$$

woraus er die Formel $\text{C}_{24} \text{H}_{21} \text{N}_4 \text{Cl}$ ableitet. Er beschreibt ferner die Reaction des Anilins, Methyl-diphenylamins, Orthotoluidins, Methyl-anilins und Nitrobenzols auf das elektrolytische Anilinschwarz, welche Reactionen verschieden gefärbte Stoffe liefern, auf die Goppelsroeder später zurückkommen wird.

Hr. A. Rosenstiehl hat früher gezeigt, dass das Anthraflavon beim Schmelzen mit Kali zwei Farbstoffe liefert, von denen jedoch der eine in zu genauerem Studium unzureichender Menge entsteht; der andere nähert sich dem Isopurpurin. Das Anthraflavon selbst besteht aus zwei verschiedenen Substanzen, welche nach ihren Eigenschaften mit der Isoanthraflavinsäure und Anthraflavinsäure von Schunk und Römer identisch sind.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 16. Juni.

Aus der Nummer vom 5. Juni des Bulletin de la Société chimique habe ich eine Notiz des Hrn. A. Guyard über die Trennung von Cobalt und Nickel mittelst Cyankalium zu erwähnen. Nach den Beobachtungen dieses Forschers löst sich das frisch gefällte Schwefelnickel rasch und vollständig in kalter, verdünnter Cyankaliumlösung, während Schwefelcobalt darin ganz unlöslich ist; diese Reaction kann zur Scheidung der beiden Metalle angewendet werden.

Hr. Guyard berichtet ferner über ein Siliciumplatin, welches er durch Erhitzen gleicher Theile Platinschwamm und krystallisirtem Silicium dargestellt hat. Die Verbindung der beiden Elemente ist bei Hellrothgluth so heftig, dass ein Theil der Substanz aus dem Kohlentiegel herausgeschleudert wird.

Das Siliciumplatin stellt eine weisse, krystallinische Masse dar, die sich leicht pulvern lässt. Es enthält $\text{Pt}_2 \text{Si}$. Von Königswasser wird es langsam, jedoch vollständig angegriffen.

Die HH. N. Gallois und E. Hardy haben eine neues Alkaloïd aus der Rinde des *Erythrophleum guineense* (Mancone der Portugisen), welche den Bewohnern von Senegambien zum Vergiften der Pfeile und zur Bereitung eines Probetrankes für die Angeklagten dient, isolirt. Man zieht die Rinde mit salzsäurehaltigem Alkohol aus, dampft ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und zersetzt mit Ammoniak bei Gegenwart von Essigäther; oder man behandelt die Rinde nach dem Verfahren von Stas, indem man den gewöhnlichen Aether durch Essigäther ersetzt.

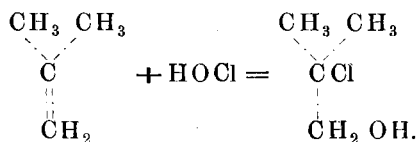
Erythrophleïn krystallisirt; es ist in Aether und Chloroform schwer löslich, wird jedoch von Essigäther leicht aufgenommen. Es zeigt die allgemeinen Reactionen der Alkaloïde. Sein Chlorhydrat und Chlorplatinat krystallisiren.

In physiologischer Hinsicht wirkt das Erythrophleïn als Muskelgift; es übt seine Wirkung zuerst auf das Herz aus, welches in Systole stehen bleibt.

Die Rinde des *Erythrophleum couminga* enthält ein Alkaloïd, dessen physiologische Wirkung ähnlich ist.

Hr. F. Jean verliert eine längere Abhandlung über die Bestimmung der Salpetersäure in den käuflichen Nitraten, in Düngemitteln, in Ackerde etc.. Er hat die verschiedenen Methoden einem vergleichenden Studium unterworfen.

Hr. Grimaux theilt im Namen des Hrn. L. Henry der Gesellschaft mit, dass Pseudobutylen und Amylen sich gegen unterchlorige Säure genau wie Propylen verhalten, dass mit andern Worten das Oxhydril mit den wasserstoffreichsten Kohlenstoffatomen in Verbindung tritt:



Das Pseudobutylenchlorhydrin wird durch Salpetersäure in Chlorisobuttersäure und das Amylenchlorhydrin in Chlorvaleriansäure übergeführt.

