Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 2

BERICHTE

DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

FÜNFTER JAHRGANG

1872

Juli bis Dezember

(Nachdruck 1957)

VERLAG CHEMIE, GMBH. · WEINHEIM/BERGSTR.
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK

BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
ZU BERLIN

BERICHTE

DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

FÜNFTER JAHRGANG

1872

Juli bis Dezember

(Nachdruck 1957)

VERLAG CHEMIE, GMBH. · WEINHEIM/BERGSTR.
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK

PRINTED IN
WEST GERMANY

Offsetdruck von Julius Beltz, Weinheim/Bergstr.
Verlagsnummer 5639

Sitzung vom 8. Juli 1872.

Präsident: Hr. H. Wichelhaus.

Nach Genehmigung des letzten Protocolls werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied

Hr. F. von Czarnowsky, Berlin;

2) als auswärtiges Mitglied

Hr. Al. Watt aus Edinburgh, Leipzig.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Zur Infection des Bodens und Bodenwassers von Prof. Dr. Fr. Goppelsröder.

Mittheilungen.

158. Ernst Schmidt: Notizen über einige Ketone.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Professor Wichelhaus.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei Vergleichung der Siedepunkte der Ketone der Fettsäurereihe nach den Angaben, wie dieselben bis jetzt von den verschiedenen Beobachtern vorliegen,

		Siedepunkt.
Aceton	$CH_3 CO CH_3$	56°
Propion	$C_2 H_5 CO C_2 H_5$	100°
Butyron	$C_3 H_7 CO C_3 H_7$	144°
Valeron	$C_4 H_9 CO C_4 H_9$	166°*)
Capron	$C_5 H_{11} CO C_5 H_{11}$	165°**)
Oenanthon	$C_6 H_{13} CO C_6 H_{13}$	264°***)

muss es befremden, dass die Regelmässigkeit in der Siedepunktsdifferenz nicht auch bei dem Valeron und Capron vorhanden sein soll, um so mehr, da das Oenanthon in seinem Siedepunkte annähernd dem

---

*) Ebersbach, Annal. d. Chem. 106, 268.
**) Brazier und Gossleth ibid. 75, 256.
***) v. Uslar und Seekamp ibid. 108, 79.

berechneten (276°) entspricht; ja es muss im höchsten Grade unwahrscheinlich erscheinen, dass die Siedepunkte des Valerons und Caprons, zweier Ketone, welche sich um 2 (CH_2) unterscheiden, zusammenfallen und der des nächstliegenden Homologen, des Oenanthons, plötzlich um 100° höher liegen soll.

In der Absicht die Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf die Ketone der Fettsäurereihe zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung zu machen, stellte ich einige derselben in beträchtlicher Menge dar und machte hierbei eine Anzahl von Beobachtungen, welche theils die früheren bestätigen und erweitern, theils aber auch corrigiren. So fand ich denn auch in der That, dass die Ketone der Baldriansäure und Capronsäure bei einer ganz anderen Temperatur sieden, als es nach den bisherigen Angaben von Ebersbach, Brazier und Gossleth der Fall sein soll. Was zunächst die Darstellungsweise der untersuchten Ketone betrifft, so erhielt ich dieselben durch trockene Destillation der betreffenden Kalksalze, wählte jedoch zu dieser Operation nicht, wie es gewöhnlich der Fall zu sein pflegt, eine Retorte, sondern ein langes, ziemlich weites eisernes Rohr, in welchem das Kalksalz in dünner Schicht ausgebreitet und im Verbrennungsofen, von hinten nach vorn allmählig mit dem Erwärmen vorschreitend, erhitzt wurde. Es empfiehlt sich dieses Verfahren namentlich bei Darstellung grösserer Quantitäten von Ketonen einestheils durch die Kürze der Zeit, in welcher es sich ausführen lässt, anderentheils aber auch durch die grössere Reinheit des Rohdestillats, indem durch die gleichmässige, allmählig vorschreitende Erhitzung die Bildung anderweitiger Zersetzungsprodukte, wie es bei der Destillation aus Retorten unvermeidlich ist, fast vollkommen verhindert wird. Die früheren Angaben empfehlen zur Darstellung der Ketone einen Ueberschuss von Kalk anzuwenden, es ist dies jedoch durchaus nicht vortheilhaft, indem hierdurch die Aldehydbildung, welche an und für sich stets in grösserer oder geringerer Menge eintritt, nur noch bedeutend vermehrt wird; es empfiehlt sich daher, um das lästige Schmelzen und Aufblähen der Kalksalze zu vermeiden, einen Zusatz von kohlensaurem Kalk zu machen.

Die so erhaltenen Rohprodukte wurden von dem mit übergegangenen Wasser abgehoben, durch Chlorcalcium entwässert und einer oft wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. — Ich stellte so das Propion, Butyron, Valeron, Capron und Methylcapron dar.

Das Propion ist nach seiner Entdeckung von Morley*), von Freund**), Wanklyn***) und in jüngster Zeit erst von Popoff†)

*) Annal. d. Chem. 78, 167.
**) ibid. 118, p. 1.
***) ibid. 140, 211.
†) ibid. 161, 286.

untersucht worden. Ich kann nur im Wesentlichen die früheren Angaben bestätigen. Das Rohprodukt, welches ich bei der Destillation des propionsauren Kalks erhielt, fing bei 80° an zu sieden, die Hauptmenge desselben ging aber zwischen 100 und 105° über, woraus sich leicht bei wiederholter Destillation ein constant siedendes Produkt erhalten liess. Das reine Propion siedet bei 100—101° und besitzt ein spec. Gewicht von 0,813 bei 20° (Popoff 0,815 bei 17,5°). Popoff giebt an, dass das Propion mit Mononatriumsulfit eine krystallisirbare Verbindung eingehe; mir ist es nicht gelungen, dieselbe darzustellen, obschon ich eine frisch bereitete, sehr concentrirte Lösung des Mononatriumsulfits und ein durch Siedepunkte und Analyse als rein charakterisirtes Propion anwendete.

	Berechnet.	Gefunden.
C	69,76	69,61
H	11,63	11,80

Selbst nach mehrtägigem Stehen, unter zeitweiligem Umschütteln und Abkühlen des Gemenges konnte keine Ausscheidung von Krystallen wahrgenommen werden, wogegen gewöhnliches Aceton, sowie Methyl-Valeron und Methyl-Capron schon nach einigen Augenblicken zu einer Krystallmasse erstarrten. Es scheint überhaupt zur Bildung dieser Verbindungen das Vorhandensein der Methylgruppe unbedingt erforderlich zu sein, denn von den einfachen Ketonen giebt nur das Dimethylketon Verbindungen mit den sauren schwefligsauren Alkalien, wogegen die gemischten, die Methylgruppe enthaltenden Ketone, nicht allein der Fettsäurereihe, sondern auch, soweit die Beobachtungen reichen, der aromatischen Reihe dieselben mit Leichtigkeit eingehen. Die bezügliche Zusammenstellung der Ketone, welche Wichelhaus in dem neuen Handwörterbuch der Chemie giebt, wird hierdurch nicht unrichtig, sondern geht in diesen Beobachtungen auf.

Das Butyron und seine Derivate sind erst kürzlich von Kurz*) untersucht worden. Ich habe die Versuche theilweise wiederholt und kann die bezüglichen Angaben im Allgemeinen bestätigen. Das Keton der Gährungsbuttersäure siedet constant bei 144° und besitzt ein spec. Gewicht von 0,819 bei 20° (Kurz 0,820 bei 20°). Mit sauren schwefligsauren Alkalien geht dasselbe keine Verbindung ein. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig darauf ein unter Bildung einer öligen Flüssigkeit, welche bereits von Chancel**) und später von Kurz als Nitropropionsäure beschrieben wird. Die Analyse des Kalisalzes derselben, welches ich dargestellt habe, lieferte folgende Resultate:

*) Annal. d. Chem 161, 205.
**) ibid. 52, 295.

	Berechnet.	Gefunden.
C	20,56	20,39
H	3,42	3,50
N	7,95	—
O	45,69	—
K	22,33	22,21

Zahlen, welche allerdings einer Verbindung von der Formel

$$C_3 H_4 (N O^2) K O^2 + H^2 O$$

entsprechen.

Valeron. Die bisherigen Angaben über das Valeron sind sehr widersprechender Natur und beweisen nur, dass die betreffenden Beobachter kein reines Keton, sondern Gemische, vermuthlich mit Valeraldehyd und anderen bei der Destillation der Valeriansauren Salze entstehenden Produkte unter den Händen hatten. Nach Loewig*) soll das Valeron unter 100° sieden, eine Angabe, welche bereits von Chancel**) in Zweifel gezogen wurde, mit der Vermuthung, dass Loewig wohl den Aldehyd nicht aber das eigentliche Keton der Valeriansäure untersuchte. Ebersbach***) fand den Siedepunkt bei 164—166°; da er jedoch diesen Körper nur in sehr kleiner Menge zur Verfügung hatte, so liegt auch hier die Vermuthung nahe, dass das von ihm untersuchte Keton ein Gemisch verschiedener Destillationsprodukte war.

Das Rohprodukt der Destillation des baldriansauren Kalks fängt bei 85° an zu sieden, der grösste Theil desselben geht jedoch zwischen 90 und 120° über, dann steigt das Thermometer schnell auf 175° und nur eine verhältnissmässig geringe Menge destillirt noch bis 187° über. Aus dem zwischen 90 und 120° aufgefangenen Destillate liess sich durch wiederholte Destillation eine beträchtliche Menge einer bei 97—98° siedenden Flüssigkeit gewinnen, welche nach der Analyse und nach ihren sonstigen Eigenschaften sich als Valeraldehyd erwies.

	Berechnet für $C_5 H_{10} O$.	Gefunden.
C	69,76	69,51
H	11,63	11,82

Aus den zwischen 175 und 187° übergegangenen Produkten liess sich das Valeron durch wiederholte Destillation als eine constant siedende Flüssigkeit isoliren. Wie bereits erwähnt, ist die Ausbeute an reinem Valeron eine sehr geringe; 100,0 Rohdestillate lieferten nicht ganz 10,0 reines Keton, die Hauptmenge desselben besteht aus Valer-

*) Pogg. Ann. 42, 412.
**) Comptes rendus 21, 905.
***) Annal. d. Chem. 106, 268.

aldehyd, gemengt mit geringeren Quantitäten anderweitiger Produkte, von deren Untersuchung ich abstehen musste, da ich daraus keine constant siedenden Körper isoliren konnte. Das reine Valeron ist eine klare, farblose, bei längerem Aufbewahren blassgelblich werdende Flüssigkeit, von ätherischem, entfernt an Valeriansäure erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack. Dasselbe siedet bei 181—182° und besitzt bei 20° ein spec. Gewicht von 0,833. Ir Wasser ist das Valeron unlöslich, wogegen es sich in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löst.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden. I	Gefunden. II
C	76,06	75,88	75,79
H	12,70	12,86	12,85

Mit sauren schwefligsauren Alkalien lässt sich das Valeron nicht verbinden, es kann daher leicht von dem beigemengten Aldehyd getrennt werden.

Phosphorchlorid zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung, erst beim Erwärmen tritt eine Reaction ein, vermuthlich unter Bildung von Chlorsubstitutionsprodukten. Brom wirkt schon in der Kälte auf das Valeron ein, heftiger noch bei gelindem Erwärmen. Concentrirte Salpetersäure greift das Valeron heftig an, namentlich bei gelinder Erwärmung. Verdünnt man nach Vollendung der Reaction die resultirende Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich ein ölartiges Produkt ab, welches, nach wiederholtem Waschen mit Wasser, in Alkohol gelöst, mit Kali neutralisirt und mit Silberlösung versetzt, einen krystallinischen stickstoffhaltigen Niederschlag ergiebt.

Die Analyse dieses Körpers ergab:

	Berechnet.	Gefunden. I	Gefunden. II
C_4	20,0	—	—
H_6	2,5	—	—
N	5,84	—	—
Ag	45,0	44,92	45,04
O_4	26,66	—	—

Es würden diese Silbermengen ziemlich genau einem nitrobuttersaurem Silber von der Formel $C_4 H_6 (N O_2) Ag O_2$ entsprechen. Neben diesem Körper entstehen bei Behandlung des Valerons mit Salpetersäure noch Baldriansäure und Oxalsäure.

