

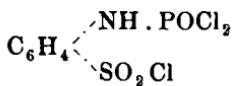
in Californien einheimischen Fichte, gewonnene ätherische Oel, welches dort statt Benzin benutzt wird, als Heptan erkannt und seine physikalischen Eigenschaften (Siedep. 98.4°, spec. Gew. 0.70057, Ausdehnung durch Wärme, Brechungsindex, Verhalten gegen das polarisierte Licht, Zähigkeit, Oberflächenspannung) bestimmt. Es dreht die Polarisationsebene sehr schwach nach rechts.

Hr. M. Bielefeldt „über die Derivate des Isodurols“ (S. 380) hat das von Hrn. Jannasch aus Monobrommesitylen mittels Jodmethyl und Natrium dargestellte Isodurol eingehender untersucht. Dasselbe siedet bei 195—197°. Die Sulfosäure erstarrt zu einer blättrigen Krystallmasse, die unter 100° in ihrem Krystallwasser schmilzt. Das Bleisalz (glänzende breite Nadeln) enthält 3 H₂O, das Kupfersalz (blaugrüne Nadeln) ist wasserfrei, ebenso das Silbersalz (rhombische Tafeln) und das Bariumsalz (farblose Nadeln). Das Strontiumsalz (glänzende Blätter) enthält 9 H₂O, das Calciumsalz (Nadelbüschel) 3 H₂O, das Kaliumsalz (lange Nadeln) 1 H₂O, das Natriumsalz (rhombische Tafeln) $\frac{1}{2}$ H₂O, das Kobaltsalz (schwach röthliche, dünne Tafeln) $7\frac{1}{2}$ H₂O. Bei der Oxydation des Isodurols mit verdünnter Salpetersäure entstehen neben Nitroprodukten zwei Trimethylbenzoësäuren, α und β Isodurolsäure. Die α -Säure schmilzt bei 215°, sublimirt in langen Nadeln, ist in kochendem Wasser nur wenig löslich und mit Wasser dampfen flüchtig. Das Calcium- und das Strontiumsalz enthalten 5 H₂O, das Bariumsalz 4 H₂O. Sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich, die β -Säure schmilzt weit niedriger und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln weit leichter löslich. Sie ist noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden.

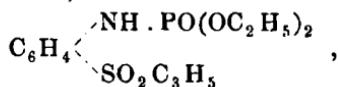
546. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für praktische Chemie (Bd. 20) veröffentlicht Hr. C. Laar „Beiträge zur Kenntniss der Sulfanilinsäure“ (S. 242) eine längere Abhandlung über die Sulfanilsäure. Dieselbe krystallisiert nicht nur in den beiden bekannten rhombischen Modificationen mit 1 H₂O, sondern auch mit 2 H₂O in monosymmetrischen Platten. Von Salzen derselben wurden nochmals untersucht das Natriumsalz, welches mit 2 H₂O krystallisiert, das Kaliumsalz (1½ H₂O), das Ammoniumsalz (1½ H₂O), das Bariumsalz (3½ H₂O) und das Kupfersalz (4 H₂O), ausserdem wurde das Anilinsalz dargestellt, welches 2 C₆H₄ · NH₂ · SO₃H · C₆H₇N zusammengesetzt ist und bei 150° und beim Kochen mit Wasser sich zersetzt. Namentlich aber hat Hr. Laar die Produkte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz der Sulfanilsäure und einiger ihrer Derivate untersucht. Lässt man

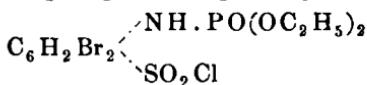
Phosphorpentachlorid auf sulfanilsaures Kalium, welches unter trocknem Benzol sich befindet, einwirken, so erhält man beim Verdunsten der Benzollösung leicht zersetzbare, körnige Krystalle, welche zwar nicht ganz rein aber nach der Analyse unzweifelhaft



zusammengesetzt sind. Zur Analyse geeigneter Verbindungen wurden erhalten, als das beim Erwärmen von sulfanilsaurem Kalium mit Phosphorpentachlorid entstehende Rohprodukt durch Alkohole zersetzt wurde. Wird das Rohprodukt in absoluten Weinsteinkalk gegossen und das Filtrat mit Wasser versetzt, so erhält man den Phosphanilidsulfonsäureäther,