Hr. P. Miquel hat das von Froté entdeckte Benzylnaphtyl näher untersucht. Der nach der Zinke'schen Methode aus Benzylchlorid, Naphtalin und Zinkstaub bereitete Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6 \text{H}_5$ krystallisirt in schönen, klinorhombischen Prismen, welche bei $58^{\circ}.6$ schmelzen und gegen $320\text{--}330^{\circ}$ siedend; ihre Dichte ist 1.166. In Alkohol ist der Kohlenwasserstoff wenig

löslich, wird dagegen von Aether, Schwefelkohlenstoff etc. mit Leichtigkeit aufgenommen. Mit Chlor behandelt, giebt er umkrystallisirbare Produkte. Das Monobrombenzylnaphtyl ist syrupartig, die höher bromirten Derivate bilden körnige Massen. Salpetersäure verwandelt ihn in ein Trinitroprodukt $C_{17}H_{11}(NO_2)_3$.

Der Kohlenwasserstoff löst sich bei 130^0 in einer Mischung von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf. Die entstehende Sulfosäure $C_{17}H_{13} \cdot SO_3H$ ist unkrystallisirbar; ihr Bleisalz ist gummiartig, das Ammoniumsalz zerfliesslich. Das Kaliumsalz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die von Wasser sehr leicht aufgenommen werden. Das Benzylnaphtyl vereinigt sich mit Pikrinsäure zu $C_{17}H_{14} + C_6H_3(NO_2)_3O$, eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

Hr. Mermet zeigt der Gesellschaft das Modell eines Gasofens zur Erhitzung von Porzellanröhren vor.

Akademie, Sitzung vom 19. Juni.

Die HH. A. Riche und Ch. Bardy beschreiben einige Abänderungen, welche sie in der optischen Zuckerprobe und bei der Aschenbestimmung des Rohzuckers eingeführt haben.

Hr. Ch. Lauth berichtet über eine neue Klasse von Farbstoffen, welche durch Einführung von Schwefel in aromatische Diamine und Oxydation der gebildeten Schwefelverbindung erhalten werden. Erhitzt man Phenylendiamin (aus Nitroacetanilid bereitet) mit Schwefel auf $150-180^0$, so entweichen Ströme Schwefelwasserstoff und es entsteht eine schwefelhaltige Basis, welche durch Oxydationsmittel in einen prächtig violetten Farbstoff verwandelt wird. Dieselbe Substanz kann einfacher erhalten werden, indem man salzsaures Phenylendiamin in einer grossen Menge Schwefelwasserstoffwasser löst und nach und nach Eisenchlorid hinzusetzt. Der gebildete Niederschlag wird mit schwachem Salzwasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. In trockenem Zustande stellt der Farbstoff sehr feine, gekrümmte und verworrene Nadeln von dunkelgrüner, schillernder Farbe dar. Er ist in reinem Wasser löslich, aber fremde Stoffe ändern sehr seine Löslichkeit; Natron giebt einen braunen Niederschlag, wahrscheinlich die freie Basis. Reductionsmittel entfärben den violetten Stoff; Oxydationsmittel zerstören ihn ziemlich rasch. Wie die gewöhnlichen Anilinfarben kann er durch Substitution modificirt werden; mit Anilin liefert er ein in Wasser unlösliches Blau, mit Aldehyd oder Jodmethyl grüne Farbstoffe, welche sich direct auf der Faser fixiren.

Das aus nitrirtem Orthoacetoluid bereitete Cresylendiamin erzeugt unter ähnlichen Bedingungen ein mehr rothes Violett; das dem Paratoluidin entsprechende Cresylendiamin giebt ein violettes Roth.

Diese neuen Farbstoffe sind schwefelhaltig.

Hr. Ch. Gundelach legt der Akademie eine Abhandlung über Isotolychlorid und Isotoluylaldehyd vor, deren ich schon früher Erwähnung gethan.

Hr. A. Rosenstiehl erbittet die Oeffnung eines versiegelten Schreibens, welches er in der Sitzung vom 13. März 1876 deponirt hatte. Er beschreibt darin die Bereitung und Eigenschaften des Nitroalizarins. Zur Darstellung überzieht er grosse Flaschen innerlich mit Alizarinpaste, lässt trocknen und füllt alsdann die Flaschen mit Dämpfen von Untersalpetersäure. Nach einigen Minuten spült man die Flaschen mit Wasser aus und behandelt den unlöslichen Theil mit Natron; das Natriumsalz des Nitroalizarins löst sich in reinem Wasser, ist jedoch bei Gegenwart von überschüssigem Alkali nur sehr wenig löslich. Das freie Nitroalizarin $C_{14}H_7(NO_2)O_4$ krystallisirt aus Chloroform in orangerothern Schuppen von grünem Schiller; es kann sublimirt werden, wird aber dabei zum grossen Theil zerstört. Die Verbindungen, welche es mit Metalloxyden bildet, sind beständiger als die entsprechenden Alizarinderivate. Es färbt die Eisenbeizen dunkelviolett und die Thonerdebeizen schön orangeroth. Bei der Reduction liefert das Nitroalizarin zwei Farbstoffe, welche noch nicht näher untersucht sind.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Juli.