Capron. Nach den Angaben von Brazier und Gossleth*), welche das Capron in geringer Menge durch Destillation des capronsauren Baryts erhielten, ist dasselbe eine bei 165° siedende Flüssigkeit,

*) Annal. d. Chem. B. 75, p. 256.

es scheinen mir jedoch diese Beobachtungen mit einem Produkte gemacht zu sein, welches entschieden kein reines Capron war, denn von 110,0 rohen Capron, welche ich aus dem capronsauren Kalk dargestellt habe, gingen zwischen 160 und 170° nur sehr geringe Mengen über. Die Flüssigkeit fing bei 90° an zu sieden; es gingen jedoch bis 150° nur wenige Tropfen über, dann stieg das Thermometer rasch bis 200°. Die Hauptmenge destillirte zwischen 210 und 230° und nur eine unbedeutende Quantität eines bräunlichen Liquidums blieb in dem Siedekolben zurück. Es lag auf der Hand, dass in diesem, ungefähr 60,0 betragendem Destillate das Capron zu suchen war, und in der That liess sich auch hieraus eine beträchtliche Menge einer bis auf den letzten Tropfen constant siedenden Flüssigkeit isoliren.

Das Capron ist eine vollkommen farblose, bei längerem Aufbewahren gelblich werdende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche und brennendem Geschmacke. Es siedet bei 220—221° und besitzt ein spec. Gewicht von 0,822 bei 20°. Schon beim Abkühlen durch verdunstenden Aether erstarrte es zu einer strahlig krystallinischen Masse.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden. I	Gefunden. II
C	77,64	77,48	77,56
H	12,94	12,95	13,05

In seinem Verhalten gegen Mononatriumsulfit, Phosphorchlorid und Brom gleicht das Capron dem Valeron. Erwärmt man dasselbe mit concentrirter Salpetersäure, so erfolgt eine kräftige Einwirkung. Verdunstet man vorsichtig, nach vollendeter Reaction, die überschüssige Salpetersäure, so bleibt eine ölige Flüssigkeit zurück, aus welcher sich allmählig schuppenförmige Krystalle von rhombischer, tafelförmiger Gestalt ausscheiden. Dieselben scheinen der Krystallform und auch ihrem sonstigen Verhalten nach mit dem von Dessaigne*) durch längere Einwirkung von Salpetersäure auf Valeriansäure dargestellten Körper identisch zu sein. Silbersalze, welche ich aus beiden darstellte, ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

	Berechnet für	Gefunden. I aus Capron.	Gefunden. II aus Valeriansäure.
C_5	23,62	23,29	—
H_8	3,15	3,47	—
N	5,52	—	—
Ag	42,52	42,39	42,49
O_4	25,19	—	—

*) Annal. d. Chem. 79, S. 374.

Es stimmen diese Zahlen mit dem Nitrovaleriansauren Silber von der Formel $C_5 H_8 (N O^2) Ag O_2$ überein.

Als fernere Produkte entstehen neben diesem Körper, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Capron, noch Capronsäure und Oxalsäure.

Ob diese, bei Behandlung des Butyrons, Valerons und Caprons entstehenden Körper wirkliche Nitrosäuren sind, muss ferneren Versuchen vorbehalten werden, indem mir momentan von diesen Körpern nur so wenig zur Verfügung stand. Die Menge, in welcher sie sich bilden, ist eine so geringe, dass ich Reductionsversuche, sowie vollständige Analysen damit nicht vornehmen konnte.

Jedoch aus dem gelinden Verpuffen dieser Körper in der Wärme und der intensiv gelben Farbe, welche auftritt, wenn man die Lösung derselben mit Alkalien versetzt, sollte man vermuthen, dass sie in die Gruppe der Nitrokörper gehören.

Was die Bildungsweise dieser Körper anbetrifft, so scheint diese in der Weise vor sich zu gehen, dass das Carbonyl des Ketons in Verbindung mit einem HO sich an das eine der beiden Alkoholradikale lagert und so die entsprechende Fettsäure liefert, wogegen das andere, gewissermaassen im *status nascendi*, in den betreffenden Nitrokörper umgewandelt wird. Z. B.:

$$\begin{matrix} C_5 H_{11} \\ C O \\ C_5 H_{11} \end{matrix} + 3 H N O^3 = \left\{ \begin{matrix} C_5 H_{11} \\ C O O H \end{matrix} \right. + C_5 H_9 (N O^2) O^2 + 2 N O + 2 H^2 O.$$

Es wird diese Annahme bestätigt durch den Umstand, dass bei Behandlung der betreffenden Ketone mit Salpetersäure stets die gleichnamige Fettsäure und die nächst niedrigere Nitrosäure gebildet wird; also aus dem Valeron Valeriansäure und Nitrobuttersäure, aus dem Capron Capronsäure und Nitrovaleriansäure, ferner auch dadurch, dass bei Behandlung des Methylcaprons mit Salpetersäure kein derartiger Nitrokörper entsteht, sondern Capronsäure und Essigsäure. Wie bereits bemerkt, sind die Mengen, in welchen sich diese Körper bilden, verhältnissmässig sehr geringe, indem sich weitere Zersetzungsprodukte bilden, wofür schon die Oxalsäure spricht, welche stets in nicht unbedeutender Menge auftritt.

Ich veröffentliche diese noch unvollständigen Resultate, weil ich zunächst nicht beabsichtige, diese an und für sich mühsamen Untersuchungen weiter fortzusetzen, da momentan bereits eine Anzahl von Chemikern sich mit den Nitrokörpern der Fettsäurereihe beschäftigen und zwar anscheinend auf einem Wege, welcher glatter und lohnender zu sein scheint, als der von mir eingeschlagene.

Die folgende Tabelle, welche die Siedepunkte einer Anzahl von Ketonen enthält, zeigt, dass dieselben in ziemlich regelmässigen Inter-

vallen liegen. Wenn auch die Siedepunkte des Valerons, Caprons und Oenanthons nicht genau den berechneten entsprechen, so nähern sie sich doch jetzt denselben so, dass sie zu der Vermuthung berechtigen, das von Guckelberger dargestellte Caprylon sei ebenfalls kein reines Produkt gewesen, was eine nähere Untersuchung dieses Körpers bestätigen dürfte.

		Siedepunkt.
Aceton	CH_3COCH_3	56°
Propion	$C_2H_5COC_2H_5$	100°
Butyron	$C_3H_7COC_3H_7$	144°
Valeron	$C_4H_9COC_4H_9$	181—182°
Capron	$C_5H_{11}COC_5H_{11}$	220—221°
Oenanthon	$C_6H_{13}COC_6H_{13}$	264°
Caprylon	$C_7H_{15}COC_7H_{15}$	178° (?)

Schliesslich will ich noch des Methyl-Caprons $CH_3COC_5H_{11}$, welches ich durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem und capronsaurem Kalk erhielt, erwähnen. Dasselbe ist eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 155—156° siedet. (Popoff 144°)*) (nach Schorlemmer's Lehrbuch p. 211 bei 152°) und bei 20° ein spec. Gewicht von 0,813 (Popoff 0,828 bei 0°) besitzt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	73,68	73,45
H	12,28	12,32

Wie bereits erwähnt, erstarrt dieser Körper mit Mononatriumsulfit schon nach einigen Augenblicken zu einer Krystallmasse.

Berlin, im Juni 1872.

---

159. C. Freese: Zur Geschichte der Eisenphosphorete.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In einer der letzten Pariser Correspondenzen dieser Berichte S. 534 findet sich die Notiz, dass am 27. Mai Hr. Sidot der Pariser Academie über ein neues Phosphoreisen Fe^4P berichtet habe. Die Methode, nach welcher Hr. Sidot dieses vermeintliche Phosphoret erhielt, ist bereits vor 5 Jahren von mir in einer grösseren Arbeit über die Eisenphosphorete (Poggendorff's Annalen Bd. 132, S. 225) als eine den Eigenschaften der Eisenphosphorete nicht Rechnung tragende be-

*) Annal. d. Chem. B. 145, p. 283.

zeichnet und ist die Nichtexistenz eines solchen Phosphoreisens a. a. O. behauptet worden aus Gründen, die ich auch heute noch als zutreffend erachte.

Bei Anwendung dieser Methode ignorirt man allerdings die ziemlich umfassende Literatur über die Eisenphosphorete vollständig, aber man hat den Vortheil, dass man durch sie ebenso oft ein scheinbar anderes neues Phosphoreisen erhält, als man unter sonst gleichen Umständen den Durchmesser des Eisendrathe grösser oder kleiner gewählt hat, sobald man nur das Produkt als allein aus Eisen und Phosphor bestehend annimmt und ihm eine Formel beilegt, die einer Bauschanalyse des gleichzeitig Eisen und Phosphoreisen enthaltenden Körpers entspricht.

Diese Erklärung abgeben zu müssen, bedaure ich um so mehr, als durch die Nichtexistenz des fraglichen Phosphoreisens auch die in derselben Correspondenz S. 536. erwähnte Maumené'sche Theorie einer ihrer Stützen beraubt ist.

---

160. F. Kessler: Ueber die Bestimmung des Mangans in Roheisen, Stahl und Stabeisen.

(Eingegangen am 5. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bekanntlich wird bei dem gegenwärtigen Zustande der Eisenindustrie ein besonderer Werth auf den Mangangehalt gewisser Eisensorten gelegt. Ich bemühte mich deshalb schon seit längerer Zeit, ein Verfahren aufzufinden, welches frei von den vielerlei Fehlerquellen der bisher üblichen Methoden den Mangangehalt des Eisens mit Sicherheit zu bestimmen erlaubte. Indem ich die ausführliche Beschreibung eines solchen nebst den erforderlichen Belegen anderen Orts veröffentlichen will, theile ich in folgendem nur die Hauptpunkte desselben mit.

Wenn man eine salzsaure Lösung von Eisenchlorid durch Natriumcarbonat neutralisirt, bis der Niederschlag beständig wird und diesen dann durch vorsichtig zugesetzte Salzsäure eben wieder zur Lösung bringt, so erhält man eine Flüssigkeit, in welcher das noch vorhandene Eisenchlorid bekanntlich sein 14faches Aequivalent an Ferrihydrat gelöst hält, welche aber beim Kochen nichts ausscheidet. Um jetzt das Eisen durch Natriumacetat in der Siedehitze zu fällen, wird also theoretisch nur soviel erfordert, als nöthig ist, um das Eisenchlorid in Acetat überzuführen, oder 3 Mol. Acetat auf 15 Atome Eisen, d. i. etwa 1 Gewichtstheil krystallisirtes Natriumacetat auf 2 Gew. Th. Eisen. In der That gelingt es leicht, aus Lösungen, die mit gedachter Vorsicht neutralisirt sind, 1,1 Grm. Eisen auf 500 C.-C.

Flüssigkeit durch 1 Grm. Natriumacetat bei augenblicklichem Kochen vollständig auszufällen, selbst wenn vorher, um die mögliche Zersetzung anderer Acetate zu verhindern, noch 1 Grm. Essigsäure hinzugesetzt war. Unter solchen Umständen gehen auch bei hohen Mangangehalten des Eisens nur unbedeutende Mengen, beispielsweise von 13 Proc. nur 0,02 bis 0,05 pCt, bei geringen Gehalten entsprechend weniger in den Niederschlag.

Man erkennt aus dieser Thatsache leicht, dass die viel erheblicheren Verluste, die sonst bei genauen Versuchen gemeiniglich beobachtet werden, und die zu der Vorschrift, den Eisenniederschlag noch einmal zu lösen und zu fällen, geführt haben, lediglich durch die grossen Mengen von Natriumacetat verursacht werden, welche man allgemein für nöthig hält, bei der Fällung des Eisens anzuwenden. Eben hierdurch wird speciell das vorhandene Manganchlorür zum Theil in Acetat verwandelt, auf dessen leichte Spaltbarkeit in Oxydul und Säure man bisher zu wenig Gewicht legte. Wahrscheinlich lässt sich die verbesserte Methode auch auf die Trennung des Eisens von Zink, Kupfer, Nickel und Cobalt anwenden.