der durch wiederholtes Lösen in Weinsteinkalk und Fällen mit Wasser gereinigt, lange bei 102° schmelzende Spiesse bildet. Der in analoger Weise dargestellte Methyläther bildet bei 114° schmelzende Schüppchen. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sich diese Äther in Sulfanilsäure und Aetherphosphorsäure, die ihrerseits sich weiter in Alkohol und Phosphorsäure zerlegt. Das aus dem Kaliumsalz der Dibromsulfanilsäure und Phosphorpentachlorid entstehende Rohprodukt zersetzt sich durch Alkohol in ähnlicher Weise, nur werden bloss 2Cl (die von Phosphoroxychlorid) durch Oxäthyl ausgetauscht, und der aus concentrirter, weingeistiger Lösung auskristallisirende Äther



wird schon bei der Fällung mit Wasser zum grössten Theil zersetzt. Dagegen entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethylsulfanilsäure das Sulfonchlorid, aus welchem der Äthyläther $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ als ein in glänzenden Schüppchen kristallisirender und bei 85° schmelzender Körper erhalten wurde. Die Dimethylsulfanilsäure selbst zersetzt sich nach den Beobachtungen des Hrn. Laar erst bei 230° , ihr Bariumsalz kristallisiert entweder mit $3\text{H}_2\text{O}$ in luftbeständigen, breiten Nadeln, oder mit $11\text{H}_2\text{O}$ in schnell verwitternden Platten (vergl. Smyth, Ber VI, 544; VII, 1237). Durch Oxydation des sulfanilsauren Kaliums mit Kaliumpermanganat entsteht Azobenzoldisulfonsäure, deren Kaliumsalz $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot \text{N}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$ in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle bildet. Mit Chlorbarium und mit Silbernitrat gibt die Lösung dieses Salzes orangefarbene, kristallinische Niederschläge, durch Zinnclorür wird sie beim Erwärmen entfärbt.

Hr. P. Fritzsche „über Oxyphenylessigsäure und ihre Abkömlinge“ (S. 267) hat durch Einwirkung von Phenolnatrium auf monochloressigsäures Natrium die bereits von Heintz und von Giacosa beschriebene Phenolglycolsäure oder Oxyphenylessigsäure



dargestellt. Die freie Säure krystallisiert in langen weissen Nadeln oder Blättchen, besitzt eigenthümlichen Geruch und einen bitteren und sauren Geschmack, ist wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich, schmilzt bei 96° , destillirt unter geringer Zersetzung bei 285° und giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Sie besitzt stark antisepstische Wirkung. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, jedoch nur die der Alkalien leicht, das Kalisalz, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{K}$, bildet glänzende Schuppen, das Natronsalz, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, feine Nadeln oder Schuppen, das Ammoniumsalz wasserfrei, schon bei 100° sich zersetzende zarte Schuppen. Das Kalksalz (lange Nadeln) enthält $7\text{H}_2\text{O}$, das Barytsalz (glänzende Blättchen) $3\text{H}_2\text{O}$. Der Methyläther ist eine dicke, bei 245° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.15 bei 17.5° , der Aethyläther siedet bei 251° und hat das spec. Gew. 1.104 bei 17.5° . Das Amid bildet lange bei 101.5° schmelzende Nadeln und ist kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser löslich. Dasselbe liefert ein gut krystallisirendes Chlorhydrat und giebt bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid das Oxyphenylacetonitril, $\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$, welches eine ölige, zimmtartig riechende, bei $235 - 238^\circ$ siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.09 bei 17.5° ist. Aus dem Nitril wurde durch Erwärmen der mit Ammoniak versetzten weingeistigen Lösung im Schwefelwasserstoffstrom das Thiamid, $\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$, dargestellt, welches farblose rhombische, bei 111° schmelzende Prismen bildet. Endlich wurde durch Erhitzen der Oxyphenylessigsäure mit Anilin auf 150° das Anilid, $\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, gewonnen, welches in bei 99° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Beim Erwärmen der Säure mit Salpetersäure entsteht lediglich Dinitrophenol.