Ehe ich diesen Weg fand, bediente ich mich, um das neutralisirte Eisenchlorid zu zerlegen, des Natriumsulfats. Während hierbei auch grosse Salzmengen kein Mangan mitfällen, genügt schon 1 Grm. Glaubersalz für die Abscheidung von 1,1 Grm. Eisen. In Lösung bleibt nur eine kleine Menge des letzteren, welche aber für den Hauptzweck nicht störend ist.

Um das Auswaschen des Niederschlags zu ersparen, verdünne ich die erkaltete Flüssigkeit auf 500 C.-C., filtrire durch ein trocknes Filter und nehme 250 C.-C. des Filtrats, entsprechend 0,55 Grm. Originalsubstanz zur Fällung des Mangans. Soll diese durch weiteren Zusatz von Acetat und Brom bewirkt und das erhaltene Dioxyd, wie es im Plane lag, acidimetrisch titrirt werden, so tritt auch hier, namentlich bei hohen Mangangehalten, die leichte Zersetzbarkeit des Manganacetats, gestützt auf die Verbindungsfähigkeit des Mangandioxyds mit Monoxyden, also auch mit Manganoxydul, hindernd in den Weg; während doch die beabsichtigte Reaction ohne vorhergegangene Bildung von Manganacetat nicht stattfinden kann. Dieser störende Einfluss lässt sich verschiedentlich, am sichersten auf folgende Weise beseitigen.

Man löst 10 Grm. Natriumacetat in 150 C.-C. Wasser, setzt 50 C.-C. Bromwasser und dann in Zeitabschnitten von einer halben Stunde je circa 50 C.-C. obiger Manganlösung, beim dritten Male auch noch 50 C.-C. Bromwasser hinzu, ohne zu erwärmen. Hierbei fällt das Mangandioxyd stets aus so verdünnter Lösung, dass selbst bei 13 pCt. Mangangehalt nur 0,02 bis 0,03 pCt. als Monoxyd in dem Niederschlag, also für die folgende Bestimmung verloren gehen. Dagegen bleiben kleine, aber dem ganzen Gehalte ziemlich proportionale

Mengen von Mangan theils als Permanganat gelöst, theils an den Wänden der Gefässe haften und erfordern nach ihrer Reduction eine nochmalige analoge Behandlung.

Nachdem das freie Brom durch Erwärmen ausgetrieben ist, wird der Niederschlag filtrirt, mit verdünnter Natriumacetatlösung ausgewaschen, dann nebst dem Filtrum mit abgemessenen 5 bis 15 C.-C. fünftel Antimonchloridlösung und 15 C.-C. concentrirter Salzsäure reducirt, und die Flüssigkeit, mit 100 C.-C. Wasser verdünnt, durch zehntel Permanganatlösung zurücktitrirt. 1 C.-C. des letzteren entspricht dann 0,5 pCt. Mangan. Für geringere Mangangehalte, unter 1 pCt., verdreifacht man alle Quantitäten, und bearbeitet $\frac{1}{3}$ des Filtrats vom Eisenniederschlage, welche zuvor concentrirt werden, auf Mangan. 1 C.-C. Permanganat entspricht dann 0,1 pCt. Mn.

Den Titer der Permanganatlösung bestimmt man entweder durch einen Vergleich mit einer Lösung von Kaliumbichromat bekannten Gehalts (mittelst Antimonchlorid) oder indem man nach vorliegender Methode eine bekannte Menge von reinem Manganoxydul untersucht.

Durch Vermischung reiner Manganlösungen — ich benutzte dazu unter andern auch die zum Titriren gebrauchte Permanganatlösung und konnte dann von einer genauen Titerbestimmung derselben absehen — mit Lösungen von Eisen (dessen Mangangehalt ermittelt war) in verschiedenen Verhältnissen stellte ich Untersuchungsobjecte dar, die Eisensorten von 0,1 bis 13 pCt. Mangangehalt entsprachen. Nach Mitteln aus mindestens 4 Versuchen jeder Art wurden dabei

angewendet	0,118	0,218	0,568	1,051	3,050	7,048	13,045	pCt. Mn.
gefunden	0,116	0,216	0,548	1,053	3,028	7,006	12,982	
Differenz	0,002	−0,002	−0,020	+0,002	−0,022	−0,042	− 0,063	

Um die Wirkung der Fehlerquellen zu verdeutlichen, fällte ich, entgegen obiger Vorschrift, das Ferrihydrat durch 15 Grm. Natriumacetat, ohne freie Essigsäure, aus 300 C.-C. Flüssigkeit, wobei sich auf

	1,00	3,00	7,00	13,00	pCt. Mn.
Verluste von	0,21	0,60	0,87	1,06	

ergaben. Analog, jedoch bei weitem schwächer steigerten sich die Verluste, wenn abweichend von dem Normalverfahren das Mangan aus im Ganzen 210 C.-C. Flüssigkeit durch 15 resp. 30 Grm. Acetat auf einmal gefällt wurde und zwar im Maximum bei 13 pCt. Mangan auf 0,13 resp. 0,25 pCt.

Endlich habe ich noch durch vergleichende Versuche festgestellt, dass von den das Eisen häufig begleitenden Metallen: Kupfer, Nickel und Cobalt zwar jedes mehr oder weniger in den Manganniederschlag eingeht, Kupfer und Nickel jedoch nur als Monoxyde, Cobalt als Sesquioxyd. Nur das letztere also verursacht, wenn man es nicht

besonders abscheidet, nach dieser Methode einen kleinen Fehler: man findet äusserstenfalls den Mangangehalt um einen Betrag zu hoch, welcher der Hälfte der vorhandenen Cobaltmenge aequivalent ist.

Iserlohn, im Juni 1872.

---

161. Felix Wreden: Notiz über die Reduction des Isoxylols und der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen.

(Eingegangen am 27. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Ueber die Reduction der aromatischen Kohlenwasserstoffe liegen bis jetzt Untersuchungen von Berthelot (Bull. de Soc. chim. Paris 1868) und Baeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CLV. p. 266) vor. Wie bekannt, erhitzte Berthelot nur mit 60 Gwth. rauchender Jodwasserstoffsäure bei 280°, während Baeyer trockenes Jodphosphonium und höhere Temperatur anwandte. Beide berühmten Forscher sind zu abweichenden Resultaten gelangt, was in der verschiedenen Wahl der reducirenden Agentien eine Erklärung findet. Berthelot gelang es von allen Gliedern der Benzolreihe zu den Gliedern der Sumpfgasreihe überzugehen, während Baeyer Benzol nicht reduciren konnte; dessen Homologe aber nahmen auf je ein substituirendes Methyl 2H auf, so dass Toluol — $C_7 H_{10}$, Mesitylen — $C_9 H_{18}$ lieferte u. s. w.

Da es mir im Laufe meiner Untersuchungen über die Campher-säure daran gelegen war Reductionsprodukte des Isoxylols darzustellen und beide erwähnten Reductionsmethoden umständlich in der Ausführung sind, so suchte ich nach einem leichter ausführbaren Verfahren; dabei hat sich herausgestellt, dass bei Zusatz von etwas rothem Phosphor zu einer bei 0° rauchenden Jodwasserstoffsäure 12 Gwth. derselben zur Reduction von 1 Gwth. Isoxylol und Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bis auf 230° — 240° *) genügen. Anfänglich beobachtet man in den Röhren Bildung von Jodphosphonium und zwar geht dem Augenschein nach die Reaction nach der von Oppenheim **) gegebenen Gleichung, nämlich aller Phosphor in phosphorige Säure und Jodphosphonium über, welches bei weiterem Erhitzen verschwindet, während freies Jod sich ausscheidet. Beim Oeffnen der Röhren nach beendeter Reaction entweicht Wasserstoff und gasförmiger Jodwasserstoff; ***) Phosphorwasserstoff konnte nicht beobachtet werden. Das

---

*) Ich erhitzte die Röhren in einem von Hrn. Mechaniker Desaga bezogenen Luftbade, in welchem die Enden desselben bedeutend aus dem Kasten hervorragen. Im Oelbade von Berthelot würde daher eine niedere Temperatur genügen.

**) Jahresbericht für Chemie 1864. S. 189. Bei 160°.

***) Derselbe bildete an der Luft weisse Nebel und wurde ausserdem an dem charakteristischen Hg- und Pb-Niederschlage erkannt.

Auftreten von Jodphosphonium zu Anfang des Erhitzens und von gasförmigem Jodwasserstoff zu Ende der Reaction zeigt, dass beide reducirende Agentien wirksam sind und dass letzteres bis zu Ende in höchst concentrirtem Zustande verbleibt; während bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure allein, nach Berthelot die Stärke derselben mit dem ausgeschiedenen Jod beständig abnimmt und daher grössere Quantitäten ersterer und höhere Temperatur erforderlich sind. Ein Zerspringen der Röhren ist unter Anwendung folgender Verhältnisse nicht zu befürchten: von den mit je 2 C.-C. Isoxylol, ½ Gr. rothen Phosphors, 10 C.-C. rauchender Jodwasserstoffsäure beschickten 10 Röhren platzte keine einzige; während dagegen keine von den 5 Röhren mit grösserer Beschickung oder verhältnissmässig mehr Phosphor den Druck auszuhalten vermochte.

Dass dieses am Isoxylol erprobte, abgeänderte Verfahren auch beim Benzol und seinen übrigen Homologen anwendbar sein wird, darf wohl kaum einem Zweifel unterliegen.

Nach 24stündigem Erhitzen (die ersten 12 Stunden bei 170°, die letzten bei 240°) wurden die Röhren entleert, das erhaltene auf Wasser aufschwimmende Oel gewaschen und 3 Tage mit Brom in der Kälte digeriren gelassen; die Bromüre über Chlorcalcium getrocknet gaben bei der Destillation einen von 124°—140° übergehenden Theil; bei 140° begann Bromwasserstoffentwickelung und wurde die Destillation abgestellt. Die von 124°—140° siedende Fraction wurde 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit englischer Schwefelsäure bei 100° erhitzt, darauf von der dunkel gefärbten Schwefelsäure abgehoben, wobei Geruch nach schwefligsaurem Gas auftrat; der Haupttheil destillirte um 121°; er wurde 8 Stunden mit Natrium im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erwärmt und abdestillirt. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

0,18 Gr. Sub. gaben 0,555 Gr. CO_2 und 0,238 Gr. H_2O, d. h. 84,08 pCt. C und 14,69 pCt. H. Trotz des Reinigens durch Natrium und gleich darauf folgenden Abwägens der destillirten Substanz zur Analyse, enthielt dieselbe dennoch Sauerstoff (84,08 + 14,69 = 98,77). Sie wurde desshalb noch einmal mit Natrium 3 Stunden bei 150° erhitzt und abdestillirt, wobei alles bei 115°—118° überging. Erhalten wurden 0,7 Gr. aus 10 Gr. Isoxylol. Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

0,151 Gr. Sub. gaben 0,4687 Gr. CO_2, und 0,2032 Gr. H_2O
d. h. 84,65 pCt. C und 14,95 pCt. H

Eine Dampfdichtebestimmung nach Hofmann im Wasserdampf ergab die Zahl 3,86.

Fasst man diese Data zusammen, so erweist sich, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff ein Gemenge von C_8H_{16} und C_8H_{18} ist. Die berechneten Werthe sind:

	C_8H_{16}	C_8H_{18}	Mittel.	Gefunden.
C	85,7	84,2	84,9	84,65
H	14,3	15,8	15,0	14,95
D. D.	3,87	3,94		3,86

Mangel an Material liess mich vor der Hand keine fernere Trennung vornehmen. Eine annähernde Bestimmung zeigte, dass das sp. Gewicht zwischen 0,76—0,77 fallen müsse. Was folglich Siedepunkt, sp. Gewicht, Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff (auch Geruch) anbelangt, steht das erhaltene Gemenge den aus der Camphersäure derivirenden Kohlenwasserstoffen nahe. Ueber eine vergleichende Untersuchung des aus Camphersäure *) und aus Isoxylol derivirenden Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} werde ich demnächst berichten.

St. Petersburg 11./23. Juni 1872.

---

162. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann).

VI. Azophenylen aus Paraazobenzoësäure (Azodracylsäure).

Die Entdeckung des Azophenylens als Destillationsprodukt des azobenzoësauren Kalkes legte den Gedanken nahe, azodracylsauren Kalk der gleichen Reaction zu unterwerfen in der Hoffnung, etwa ein isomeres Azophenylen zu erhalten. Die Untersuchung hierüber, die ich Hrn. H. Pfeifer auszuführen veranlasste, hat jedoch auf das schlagendste ergeben, dass das nämliche Azophenylen aus der Paraazobenzoësäure hervorgeht, welches Hr. Rasenack aus der Azobenzoësäure erhielt. — Bei der Darstellung der Nitrodracylsäure auf die gewöhnliche Weise, durch Oxydation von Toluol durch Salpetersäure, hat Hr. Pfeifer eine Reihe von Beobachtungen über den verschiedenen Verlauf dieser Reaction unter verschiedenen Umständen gemacht, die er an einem anderen Orte ausführlicher beschreiben wird: Hier sei nur hervorgehoben, dass die Angabe des Hrn. Rasenstiehl — wonach bei Anwendung concentrirterer Säure vornehmlich festes Nitrotoluol, bei Anwendung verdünnterer Säure mehr flüssiges Nitrotoluol gebildet wird — als vollkommen richtig erfunden wurde. — Bei der Ueberführung der Nitrosäure in die Azosäure fand Hr. Pfeifer, ganz in Uebereinstimmung mit der Beobachtung, die Hr. Rasenack bei der Darstellung der Azobenzoësäure machte, dass nicht die der Gleichung:

$$2(C_7H_5NO_4) + 8Na + 4H_2O = 8(NaOH) + C_{14}H_{10}N_2O_4$$

*) Siehe Ztschft. f. Ch. 1871, S. 99.

entsprechende Natriummenge für die Umsetzung verbraucht wird, sondern dass schon, wenn etwa $\frac{3}{4}$ der danach berechneten Natriummenge in Form von Amalgam zugesetzt ist, eine lebhafte Wasserstoffentwicklung auftritt. —

Bei Destillation des azodracylsauren Kalkes, und zwar mit oder ohne weiteren Kalkzusatz, erhält man in der Vorlage eine dunkelrothe, ölige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt: durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle liefert dieselbe lange rothe Nadeln, bei deren Sublimation aus dem Platintiegel nun Hr. Pfeifer genau die schönen, feinen, hellgelben Nadeln erhielt, wie sie von Hrn. Rasenack beschrieben sind. — Den Schmelzpunkt dieser Nadeln (Hr. Pfeifer fand ihn bei 171° C., Hr. Rasenack 170—171° C.), die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol, Wasser und Aether, das Verhalten gegen verdünnte und concentrirte Schwefelsäure — fand Hr. Pfeifer auf das genaueste mit den Angaben des Hrn. Rasenack übereinstimmend. — Ebenso konnte aus den gelben sublimirten Nadeln durch Einwirkung von Schwefelammonium leicht das Hydrazophenylen mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten werden, so dass wohl absolut kein Zweifel mehr an der Identität der, aus azobenzoësaurem und azodracylsaurem Kalk erhaltenen, Produkte sein kann.

Ohne vor der Hand hier auf die theoretischen Schlussfolgerungen, die sich aus dieser interessanten Thatsache ziehen lassen, einzugehen, bemerke ich, dass ich in nächster Zeit auch über das Destillationsprodukt der dritten Azobenzoësäure berichten zu können hoffe, da deren Darstellung in Folge der schönen Entdeckung der Metanitrobenzoësäure durch die HH. Beilstein und Kuhlmann erschlossen ist. Ich habe wenigstens durch vorläufige Versuche gefunden, dass diese neue Nitrobenzoësäure aus Zimmtsäure sich gegen Natriumamalgam ebenso verhält, wie die gewöhnliche Nitrobenzoësäure, bin aber im Augenblick noch nicht im Besitz genügender Mengen der so erhaltenen Azosäure, um über ihr Verhältniss zu den bekannten Azobenzoësäuren, oder über das Zersetzungsprodukt ihres Kalksalzes Etwas näheres angeben zu können. — Schliesslich sei erwähnt, dass Hr. Dr. Pfeifer gegenwärtig mit dem genaueren, vergleichenden Studium der Azobenzoësäure und Azodracylsäure beschäftigt ist.

163. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 18. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

VII. Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Jodallyl.

Die merkwürdige Umsetzung, welche das Bichlorglycid (diese Ber. V. 360) beim Kochen mit alkoholischer Cyankaliumlösung erleidet, insofern unter Ammoniakentwicklung Tricarballylsäure gebildet *) wird, führt natürlich zu der interessanten Frage, ob aus organischen Chloriden, Jodiden u. s. w., in deren Kohlenstoffkernen mehrfach untereinander gebundene Kohlenstoffatome vorhanden sind, allgemein Säuren mit mehr Carboxylgruppen, also mehrbasischere Säuren gebildet werden, als der Anzahl der Halogenatome entspricht. — Ich beabsichtige diese Frage in den verschiedensten Richtungen zu verfolgen und theile im folgenden zunächst das Resultat einer Untersuchung mit, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Kölver über das Verhalten des Jodallyls gegen überschüssiges Chlorkalium ausgeführt habe. —

Reines Jodallyl wurde mit 2 Mol. Cyankalium unter Zusatz von wenig Alkohol im Rohre eingeschmolzen und 2 Tage lang im Salzbade erhitzt: beim Oeffnen des erkalteten Rohres zeigte sich kein Druck und keine Spur von Ammoniakgeruch; als aber nun die ganze Masse in einem Kolben mit offenen Rückflusskühler erhitzt wurde, konnte Tage lang eine ununterbrochene Ammoniakentwicklung beobachtet werden. Um die Reaction zu beschleunigen wurde nach 3 Tagen eine wässrig-alkoholische Kalilauge zugegeben und solange mit Erhitzen fortgefahren, bis die Ammoniakausscheidung, die nach dem Kalizusatz sofort eine bedeutend gesteigerte geworden war, aufhörte. In der nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibenden Lösung ist, neben verhältnissmässig wenig crotonsaurem Kali, das Kalisalz einer festen krystallinischen Säure enthalten. Beide Säuren lassen sich leicht trennen, einmal dadurch, dass man nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure die Crotonsäure unter öfterer Erneuerung des Wasser abdestillirt, und dann den Rückstand mit Aether ausschüttelt, bei dessen Verdunstung die zweite Säure sich krystallinisch ausscheidet; oder dadurch, dass man unter Verlorengeben der Crotonsäure nach schwachem Uebersättigen der alkalischen Flüssigkeit mit Salpetersäure mittelst essigsaurem Blei fällt, wodurch das Bleisalz der festen Säure gleich ziemlich rein ausgeschieden wird.

*) Wir haben durch den Versuch, das trage ich meiner frühern Mittheilung nach, constatiren können, dass schon nach alleinigem Erhitzen mit Cyankalium, ohne Kochen mit Kalihydrat, nicht unbedeutende Mengen von Tricarballylsäure in der Lösung vorhanden sind.

Die durch Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure krystallisirte in farblosen, mehr oder weniger zu Rosetten gruppirten Nadeln. Bis jetzt haben wir nur ein Silbersalz analysirt, das wahrscheinlich durch eine Spur crotonsauren Silbers verunreinigt war, dessen Analyse aber keinen Zweifel lässt, dass wir es hier mit einer 2basischen Säure von der Formel: $C_5H_8O_4$ zu thun haben: Gefunden wurden 18,02 pCt. C, 2,30 pCt. H und 61,72 pCt. Ag, während die Zusammensetzung: $C_5H_6Ag_2O_4$ — 17,34 pCt. Ag, 1,74 pCt. H und 62,42 pCt. Ag verlangt: Uebrigens habe ich weiter aus einem nochmals gereinigtem Silbersalz 62,3 pCt. Ag erhalten. — Bei einer Verarbeitung von 30 Grm. Jodallyl wurden etwa 20 Grm. dieser Säure erhalten, mit deren genauerer Untersuchung ich soeben beschäftigt bin; doch kann ich wohl jetzt schon sagen, dass ich keinen Zweifel hege, dass dieselbe mit der Brenzweinsäure identisch ist: die krystallisirte Säure schmilzt etwa bei 100° C. und ihre Salze, deren Analysen ich in Kurzem werde mittheilen können, zeigen im Allgemeinen die Eigenschaften, die von den entsprechenden brenzweinsauren Salzen angegeben werden. —

Es lag nach diesen Beobachtungen der Gedanken nahe, dass überhaupt alle organischen Verbindungen, die in ihrem Stammkern doppelt mit einander gebundene Kohlenstoffatome enthalten, unter geeigneten Umständen beim Behandeln mit Cyankalium zunächst Cyanwasserstoff zu assimiliren im Stande wären und dann bei fortgesetztem Kochen, oder noch schneller beim Erhitzen mit Kalihydrat, die Cyangruppe in die Carboxylgruppe überführen zu lassen vermöchten; dass also z. B. aus den sogenannten Oelsäuren auf diesem Wege einfach die um ein Kohlenstoffatom reicheren, zweibasischen Säuren der Bernsteinsäurereihe erhalten werden könnten u. s. w. — Allein eine Reihe von Versuchen, die ich zunächst mit Acrylsäure, Crotonsäure und Oelsäure ausführte, zeigten, dass dieses nicht der Fall ist, sondern dass beim Kochen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung einfach Blausäure entwickelt wird, ohne dass die Addition von Blausäure und weiter die Bildung einer zweibasischen Säure erfolgt; und in gleicher Weise verhält sich auch das Kalisalz der Aconitsäure mit 2 Atomen Base gegen Cyankalium — auch hier wird nicht die gehoffte 4basische Säure erhalten, sondern es resultirt wieder unveränderte Aconitsäure. —

Demnach tritt nur bei gleichzeitiger Cyansubstitution für ein Halogenatom diese interessante Blausäureaddition ein, und ich beabsichtige nun weiter zu untersuchen, ob auch halogenisirte Säuren, deren Kerne doppelt mit einander gebundene Kohlenstoffatome enthalten, wie z. B. Chlorcrotonsäure unserer Reaction fähig sind: man müsste begreiflicherweise in diesem Fall aus der letzteren Säure eine 3basische Säure (Tricarballylsäure?) erhalten. —

Zum Schluss möchte ich hier erwähnen, dass ich, da bei der oben erwähnten Darstellung der Brenzweinsäure nicht unbedeutende Mengen von Crotonsäure erhalten wurden, das Verhalten derselben beim Schmelzen mit Kali wiederholt und dabei die Angabe Kekulé's, dass dabei nur Essigsäure gebildet wird, vollkommen bestätigt gefunden habe. Meine frühere irrthümliche Angabe, nach der Propionsäure entstehen sollte, erkläre ich mir dadurch, dass ich ein altes, durch Buttersäure verunreinigtes, Präparat für den erwähnten Versuch verwendete. —

---

164. Julius Thomsen: Ueber die Angaben des Quecksilbercalorimeters.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Schon zwei Mal früher habe ich in diesen Berichten die Unsicherheit der Angaben des Quecksilbercalorimeters in besonderen Mittheilungen besprochen, komme aber hier wieder auf diesen Gegenstand zurück, gelegentlich einer Mittheilung des Hrn. P. A. Favre: „*Observations sur les critiques dont le calorimètre à mercure a été l'objet*," welche in *Annales de chimie et de physique* (4) XXVI sich befindet.

Es ist mir sehr angenehm, dass eben dieser Gelehrte, der das Quecksilbercalorimeter in die Wissenschaft eingeführt hat und von allen Forschern die genaueste Kenntniss der Eigenthümlichkeiten dieses Apparats besitzen muss, sich über diesen Gegenstand geäussert hat, obgleich seine geschätzte Mittheilung erst ziemlich spät erschienen ist.

Die Frage über die Zuverlässigkeit der Angaben des genannten Calorimeters ist nämlich eine für die Wissenschaft sehr wichtige Frage, weil mehrere, besonders französische Naturforscher, mit diesem Calorimeter arbeiten und der Werth, den man ihren Resultaten beilegen kann, demnach ganz von Beantwortung dieser Frage abhängig ist.