Orthonitrooxyphenylessigsäure wurde aus Orthonitrophenolnatrium und chloressigsäurem Natrium dargestellt und bildet im Wasser schwer lösliche, kleine, reguläre Octaeder, welche zu schuppigen und spießigen Aggregaten sich vereinigen. Sie schmilzt bei 156.5° und erstarrt bei 149° . Das Natronsalz, $\text{C}_8\text{H}_6 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{O}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, bildet glänzende Krystallshuppen, das Barytsalz, $(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, feine Nadeln das Kupfersalz, $(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$, ist ein voluminöser bläulich weisser, das Silbersalz ein leicht zersetlicher, weisser, das Eisenoxydsalz ein gelber Niederschlag. Das Zinnoxydulsalz bildet glänzende, leicht lösliche, rhombische Blättchen. Durch Reduction dieser Nitrosäuren entsteht das Anhydrid der Amidosäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$,

welches unlöslich in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser und kaltem Weingeist, leicht in heissem Weingeist löslich ist. Es schmilzt bei 143—144°, sublimirt jedoch schon vorher in seidenglänzenden Blättchen. Es ist in Kali- und Natronlauge löslich ohne Salze damit zu bilden und wird selbst durch kochende Kalilauge nicht in die Amidosäure verwandelt.

Die Paranitrophenylessigsäure, genau wie die Orthoverbindung dargestellt, bildet farblose bei 183° schmelzende Blättchen von zusammenhendem bitteren Geschmack. Das Natronsalz, $C_8H_6NO_5Na + 3H_2O$, bildet schwach gelbe, leicht lösliche Nadeln, das Barytsalz, $(C_8H_6NO_5)_2Ba + 10H_2O$, citronengelbe Schuppen, die bei 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen und erst bei 150° wasserfrei werden, das Kupfersalz, $(C_8H_6NO_5)_2Cu + 10H_2O$, himmelblaue, schwer lösliche Nadeln, die bei 150° wasserfrei und dadurch hellgrün werden. Das Reductionsprodukt der Nitrosäure konnte nicht isolirt werden.

Bromoxyphenylessigsäure wurde zunächst als Aether durch Zusatz von Brom zur Lösung des Oxyphenylessigäthers in Schwefelkohlenstoff dargestellt und aus dem Aether durch Verseifen mit Natronlauge etc. gewonnen. Das von Giacosa durch Eintragen von Bromwasser in eine heisse wässerige Lösung von Oxyphenylessigsäure erhaltene Bromprodukt erwies sich als ein Gemenge verschiedener isomerer Verbindungen. Sie bildet kleine, quadratische Prismen, schmilzt bei 153—154°, erstarrt bei 146° und ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich. Ihr Natronsalz (farblose Nadeln) enthält 2 H₂O, ihr Barytsalz (lange schwerlösliche Nadeln) 3 H₂O. Das Eisenoxydsalz ist ein hellgelber, amorpher, das Kupfersalz ein hellblauer, kry stallinischer Niederschlag, beide schwerlöslich. Der Aethyläther bildet rhombische, bei 59° schmelzende Tafeln und ist nicht in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

Hr. P. Degener „Ueber die Einwirkung schmelzender Alkalien auf einige aromatische Sulfonsäuren“ (S. 300) hat seine früheren diesbezüglichen Versuche (Journ. pr. Chem. [2], 17, 390) fortgesetzt. Die Sulfonsäuren wurden (als Kalium- oder Natriumsalz) sowohl mit Kalium wie mit Natriumhydrat, wie auch mit einem Gemisch beider Basen verschmolzen und zunächst die Phenolorthosulfonsäure angewendet und das entstandene Brenzcatechin nach der Reinigung als Bleisalz bestimmt. Es stellte sich hierbei heraus, dass die Ausbeute an Brenzcatechin bei ausschliesslicher Einwirkung von Kaliumhydrat günstiger wird und ausserdem mit der Temperatur und der Quantität des Kalis wächst. Unter 290° entsteht überhaupt kein Brenzcatechin, bei ca. 360° und bei Anwendung von 24 Mol. KHO auf 1 Mol. des phenolsulfonsauren Kalis wurden dagegen ca. 20 pCt. der berechneten Menge erhalten. Zu starkes und zu anhaltendes Erhitzen jedoch vermindert

wieder die Menge des Brenzcatechins zu Gunsten der Entstehung von Phenol. Auf Phenolparasulfonsäure wirkt schmelzendes Kali unter 360° gar nicht ein, bei höherer Temperatur entstehen geringe Mengen Phenol und Diphenol, während weder Hydrochinon noch Resorcin sich nachweisen liessen. Aus Benzoldisulfonsäure (1.3) entsteht durch schmelzendes Kali bei $170 - 180^{\circ}$ lediglich Phenolmetasulfonsäure, erst bei höherer Temperatur entsteht Resorcin, seine Ausbeute ist am günstigsten bei $235 - 270^{\circ}$, um bei noch mehr gesteigerter Temperatur wieder zu sinken, namentlich wenn wenig Kali vorhanden ist. Jedoch scheint die Anwendung von mehr als 12 Mol. KHO auf 1 Mol. der Disulfonsäure unnötig zu sein. Endlich liefert auch hier Natron im Allgemeinen geringere Ausbeuten, jedoch ist bei längerer Schmelzdauer die Verschiedenheit in der Anwendung des einen oder anderen Alkalis weniger merklich.

Hr. S. Byk „über Entschwefelung von Rhodanguanidin“ (S. 328) hat vergeblich versucht, aus Rhodanguanidin durch Behandeln mit Metallocyden ein cyansubstituirtes Guanidin zu gewinnen. Auf die weingeistige Lösung von Rhodanguanidin wirkt Quecksilber- oder Bleioxyd auch bei höherer Temperatur so gut wie gar nicht ein, nur wird ein geringer Theil Guanidin in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt, beim Kochen der wässerigen Lösung des Salzes mit Quecksilberoxyd entsteht ein Niederschlag, der nicht in reinem Zustande dargestellt werden konnte und den Hr. Byk aus Umsetzungsprodukten als Verbindung von Rhodanquecksilber mit Rhodanguanidin und Quecksilberoxyd betrachtet. Er liefert nämlich beim Kochen mit Essigsäure, indem er sich löst, das Doppelsalz $C_2H_3O_2 \cdot Hg \cdot CSN$ und Rhodanguanidin, beim Kochen mit concentrirter Salzsäure das Doppelsalz $CN_3H_5HCl + 2HgCl_2$. Dagegen entsteht auf Zusatz von Bleioxyd oder von fein vertheiltem Blei zu schmelzendem Rhodanguanidin Schwefelblei und eine „Cyanmelamidin“ genannte Verbindung $C_7H_{15}N_{13}O$,

welche durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, ferner durch Kaliumpermanganat in Melamin $C_3H_6N_6$, durch Salpetersäure und deren Salze in Ammelin $C_3H_5N_5O$ und Blausäure zersetzt wird.

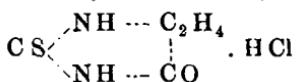
Hr. W. James „über Aethylenchlorsulfocyanid und β -Chloräthylsulfonsäure“ (S. 351) hat durch Einwirkung von Rhodankalium auf Aethylenchlorbromid das Aethylenchlorsulfocyanid, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot SCN$, dargestellt, welches eine bei $202 - 203^{\circ}$ siedende Flüssigkeit ist, dem Senföl einigermaassen ähnlich riecht und bei -20° noch nicht erstarrt. Oberhalb 210° zersetzt es sich. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu Chloräthylsulfonsäure, $CH_2Cl \cdot CH_2SO_3H$, oxydiert, deren Bariumsalz mit $2H_2O$ in glänzenden Nadelsternen krystallisiert und deren Silbersalz beim Erhitzen mit Ammoniak auf $110 - 120^{\circ}$ zu Taurin zersetzt wird.

Hr. W. F. Gintl veröffentlicht (S. 356) eine „chemische Untersuchung der Ferdinandsbrunnenquelle zu Marienbad in Böhmen“.

Hr. S. E. Simon „über die Verbindungen des Chlorlithiums und des Chlormagnesiums mit Alkoholen“ (S. 371) hat durch Auflösen dieser zwei Chloride in absoluten Alkoholen die Verbindungen derselben mit Krystallalkohol dargestellt. Die Verbindung des Chlorlithiums mit Aethylalkohol ist $\text{LiCl} + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, und bildet farblose, fettglänzende, prismatische Krystallaggregate, die mit Methylalkohol ist $\text{LiCl} + 3\text{CH}_3\text{O}$ und ist sehr leicht schmelzbar und äusserst zerflüsslich. Die Verbindung des Chlormagnesiums mit Aethylalkohol ist $\text{MgCl}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ und bildet fettglänzende, schnell zerflüssende Krystalle, die mit Methylalkohol $\text{MgCl}_2 + 6\text{CH}_3\text{O}$ bildet fettglänzende, sehr zerflüssliche Blätter.