Hr. Favre ist mit mir einverstanden, dass die Angaben der älteren Quecksilbercalorimeter als unsicher zu betrachten sind, besonders wo es sich um schwächere Wärmephänomene handelt, und dass die Ursache der Unsicherheit in der Unvollkommenheit der Construction der älteren Calorimeter zu suchen ist. Hr. Favre ist aber der Meinung, dass die Angaben der neueren, verbesserten Quecksilbercalorimeter als genau anzusehen sind und demnach volles Vertrauen verdienen. In dieser Beziehung bin ich mit dem geehrten Forscher nicht einverstanden, und ich werde mich hier auf diesen Punkt beschränken.

Damit ein zweckmässig eingerichtetes Quecksilbercalorimeter genaue Resultate geben kann, ist es nothwendig, dass es unter ganz normalen Umständen arbeitet, und dass die Einheit des Calorimeters genau bestimmt ist und sich nicht durch verborgene Ursachen ändern kann. Dass diese Bedingungen nicht leicht zu erreichen sind, geht aus den neueren Versuchen des Hrn. Favre und Valson hervor.

Im *Compt. rend.* Vol. 73, 717 (1871) hat Favre die latente Lösungswärme einer Reihe von Salzen bestimmt, welche, mit einer Ausnahme, eine überraschende Uebereinstimmung mit der von mir nach meiner calorimetrischen Methode bestimmten Werthe zeigten und von welchen ich einige in diesen Berichten II, 702 mitgetheilt habe. Da meine dort mitgetheilten Zahlen alle für 400 Aequivalente Wasser auf jedes Aequivalent des Salzes bestimmt sind, die Versuche von Favre und Valson aber wechselnde Wassermengen enthalten, habe ich aus meinen Versuchen diejenigen ausgewählt, welche sich bezüglich der Wassermenge ersteren am nächsten anschliessen.

In den folgenden Tafeln sind alle Werthe für 1 Mol. der Salze berechnet; es bezeichnet *a* die Anzahl der zur Lösung verwendeten Moleküle Wasser und *R* die latente Wärme.

Tafel I.	Favre und Valson.		Thomsen.	
	a	*R*	*a*	*R*
K_2SO_4	193	— 6194°	400	— 6320°
$NaSO_4.10H_2O$.	358	18670	400	18662
Am_2SO_4	147	1962	200	2320
$ZnSO_4.7H_2O$ . .	319	4004	400	4210
$CuSO_4.5H_2O$ . .	278	2630	400	2764
KNO_3	112	8344	200	8456
$AmNO_3$	133	6045	100	6129
KCl	103	4574	100	4351
AmCl	75	3820	200	3869
Summa		— 56243°		— 57081°

Mit Ausnahme der Zahl des schwefelsauren Ammoniaks stimmen sämmtliche Zahlen sehr gut überein; wie aus der Summa hervorgeht, beträgt die Abweichung durchschnittlich nur $1\frac{1}{2}$ pCt., und wenn die Zahl des genannten Salzes getrennt wird, reducirt sich die Differenz auf 1 Procent.

In derselben Abhandlung befindet sich eine andere Versuchsreihe, die mit den von mir publicirten Werthen eine ebenso grosse Uebereinstimmung zeigen; es sind dieses die Versuche über die Zersetzung des Baryumchlorids durch Sulphate.

Tafel II.	Favre.	Thomsen.
($Ba\,Cl^2$ Aq, $Am^2\,SO^4$ Aq)	5552c	5408c
- Cu -	5486	5616
- Na^2 -	5276	5240
- Zn -	5470	5504
Summa	21784c	21768c

Meine hier besprochenen Versuche befinden sich in Pogg. Ann. CXLIII, S. 527 als Versuch No. 378, 422, 376 und 421.

Die Resultate der beiden Versuchsreihen stimmen sehr gut mit einander überein; die grösste Abweichung beträgt etwa 2½ pCt., aber die Abweichungen heben sich gegenseitig auf, so dass die Summe für beide Reihen gleich gross wird.

Diese grosse Uebereinstimmung in den Resultaten entsprechender Versuche — die eine Reihe von Hrn. Favre mit dem verbesserten Quecksilbercalorimeter und die andere Reihe von mir mit meinem Calorimeter angestellt — war mir sehr angenehm, denn sie schien anzudeuten, dass es endlich Hrn. Favre gelungen sei, den Angaben des neuen Quecksilbercalorimeters eine von den älteren Instrumenten dieser Art nie erreichte Zuverlässigkeit zu verleihen.

Leider sollte dieses nur eine Täuschung sein! In dem *Compt. rend. LXXIV, p.* 1025 oder ein halbes Jahr nach der Publication der besprochenen Zahlen geben die HH. Favre und Valson anstatt der für die Zersetzung des Baryumchlorids mittelst Ammoniumsulphats in der Tafel II. sich befindenden Zahl 5552c nun die Zahl 6558c, und machen in der die Abhandlung schliessenden Anmerkung die überraschende Mittheilung, dass sämmtliche 4 in der obigen Tafel II. von Ihnen bestimmten Zahlen falsch sind und auf einem Irrthum beruhen. „*Cette erreur provient uniquement de ce que les résultats fournis par les expériences ont été calculés en partout d'un poids déterminé de chlorure de bargum considéré à l'état anhydre, tandis que ce sel cristallise avec 2 équivalents d'eau.*" Die von Favre und Valson rectificirten Zahlen sind nun die folgenden, denen ich zur Vergleichung die oben besprochenen und meine entsprechenden Bestimmungen beifüge.

Tafel III.	Favre, 1871.	Thomsen.	Favre und Valson, 1872.
($Ba\,Cl^2$ Aq, $K^2\,SO^4$ Aq)	—	5280c	6714c
- Am^2 -	5552c	5408	6558
- Cu -	5486	5616	6658
- Na^2 -	5276	5240	6740
- Zn -	5470	5504	6648
- H^2 -	—	9152	10106

Meine Versuche mit dem Kaliumsulphat und der Schwefelsäure befinden sich als Versuch No. 377 und 375 l. c. S. 525—527.

Durch diese neuen Bestimmungen von Favre und Valson ist nun wiederum die Uebereinstimmung zwischen den Angaben des Quecksilbercalorimeters und den meinigen verschwunden; denn die Differenzen betragen durchschnittlich 20 pCt.

In wenigen Worten ist also das Resultat folgendes. In der erstgenannten Abhandlung vor Schluss des Jahres 1871 publicirte Hr. Favre die in den obigen Tafeln I. u. II. enthaltenen Werthe, welche mit meinen schon damals publicirten sehr nahe übereinstimmen; im Frühjahr 1872 aber corrigiren die HH. Favre und Valson die in der Tafel II. enthaltenen Zahlen, wodurch eine Abweichung von 20 pCt. zwischen den neuen und den meinigen Zahlen hervortritt, und als Ursache zur Correction wird eine für die erste Reihe unrichtig angewandte Calculation angegeben.

Nun bin ich aber im Stande zu beweisen, dass meine in der Tafel II. u. III. enthaltenen Zahlen genau sind; denn jede dieser Zahlen habe ich nach verschiedenen Methoden bestimmt und übereinstimmende Resultate erhalten. Nehmen wir als Beispiel die Zersetzung des Natriumsulphats durch Baryumchlorid, wo sich Natriumchlorid und Baryumsulphat bildet. Das Wärmephänomen der doppelten Zersetzung ist demnach aus 4 Gliedern zusammengesetzt, die ich mit a, b, c und d bezeichnen werde, indem

$$a = (\overline{\overline{Ba}}\,Aq,\ SO^3\,Aq)$$
$$b = (\overline{\overline{Ba}}\,Aq,\ 2ClH\,Aq)$$
$$c = (2\overline{Na}\,Aq,\ 2ClH\,Aq)$$
$$d = (2\overline{Na}\,Aq,\ SO^3\,Aq)$$

und es ist dann

$$(Ba\,Cl^2\,Aq,\ Na^2\,SO^4\,Aq) = (a - b + c - d).$$

Alle diese 4 Werthe habe ich direct durch die Neutralisation bestimmt. Ferner habe ich mehrere ihrer Differenzen direct bestimmt; erstens die Differenz $(a - b)$ durch Zersetzung von Chlorbaryum mittelst Schwefelsäure, d. h.

$$(a - b) = (Ba\,Cl^2\,Aq,\ SO^3\,Aq);$$

zweitens die Differenz $(a - d)$ durch Zersetzung des Natriumsulphats mittelst Barytwasser, d. h.

$$(a - d) = (Na^2\,SO^4\,Aq,\ \overline{\overline{Ba}}\,Aq);$$

drittens die Differenz $(d - c)$ nach der von mir entwickelten Methode der partiellen Zersetzung, indem einerseits Schwefelsäure auf Chlornatrium reagirt, und andererseits Chlorwasserstoffsäure auf Natriumsulphat, d. h.

$$(d - c) = (2Na\,Cl\,Aq,\ SO^3\,Aq) - (Na^2\,SO^4\,Aq,\ 2Cl\,H\,Aq).$$

Ich gebe nun hier die Resultate meiner Versuche mit gleichzeitiger Angabe der Nummern der Versuche, mittelst welcher man leicht in meinen Abhandlungen in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie das Detail derselben finden wird.

$a =$	36896^c	Versuch No.	357
$b =$	27784	- -	371
$c =$	27488	- -	368
$d =$	31378	- -	1
$(a - b) =$	9152	- -	375
$(a - d) =$	5492	- -	363
$(d - c) =$	3852	- -	31 und 36
$(a - b + c - d) =$	5240	- -	376

Aus diesen directen Bestimmungen erhalten wir nun folgende Werthe für die gesuchte Reaction:

$$a - b + c - d = 5222^c$$
$$(a - b) + c - d = 5262$$
$$(a - b) - (d - c) = 5300$$
$$a - b - (d - c) = 5260$$
$$(a - d) - b + c = 5196$$
$$(a - b + c - d) = 5240$$

Aus obigen 8 directen Bestimmungen verschiedener Processe leiten sich für die fragliche Reaction 6 Werthe ab, deren Mittelwerth 5247^c ist und ganz mit der letzten Zahl 5240^c, welche die directe Bestimmung der Reaction enthält, übereinstimmt.

Anstatt 5240^c gaben aber die genannten Forscher in ihrer zweiten Mittheilung die Zahl 6740^c, welche um 1500^c zu hoch ist, während sie die in ihrer erstgenannten Abhandlung enthaltenen Zahl 5276^c, welche nur um 36^c von meiner abweicht, als unrichtig betrachten.

Nach dem Entwickelten wird wohl Niemand daran zweifeln, dass meine Zahl 5240^c als richtig zu betrachten ist und dass demnach die von Favre und Valson angegebene Zahl 6740^c unrichtig ist. Da ferner alle übrigen in der Tafel III. enthaltenen Zahlen sich in ähnlicher Weise durch die von mir publicirten thermochemischen Bestimmungen controliren lassen und durch die Controle übereinstimmende Resultate geben, ist es zweifellos, dass sämmtliche in der vierten Spalte der Tafel III. nach Favre und Valson angeführten Zahlen falsch sind.

Die Unsicherheit in den Bestimmungen des Quecksilbercalorimeters ist durch diese Versuche wiederum dargelegt, gleichzeitig aber erblickt man eine wahrscheinliche Ursache der Nicht-Uebereinstimmungen.

Es scheint sich die Einheit des Quecksilbercalorimeters durch

unbekannte oder nicht leicht wahrnehmbare Ursachen ändern zu können, wodurch sich der absolute, aber nicht der relative Werth der Angaben ändert. Hr. Favre scheint hierauf aufmerksam geworden zu sein, denn es steht in seiner besprochenen Mittheilung: „*Si la calorie a été mal déterminée, les résultats absolus fournis par les expériences seront tous inexacts; mais ils conservent toujours une valeur relative. Ils sont, du reste, facile à corriger. En effet, après avoir établi la valeur réelle de la calorie, il suffit de faire une détermination exacte pour rectifier toutes les autres.*" Zur Erzielung genauer Resultate mit einem so complicirten Apparate scheint es mir nothwendig, fast täglich die Einheit zu controliren; ob dieses geschehen, ist mir unbekannt.

Wäre die Mittheilung nicht gemacht, dass die in der Tafel II. nach Hrn. Favre angegebenen Resultate als ungenau zu betrachten sind, weil das Baryumchlorid als wasserfrei in die Berechnung eingeführt wurde, dann schien es mir angemessen, die Abweichungen in der Art zu erklären, dass die Einheit des Calorimeters bei der Ausführung der gleichzeitig publicirten Versuche der Tafeln I. u. II, welche mit meinen Versuchen sehr genau übereinstimmen, genau bestimmt war, dass aber die Einheit des Calorimeters sich später geändert hat, wodurch die Angaben der zweiten Abhandlung zu hoch ausgefallen sein möchten. Es würde dadurch auch erklärt sein, wesshalb ein Paar andere Bestimmungen der zweiten Abhandlung, nämlich die Zersetzung des Kali-Thonerde-Alauns und des Kali-Chromoxyd-Alauns mittelst Baryumchlorid, zu grosse Resultate gegeben haben. Meine Resultate sind als Versuch No. 450 und 451 publicirt und sind mit denjenigen der HH. Favre und Valson verglichen pro Molekül folgende:

	Favre u. Valson.	Thomsen.
Kali-Thonerde-Alaun	30052^c	25628^c
Kali-Chromoxyd-Alaun	29534	24544.

Da nun aber die HH. Favre und Valson die Resultate der Versuche der Tafel II, welche mit den von mir bestimmten und mehrfacher Art controlirten (siehe oben) Resultaten vollständig übereinstimmen, als unrichtig betrachten, weil bei ihrer Berechnung das Baryumchlorid als wasserfrei in die Rechnung eingeführt ist, so ist das Resultat noch ungünstiger für das Quecksilbercalorimeter, denn es werden dann sowohl die Resultate der Tafel II. als die der Tafel III. unrichtig, erstere weil sie dem fraglichen Process nicht entsprechend doch das richtige Resultat gegeben haben, letztere weil sie für denselben Process ein falsches Resultat gegeben haben.

Niemand wird sich nach dem oben Entwickelten darüber wundern können, dass ich bezüglich des Quecksilbercalorimeters noch stets der Meinung bin, dass es bis jetzt noch nicht ge-

lungen ist, mit demselben constante Resultate zu erhalten, und dass desshalb alle Resultate, welche mit diesem Calorimeter erreicht werden, fortwährend als zweifelhaft betrachtet werden müssen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juli 1872.

---

165. F. Beilstein: Ueber den Nachweis von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen.

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Man kommt bei organisch-chemischen Untersuchungen oft in den Fall eine Substanz auf Chlor, Brom oder Jod prüfen zu müssen. Das gewöhnliche Verfahren — Glühen mit Kalk — ist nicht nur umständlich zeitraubend, sondern verlangt auch häufig besondere Vorsicht: Körper wie Monochlorbenzol oder Monochlortoluol sind nicht leicht durch Kalk zu zersetzen. Dieser Umstand hat schon vor längerer Zeit E. Erlenmeyer*) veranlasst ein einfacheres Verfahren in Vorschlag zu bringen, nach welchem man die organische Substanz in einer zum Glühen erhitzten Proberöhre zersetzt. Das freie Jod, respective HCl, HBr, HJ, erkennt man dann durch Silberlösung. Auf diese Weise gelingt es in der That leicht sich in vielen Fällen von der Gegenwart der Halogene rasch zu überzeugen.

In dem Folgenden will ich auf ein Verfahren aufmerksam machen, das ohne im Prinzip neu zu sein, unter Anwendung verschwindend kleiner Mengen Substanz, ohne weitere Vorbereitung in wenig Secunden die Halogene in beliebigen organischen Substanzen nachzuweisen gestattet. Dasselbe gründet sich auf die bekannte Berzelius'sche Reaction des Nachweises von Cl, Br, J in Mineralsubstanzen vermittelst Kupferoxyd und Phosphorsalz. Für organische Substanzen ist nur das Phosphorsalz ein störender Zusatz. Man bringt in das Oehr eines Platindrahtes etwas pulveriges Kupferoxyd, das nach kurzem Durchglühen fest am Oehr haftet. Nun taucht man dieses Kupferoxyd in die Substanz, oder bei festen Körpern streut man etwas davon auf das Kupferoxyd und bringt das Oehr in die mässig geöffnete Flamme eines Gasbrenner, nahe am unteren und inneren Rande der Flamme. Zunächst verbrennt der Kohlenstoff und es tritt ein Leuchten der Flamme, gleich darauf aber die charakteristische Grün- resp. Blaufärbung derselben. Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Reaction genügen die geringsten Mengen von Substanz um mit Sicher-

*) Ztschr. für Chem. und Pharm. 1864, 638. Fresenius, Zeitsch. f. analyt. Chem. 4, 138.

heit Cl, J oder Br darin nachzuweisen und an der kürzeren oder längeren Dauer der Flammenfärbung hat man einen ungefähren Maassstab für die Menge der vorhandenen Halogene. Die Reaction gelingt leicht bei allen organischen Substanzen, leicht- oder schwerflüchtigen, beim Chlortoluol so gut wie bei Jodmethyl oder Chloroform.

Vor jedem Versuch hat man nur nöthig sich von der Reinheit des angewendeten Kupferoxydes zu überzeugen. Ist dasselbe nämlich mehrfach benutzt worden, so bilden sich schwerflüchtige Oxychloride, und das Kupferoxyd giebt sodann beim blossen Befeuchten mit Wasser jedesmal eine Flammenfärbung. Man befeuchtet in demselben Fall dasselbe mit Weingeist und glüht es erst in der leuchtenden und dann in der Oxydationsflamme durch.

---

166. B. Tollens: Ueber das Allylalkoholcyanür.

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Wie die Halogene verbindet sich auch Cyangas unter Erwärmung mit Allylalkohol.

Nach längerem Einleiten des Gases erhielt ich unter geringer Bräunung des Alkohols eine in Wasser sehr schwer lösliche Flüssigkeit, welche mit Kochsalzlösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, circa zur Hälfte zwischen 130 und 150° überging; und nach einigen Destillationen, wobei noch etwas zwischen 130 und 148° abfiel, zeigte die Hauptmenge genau den Siedepunkt 150 — 151°, während kaum ein Rückstand oberhalb 151° blieb.

Die Vermuthung, diese Flüssigkeit sei das Allylalkoholdicyanür, wurde durch die Analyse bestätigt, denn ich erhielt

55.05 pCt. C, 5.59 pCt. H und 26.12 pCt. N

statt 54.54 pCt. C, 5.45 pCt. H und 25,45 pCt. N,

welche sich für die Formel $C^3H^5(CN)^2OH$ berechnen.

Es ist das Dicyanür eine farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem, an das reine Cyanäthyl erinnerndem Geruch.

Diese Verbindung ist nicht ohne Interesse. Man kann nämlich das Cyan in derselben in dreierlei Formen annehmen, von denen mir nur eine wahrscheinlich scheint.

Der nicht unangenehme Geruch, sowie relative Beständigkeit beim Erwärmen mit Säuren schliesst von vorn herein die Analogie der Lagerung mit der in den Isocyanüren Hofmann's und Gantier's

*) Neben dem Dicyanür scheint eine andere kohlenstoffreichere und niedriger siedende Flüssigkeit (Allylcyanür? Siedep. 118°) zu entstehen, denn eine weniger sorgfältig fractionirte Portion gab zwar 25.72 pCt. N, jedoch 57.19 pCt. C und 5.84 pCt. H.

angenommen aus; eher wäre man geneigt, das Allylalkoholdicyanür dem isomeren Simpson'schen Dicyanhydrin, dem Aethylen- und Propylencyanür beizugesellen, doch spricht hiergegen der niedrige Siedepunkt, der z. B. sehr von dem des Propylendicyanürs (270—290°) absticht, und auch höher als der des Allylalkoholbromürs (215°) sein müsste. Mir scheint mein Dicyanür zu einer neuen Art von Verbindungen zu gehören, in welchen die beiden Cyangruppen ausser mit dem Kohlenstoff der Allylgruppe auch noch unter sich zusammenhängen*). Ob die von Maly beschriebenen Thiosinamindicyanüre hierher gehören, oder ob in ihnen die Cyangruppen nicht mit dem Allyl, sondern wie in Hofmann's Anilincyanür mit dem Ammoniakrest verbunden sind, lässt sich bis jetzt nicht entscheiden.

Jedenfalls bieten die durch Anlagern von Cyan an ungesättigte Verbindungen z. B. Aethylen, Propylen u. s. w. zu erhaltenden Substanzen neue Wege zur Synthese von mancherlei Verbindungen, deren einige ich erfolgreich zu betreten hoffe.

Universitäts-Laboratorium in Göttingen, 7. Juli 1872.

---

167. Th. Zincke: Ueber die Krystallform von Dibenzyl und Stilben.

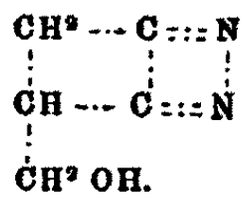
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Gelegentlich einiger Versuche sah ich mich veranlasst, theils zur Vergleichung, theils zu andern Zwecken, Ditolyl, Dibenzyl und Stilben darzustellen. Ueber die erstere Verbindung, über das Ditolyl und dessen Krystallform habe ich bereits in diesen Berichten Mittheilung gemacht**). Von den beiden andern Körpern existiren Krystallmessungen; Sella hat das Dibenzyl***), Laurent das Stilben†) gemessen, aber beide Messungen sind augenscheinlich mit wenig ausgebildeten und schwierig zu messenden Krystallen ausgeführt worden.

Ist es nun auch für den Augenblick unmöglich zwischen Krystallform und Verkettung der Atome directe Beziehungen zu finden, so darf man sich doch wohl der Hoffnung hingeben, dass es den Fort-

---

*) Vielleicht auf folgende Weise



**) Band IV. 396. Einen Druckfehler, welcher sich dort eingeschlichen hat, will ich hier berichtigen: statt $o = (a : b : c) - P\infty$, muss es heissen $o = (a : b : c) - P$.

***) Ann. Ch. Pharm. 121. 250.

†) Gerhardt. Bd. III. 186.

schritten der Wissenschaft gelingen wird, einen derartigen Zusammenhang festzustellen. Jede genaue Krystallmessung von Körpern, deren Constitution bekannt ist, muss desshalb als eine werthvolle Bereicherung des nöthigen Materials angesehen werden; um so mehr, als der erste Schritt zu dem erwähnten Ziele schon durch die schönen Arbeiten von Groth gethan worden ist.

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend habe ich mich bemüht, gut ausgebildete Krystalle der erwähnten Körper darzustellen. Es gelingt dieses, wenn auch weniger leicht wie bei dem Ditolyl durch ganz allmähliges Verdunsten der ätherischen Lösungen in der Winterkälte. Hr. Professor vom Rath hat, wie bei dem Ditolyl, so auch hier die grosse Freundlichkeit gehabt, die Messungen der Krystalle vorzunehmen und ich erlaube mir die von ihm erhaltene Mittheilung hier wieder zu geben.

I. Dibenzyl.

Krystallsystem monoklin.

Axenelemente; a (Klinoaxe) : b (Orthoaxe) : c (Verticalaxe) =
= 1,27026 : 1 : 1,91583.

Neigung der Klinoaxe zur Verticalaxe = 101° 32′ 50″.

Beobachtete Formen:

Verticales Prisma	$m = (a : b : \infty c)$; ∞P
Negatives Hemidoma	$e = (a : \infty b : c)$; $-P\infty$
Positives Hemidoma	$d = (a' : \infty b : c)$; $P\infty$
Basisches Pinakoid	$c = (\infty a : \infty b : c)$; oP
Klinodoma	$f = (\infty a : b : c)$; $(P\infty)$

Die Krystalle sind meist in der Richtung der Orthoaxe etwas ausgedehnt, so dass die Flächen e und d sich nicht nur in einer scharfen, sondern auch in einer stumpfen Kante schneiden und die Flächen des verticalen Prismas sich nur in einer stumpfen, nicht aber in einer scharfen Kante begegnen. Die Axenelemente wurden aus folgenden Messungen hergeleitet (s. Fig. 1 und 2):

Fig. 1.

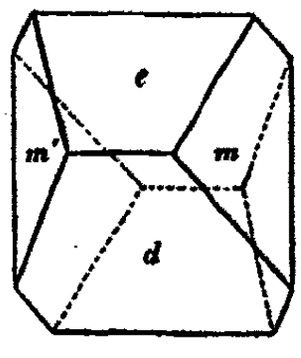
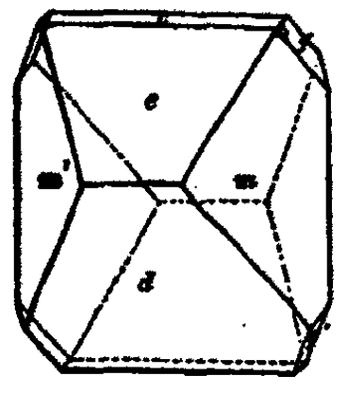


Fig. 2.