Hr. E. Drechsel „elektrolytische Versuche“ (S. 378) gibt in einer vorläufigen Mittheilung die Resultate einer begonnenen Versuchsreihe über die Zersetzung von Substanzen durch den galvanischen Strom bei schnell wechselnder Stromrichtung mittels eines selbstthätigen Commutators. Bei der Zersetzung von käuflichem Ammoniumcarbonat und bei Anwendung von Platinelektroden findet bei raschem Gange des Commutators kaum eine Temperaturerhöhung statt und nach dem Verdampfen der Lösung krystallisiert ein Salz einer Platinbase mit 64.7 pCt. Platin. Bei langsamem Gange des Commutators steigt die Temperatur der Lösung während der Zersetzung, und wenn die Flüssigkeit von aussen abgekühlt wird, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag eines Platinsalzes mit 38.6 pCt. Platin aus. Ebenso zeigte sich, als eine mit Natriumphosphat versetzte Traubenzuckerlösung unter Anwendung sehr grosser Platin-elektroden, welche durch eine Scheibe Filtrerpapier vor gegenseitiger Berührung geschützt waren, elektrolysiert wurde, dass an den Stellen, wo das Papier aufgelegen hatte, das Platin mit einem bräunlichen durchscheinenden Ueberzuge sich bedeckt hatte, welcher sich leicht ablöste und beim Verbrennen erhebliche Mengen von Platin hinterliess.

Hr. B. Freytag „über einige Derivate der Propionsäure“ (S. 380) hat durch 5ständiges Erhitzen von Chlorpropionsäureäther mit Sulfoharnstoff auf 100° das Chlorhydrat das Lactylsulfoharnstoffs



erhalten, welches mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz bildet und durch Wasser in Salzsäure und Lactylsulfoharnstoff zersetzt wird. Mit Propionsäureanhydrid giebt Sulfoharnstoff beim Erwärmen im Wasserbad Proprionylsulfoharnstoff, $\text{CS} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$.

Beim Erhitzen von Chlorpropriionsäureäther mit Rhodankalium auf 150—160° entsteht Rhodanpropriionsäureäther,



547. A. Bernthsen: Die Chemie auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Baden-Baden.

Die chemische Sektion der diesjährigen Naturforscherversammlung war recht zahlreich besucht; die Präsenzliste ergab 68 Mitglieder.

Die wissenschaftliche Thätigkeit der Sektion nahm ihren Anfang am Freitag, den 19. September, Vormittags 9 Uhr in der Aula des schönen, neuen Gymnasiums. Hr. Fresenius führte den Vorsitz, die Schriftführung hatten W. Kelbe und A. Bernthsen übernommen.

Zunächst brachte Hr. Delffs eine Mittheilung über das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen die Salze schwerer Metalle. Nach einleitenden Bemerkungen über die zweckmässige Definition von Schwermetallen machte er auf die verschiedene Fällbarkeit von Metallsalzen durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart einerseits einer stärkeren Mineralsäure, andererseits von Essigsäure aufmerksam. Ebenso wie hier eine Verschiebung der Grenze zwischen den fällbaren und nicht fällbaren Metallsalzen durch die Anwendung von Essigsäure statt Salzsäure eintritt, zeigt sich eine solche, wenn man ameisensaure Salze mit Schwefelwasserstoff behandelt; nur das Zinksalz, nicht die Verbindungen von Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan werden gefällt. Mangan lässt sich aus propriionsaurer, buttersaurer und valeriansaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällen. Bei Fällungen durch letzteres Reagens werden niemals mehrere Metalle gleichzeitig in die entsprechenden Sulfide übergeführt, vielmehr findet die Fällung so statt, dass immer erst ein Metall vollständig abgeschieden wird, ehe die Abscheidung des anderen beginnt. Hierauf lässt sich eine sehr bequeme Methode zur Reindarstellung von Kobalt und Nickel gründen. Da Schwefelwasserstoff essigsaures Kobalt zunächst und vollständig fällt und erst dann auf Nickelacetat wirkt, so braucht man nur die Lösung der betreffenden Nitrate mit einer zur völligen Umsetzung unzureichenden Menge von Natriumacetat zu versetzen und Schwefelwasserstoff einzuleiten, um je nach dem Mengenverhältniss beider Metalle entweder kobaltfreies Nickel in Lösung, oder nickelfreies Kobalt im Niederschlag zu haben. Die erforderliche Menge essigsauren Natrons lässt sich aus dem meist bekannten Gewichtsverhältniss zwischen Kobalt und Nickel leicht berechnen. — Je elektropositiver ein Metall sei, so führt Redner