$e:m = 122^0\ 50$; $d:m = 120^0 5'$; $m:m'$ (in der Orthoaxe) $= 102^0\ 26'$.

Aus den Axenelementen berechnen sich folgende Winkel:

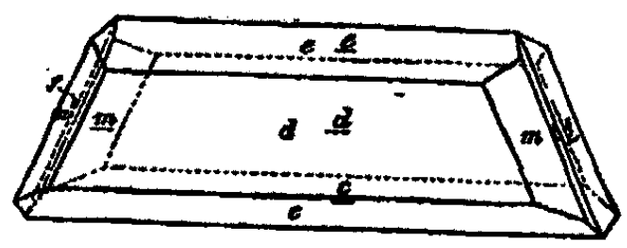
$m:m'$ (in der Klinoaxe) $= 77^0\ 34'$
$e:d$ (in der Klinoaxe) $= 113^0\ 20'$ (gemessen $113^0\ 20'$)
$e:c = 131^0\ 23'$
$d:c = 115^0\ 17'$

Es finden sich auch Zwillinge, in welchen das positive Hemidoma d Zwillings- und Verwachsungsebene ist.

Diese Zwillinge unterscheiden sich sehr in ihrem Ansehen von den einfachen Krystallen, indem sie die Ausbildung der Fig. 3. besitzen.

Fig. 1. stellt die gewöhnliche Flächencombination dar. Fig. 2. zeigt einen Krystall, an welchem ausser den herrschenden Flächen m, e, d noch die basische Fläche c, sowie das Klinodoma f hinzutreten.

Fig. 3.



Der Zwilling Fig. 3. ist in der Stellung gezeichnet, dass die Zwillings- und Verwachsungsebne d die Lage der gewöhnlichen Querfläche (Ebene der Axen b und c) erhält. Die Flächen des einen Individium sind durch nicht unterstrichene, die des andern durch unterstrichene Buchstaben bezeichnet. Die den Flächen der Hinterseite angehörigen Buchstaben sind punktirt. Der Zwilling Fig. 3. ist getreu nach der Natur dargestellt.

II. Stilben.

Krystallsystem monoklin.

Axenelemente; a (Klinoaxe) : b (Orthoaxe) : c (Verticalaxe) $=$
$= 2{,}1561 : 1 : 1{,}8549$.

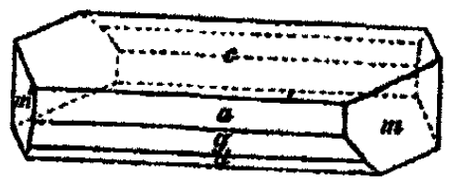
Neigung der Klinoaxe zur Verticalaxe $= 113^0\ 22'$.

Beobachtete Formen:

Verticales Prisma	$m = (a:b:\infty c)$, ∞P
Orthopinakoid	$a = (a:\infty b:\infty c)$, $\infty P\infty$
Basisches Pinakoid	$c = (\infty a:\infty b:c)$, oP
Positives hemidoma	$d = (a':\infty b:c)$, $P\infty$
- -	$g = (\frac{2}{3}a':\infty b:c$, $\frac{3}{2}P\infty$

Die Ausdehnung der Krystalle ist meist tafelförmig durch das basische Pinakoid c, oder prismatisch verlängert in der Richtung der Orthoaxe.

Die Axenelemente wurden aus folgenden Messungen hergeleitet: $m : m'$ (in der Orthoaxe) $= 126^0\ 20'$; $m : c = 100^0\ 23'$; $m' : d = 101^0\ 42'$.



Berechnete Winkel.	Gemessen.
$m : a = 116^0\ 50'$	$116^0\ 52'$
$c : d = 129^0\ 46\frac{1}{4}'$	$129^0\ 46'$
$d : a = 117^0\ 41\frac{3}{4}'$	— —
$a : g = 134^0\ 11\frac{1}{3}'$	$134^0\ 7'$
$g : m' = 108^0\ 20\frac{1}{2}'$	$108^0\ 31'$

---

168. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente (nicht zerlegter chemischer Körper).

(Auszug aus einer Abhandlung in den „*archives neerlandaises*" LVI, 1871.)

(Eingegangen am 12. Juli.)

I. Wenn A und B zwei beliebige Körper sind, $C_p H_q O_r$, so ist nach dem Avogadro'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz:

$$\frac{d}{d'} = \frac{a}{a'} \times \frac{273 + s'}{273 + s}.$$

(d und d' die Dampfdichten bei 0,76 Barometerdruck und den Siedepunkten s und s'; a und a' die Atomgewichte).

II. Nimmt man für B Wasser H_2O an und substituirt in der Formel:

$$d' = (2 + 1) = 3 = n$$
$$a' = 18$$
$$(273 + s') = (273 + 100) = 373,$$

so erhält man die Formel:

$$d = 62{,}167\ \frac{a}{273 + s}$$

und man wird eine grosse Anzahl von Körpern finden, für welche die letzte Formel giebt

$$d = n,$$

wenn $n = p + q + r$ ist, d. h. gleich der Atomzahl von C, H und O, woraus der Körper besteht. Ich nehme $C = 12$ und $O = 16$ an.

Tafel I.

No.	Name.	Formel.	Siedepunkt.	Die beobachtete Dampfdichte.	Atomzahl.
1	Wasser	H_2O	100°	3	3
	Körper mit 10 Wasserstoffatomen:				
2	Gasförmiges Aethyl	C_4H_{10}	— 14° Frankland	13,92	14
3	Aether	$C_4H_{10}O$	34°,9 H. Kopp	14,94	15
4	Aethyl-Allyloxyd	$C_5H_{10}O$	64° Hofmann	15,86	16
5	Propionsäure-äther	$C_5H_{10}O_2$	100° Pierre u. Puchot	17	17
6	Allyloxyd	$C_6H_{10}O$	86°,5 Berthelot	16,95	17
7	Oxalsäure-äther	$C_6H_{10}O_4$	184°,8 H. Kopp	19,83	20
8	Oxalsaures Allyloxyd	$C_8H_{10}O_4$	206°,5 Cahours	22,04	22
	Körper mit 8 Wasserstoffatomen:				
9	Butylaldehyd	C_4H_8O	70°,5 Guckelberger	13,05	13
10	Ein Kohlenwasserstoff	C_5H_8	50° Couërbe	13,09	13
11	Toluol	C_7H_8	108° Deville	15,01	15
12	Anisol	C_7H_8O	150° Regnault	15,87	16
13	Brenzschleimsäure-äther	$C_7H_8O_3$	209° Malaguti	18,05	18
14	Methyl-benzyläther	$C_8H_8O_2$	199°,2 H. Kopp	17,91	18
15	Methyl-salicyläther	$C_8H_8O_3$	223° H. Kopp	19,05	19
	Säure mit 6 Wasserstoffatomen:				
16	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	141°,6 H. Kopp	11,01	11

III. Man kann aus dieser Tabelle mehrere wichtige Schlüsse ziehen:

1) Abgesehen von den Siedepunkten (und im Allgemeinen den Temperaturen, die irgend einem Druck p entsprechen), sind die Dampfdichten proportional den Atomzahlen von C, von H und von O, woraus die Körper zusammengesetzt sind, im Falle dass die Bedingungen übrigens für die Körper dieselben sind, welche man vergleicht.

Man kann so analoge Tabellen für Reihen oder Gruppen von andern Körpern aufstellen, wenn man als gemeinschaftliches Maass der Dichten d, anstatt $\frac{1}{2}$ von der Dampfdichte des Wassers H_2O, $\frac{1}{p+q+r}$ der Dampfdichte eines anderen Körpers, z. B. $\frac{1}{2+6+1} = \frac{1}{9}$ der Dampfdichte des Alkohols C_2H_6O nimmt.

2) C, H und O sind in der That einfache Körper, wahre Elemente. (Der Mangel an Raum verhindert hier die Anführung irgend eines Beweises.)

3) Die gegenwärtige Bezeichnung C = 12, O = 16 ist die einzige, die Werth hat; mit C = 6 und O = 8 erhält man keine Uebereinstimmungen.

4) Die Tabelle giebt für die entsprechenden Temperaturen folgendes Gesetz:

$$\frac{273 + s}{273 + s'} = \frac{273 + t}{273 + t'}.$$

t und t' sind zwei Temperaturen, die einem Druck p (der verschieden ist von 0,7 6Millim.), auf zwei beliebige Körper A und B, die bei s und s' sieden, entsprechen.

Das Dalton'sche Gesetz nähert sich demnach dem wahren Gesetz, wenn die Siedepunkte s und s' kaum differiren.

Rotterdam, 10. Juli 1872.

---

169. R. Biedermann und A. Oppenheim: Ueber Terpenbibromid $C_{10}H_{16}Br_2$.

(Mittheilungen aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CVIII.)

Das Terpenbibromid verliert, wie bereits angegeben worden (diese Berichte Jahrg. V, S. 94), unter mannigfachen Umständen Bromwasserstoffsäure. Seine Bromatome sind des Austausches gegen Atomgruppen schwer fähig. Wir haben, um ihn zu studiren, diesen Körper deshalb verschiedenen Oxydationsmitteln unterworfen und bemerkt, dass die Heftigkeit der Reaction weit zurücksteht hinter derjenigen, welche die Terpentinöle zeigen. Während diese sich mit rauchender Salpetersäure entflammen, wird das Bibromid in ruhiger Weise nitrirt. Es entsteht eine harzartige Masse, die keine sauren Eigenschaften hat und der Untersuchung bisher keine gut definirten Körper geliefert hat. Günstiger verhält sich die Chromsäure. Man durfte erwarten, hierbei Bromterephtalsäure zu erhalten. Die Reaction verlief jedoch anders. Chromsaures Kali und das anderthalbfache Gewicht desselben an Schwefelsäure mit ihrem dreifachen Volum Wasser verdünnt, wurden allmählich zugesetzt, so lange sich die Menge des festen Oxydationsproduktes zu vermehren schien, die beim Kochen mit aufsteigendem Kühler sich bildete. Es entweichen Bromdämpfe. Das feste Produkt enthielt etwas Brom und war mit einer Flüssigkeit durchtränkt. Es wurde durch wiederholtes Lösen in Natron und Fällen mit Salzsäure völlig bromfrei erhalten. Durch Sublimation ward es in farblosen Krystallen abgesetzt und so gereinigt gab es analytische Zahlen die den Phtalsäuren entsprechen:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_8	57.8	56.7	56.9
H_6	3.6	3.8	3.7
O_4			

Das Silber des Silbersalzes entsprach derselben Berechnung. Die Eigenschaften der Säure, vor allem ihre Unschmelzbarkeit, liessen nicht daran zweifeln, dass Terephthalsäure vorlag. Im Kühler fand sich eine kleine Menge (zur Analyse nicht ausreichend) eines weissen campherartig riechenden Produktes, das stark bromhaltig war und bei 60° schmolz: höchst wahrscheinlich das Monobromhydrat des Terpentinöls $C_{10}H_{17}Br$.

Der Gang der Reaction erscheint demnach darin zu bestehen, dass unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure Cymol gebildet und zu Terephthalsäure oxydirt wurde. Die Bromwasserstoffsäure wurde zum geringsten Theil verwandt, um den eben erwähnten Körper zu bilden, sei es nach dem Schema

$$C_{10}H_{16}Br_2 + HBr = C_{10}H_{17}Br + Br_2,$$

sei es durch Anlagerung an eine Beimengung von Terpen, während ihre Hauptmenge zu Wasser und Brom oxydirt wurde.

---

170. A. Oppenheim: Das Cymol aus Terpentinöl und aus Citronenöl.

(Mittheilung aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CIX.)

Der Zweck der folgenden Untersuchung ist das Studium der Cymole, welche verschiedene aetherische Oele durch Wasserstoffabspaltung liefern, um aus ihnen wo möglich auf den Grund der Isomerie, auf die Constitution der ätherischen Oele zurückzuschliessen. Bei der Grösse des vorliegenden Gebietes kann ich nur allmählich in dasselbe eindringen und hoffe den Untersuchungen des Terpentinöls und Citronenöls andere folgen zu lassen.

Das Terpentinöl, welches zu diesen Arbeiten benutzt ist, war von dem Hrn. Apotheker Riedel in Berlin bezogen worden und ich verdanke seiner Mittheilung die Angabe, dass es als rohes Amerikanisches Terpentinöl in Bremen gekauft und von ihm selbst rectificirt worden war. Dasselbe ging fast vollständig zwischen 160 und 161° über; nur bei den letzten Antheilen stieg das Thermometer auf 165°.

Das Citronenöl war ebenfalls von Hrn. Riedel bezogen. Es hatte einen reinen Geruch und ging zum grössten Theil von 173 bis 174° über. Bei 185° blieb noch eine kleine Menge Harz in der Retorte zurück. Beide Oele verbinden sich mit zwei Molekülen Brom,

welches durch capillare Heber in das kühl gehaltene Oel einfliesst. Die Reaction ist ausserordentlich heftig; doch gelingt es leicht sie zu mässigen, die Bildung von Bromwasserstoff zu vermeiden und schwachgelblich gefärbte Produkte zu erhalten. Bei Anwendung des Citronenöls schieden sich einige ungefärbte Flocken ab.

Die nächste Aufgabe war Auffindung der besten Methode zur Cymolgewinnung, für die ich das Anilin benutzt habe (diese Ber. V. p. 94). Hr. Barbier gewann es durch blosse Destillation des Bromids (*Compt. rend.* 15. Jan. 1872). Ich fand bestätigt, dass sich bei der Destillation des Bibromids Bromwasserstoffsäure massenhaft abspaltet; aber auch nach achtmaliger Wiederholung derselben bestand die Hauptmasse des Destillats aus einem Bromid, welches durch fernere Destillation keine Bromwasserstoffsäure mehr verlor und bei der Fractionirung nur wenig reines Cymol lieferte. Alkoholisches Ammoniak, auch Ammoniakgas, das in die siedende Flüssigkeit geleitet wurde, lieferte kein besseres Resultat, ebensowenig hatte sich dabei ein Amid gebildet. Gleichfalls lieferte starkes Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in zugeschmolzenem Rohr keine gute Ausbeute. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 200° wurde das Brom allerdings völlig abgespalten aber neben wenig Cymol bildeten sich hoch siedende Produkte, vermuthlich ein Gemenge gemischter Aether ohne feste Siedepunkte. Erhitzen in Rückflussgefässen mit Kalk, mit Barythydrat, mit Bleioxyd, Zinkoxyd, Durchleiten der Dämpfe durch erhitzte eiserne Röhren, die mit Bimmstein oder mit Kalk gefüllt waren, lieferte wenig Cymol neben theerartigen und bromhaltigen Produkten. Durch Erhitzen mit einem kleinen Ueberschuss von Anilin in zugeschmolzenen Röhren auf ca. 190° während etwa 8 Stunden und nachheriges Destilliren der angesäuerten Flüssigkeit im Dampfstrom erhält man gegen 30 pCt. der theoretischen Ausbeute an Cymol und diese Methode erscheint deshalb für die Cymolgewinnung am empfehlenswerthesten.

Die Siedepunkte der Cymole aus Terpen und Citren liegen sehr nahe zwischen 176 und 179°. Für die folgenden Versuche wurden Cymole angewendet, die zwischen 175 und 180° siedeten.

Dieselben wurden unter Rückfluss mit einer Mischung von einem Theil chromsauren Kalis und anderthalb Theilen Schwefelsäure mit 3 Volumen Wasser Tage lang erhitzt, indem so lange von der Oxydationsmischung zugefügt wurde, als dieselbe durch Reduktion grün gefärbt ward. Es gelingt nur nach langer Zeit alles Cymol zu oxydiren. Der unangegriffene Theil wurde abdestillirt und für sich oxydirt. Die Oxydationsprodukte dieses Theiles des Cymols ergaben sich identisch mit denen des zuerst angegriffenen Antheils.

Als Produkt blieb in der Flüssigkeit suspendirt ein Pulver, das um so weisser und freier von Chromoxyd war, je mehr überschüssige Chromsäure (chromsaures Chromoxyd, Chromperoxyd) noch in der

Lösung vorhanden war. Im entgegengesetzten Fall war ein Theil desselben mit Chromoxyd (trotz der vorhandenen Schwefelsäure) zu einer grünlichen Masse verbunden, aus der die organische Substanz nicht vollständig abgeschieden werden konnte.

Das Pulver wurde in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt. Nach dieser Reinigung gab es in der Analyse nur mässig übereinstimmende Zahlen, die etwas mehr Kohlenstoff entsprachen als den Phthalsäuren zukommt. Nach mehrfach wiederholter Reinigung in obiger Weise und Kochen mit Alkohol, wodurch die Menge kaum verringert wurde, ergab das weisse Pulver aus dem Cymol des Terpens die Zahlen der Phthalsäuren:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_8	57.83	57.65	56.97
H_6	3.67	3.90	4.06
O_4			

Die Eigenschaften der Substanz, vor allem der Umstand, dass sie nicht schmolz, aber sublimirte, entsprachen vollkommen der Terephthalsäure.

Ganz identisch erwiesen sich die Eigenschaften des Oxydationsprodukts aus dem Cymol des Citrens. Beide Cymole geben mit Chromsäure Terephthalsäure als vorwaltendes Hauptprodukt. In beiden Cymolen ist also die Lage der Seitenketten dieselbe. Die nächste Aufgabe war die Natur derSeitenketten zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke wurde das Oxydationsgemenge, aus welchem die Terephthalsäure abfiltrirt war, der Destillation unterworfen. Das Destillat war sauer; es wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und eingedampft.

In beiden Fällen, bei der Oxydation des Citrencymols wie des Terpencymols erhielt man essigsaures Natron. Der Nachweis als Kakodyl wie als Essigsäureäther liess darüber keinen Zweifel.

Beide Cymole scheinen deshalb auch dieselben Seitenketten zu enthalten, nämlich Aethyl und normales Propyl. Enthielten sie Isopropyl oder Aethylgruppen, so würde neben Terephthalsäure offenbar nicht Essigsäure gebildet werden können. Da in beiden Cymolen auch die Lage der Seitenketten dieselbe ist, so wären sie also identisch.

Hiernach erscheinen das angewandte Terpentinöl und das Citronenöl als Wasserstoffverbindungen desselben Cymols, die sich nur durch die relative Lage der zwei Wasserstoffatome, welche dem Cymol hinzutreten, unterscheiden. Bevor wir diese Schlussfolge als feststehend annehmen, ist jedoch der folgende Umstand zu erwägen. Die Ausbeute an Terephthalsäure steht weit hinter der Theorie zurück. Zwanzig Gramm Terpencymol gaben etwa 6 Gramm, 5 Gramm Citren-

cymol etwa 2 Gramm Terephthalsäure. Es wird also ein grosser Theil der aromatischen Verbindung vollständig oxydirt und die Essigsäure kann dieser vollständigeren Oxydation ihre Entstehung verdanken. Zur richtigen Erkennung der Seitenketten sind deshalb weitere Versuche erforderlich, deren Resultate ich hoffe mittheilen zu können.

---

171. A. Oppenheim: Künstliche Campherbildung.

(Mittheilung aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CX.)

Um festzustellen, ob das Cymol des Terpens nur eine einzige oder isomere Modificationen enthält, habe ich nach der partiellen Oxydation den unangegriffenen Rest in einigen Fällen abdestillirt und aufs Neue oxydirt und mit dem Citrencymol analog gehandelt. Wo es mir gelang das Cymol vollständig in Oxydationsprodukte zu verwandeln, wurde in dem Kühlrohr ein Sublimat erhalten: ein einziges Mal in solchen Mengen, dass es näher untersucht werden konnte.

In diesem Falle, als 20 Gramm Terpencymol vollständig oxydirt worden waren, enthielt das Kühlrohr etwa anderthalb Gramm einer weissen krystallisirten Substanz, die dem Campher durch Geruch und Aussehen völlig entsprach. Der nächstliegende Gedanke war, dass sich durch eine Verunreinigung des Cymols mit Bromid das campherähnliche Bromhydrat des Terpentinöls $C_{10}H_{17}Br$ gebildet habe. Aber zwei Bestimmungen ergaben nur Spuren von Brom in diesem Sublimat, welches ohne weitere Reinigung nach dem Trocknen an der Luft analytische Zahlen ergab, die keinen Zweifel darüber lassen, dass seine Zusammensetzung die des Camphers ist.

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{10}	78.88	78.78	77.09
H_{16}	10.53	11.24	10.75

Die kleine Menge der Substanz, welche mir übrig bleibt und die ich vorzeige, hat den Geruch, das Aussehen, die Sublimationsfähigkeit und nahezu auch den Schmelzpunkt des Camphers, nämlich 162 statt 175°. Wenn man sich daran erinnert, dass sie nicht weiter gereinigt werden und dass kleine Verunreinigungen den Schmelzpunkt wesentlich verändern, wird diese Uebereinstimmung als ziemlich nahe erscheinen. Ein Sublimat von demselben Schmelzpunkt in sehr kleiner Menge erhielt ich bei der vollständigen Oxydation des Citrencymols.

Es ist dies wohl das erste Mal, dass durch Synthese Campher in hinreichender Menge erhalten worden ist, um seine Bildung durch die Analyse festzustellen. Berthelot theilte im Jahre 1858 mit (Ann. Chem. Ph. 110. 367), aus Camphen $C_{10}H_{16}$ unter dem Einfluss von

Platinmohr eine Substanz erhalten zu haben, die dem Campher sehr ähnlich und vermuthlich mit ihm identisch sei, und wieder bei Oxydation des Terpentinöls mit übermangansaurem Kali im Jahre 1867 (Ann. Chem. Ph. Supp. V, 95) eine geringe Menge einer Substanz, die bei der Destillation mit Wasserdämpfen als Nadeln von campherähnlichem Geruch übergehe.

In den oben mitgetheilten Fällen ist es höchst wahrscheinlich das Cymol, welches mir durch Wasseraufnahme den Campher geliefert hat. Wenigstens gelang mir nicht, aus Terpentinöl unter denselben Umständen Campher zu erhalten und ebenso vergeblich erwiesen sich die Bemühungen in dem Terpenbromid $C_{10}H_{16}Br_2$, durch Silberoxyd und Silbersalze Br_2 durch O zu ersetzen.

Man weiss durch die Bildung von Terpentinölhydraten, dass unter gewissen Bedingungen Kohlenwasserstoffe Wasser zu fixiren vermögen. Diese Bedingungen zu erklären, ist bisher nicht gelungen und Versuche, dies für das Cymol zu erreichen, sind angestellt worden, ohne noch zu sicheren Anhaltspunkten zu führen.

---

172. Victor Meyer und C. Wurster: Ueber einige Abkömmlinge des festen Dibrombenzols.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden unternommen, um den Zusammenhang des festen Dibrombenzols mit einem Phenylendiamin direkt nachzuweisen. Obwohl die Versuche nicht zu dem ursprünglich erstrebten Resultate führten, so haben dieselben doch in mancher Beziehung interessante Resultate ergeben.

Den Weg, um die beiden an und für sich des doppelten Austausches nicht fähigen Bromatome des Dibrombenzols durch NH_2 Gruppen zu ersetzen, zeigte die interessante Beobachtung von Walker und Zincke (d. Ber. V. S. 114), wonach die Monobrommononitrobenzole beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Nitraniline übergeführt werden; es war zu erwarten, dass das nitrirte Dibrombenzol bei gleicher Behandlung ein nitrirtes Phenylendiamin liefern werde, welches wir mit dem nitrirten Abkömmling eines der drei bekannten Phenylendiamine identificiren zu können hofften. Der Versuch hat indessen ein anderes eigenthümliches und unerwartetes Resultat ergeben.

Einwirkung von Ammoniak auf Nitrodibrombenzol.

Schön krystallisirtes Dibrombenzol wurde durch Kochen mit rauchender Salpetersäure nitrirt, und das Nitroprodukt $C_6H_3\left\{\begin{matrix}Br\\NO_2\\Br\end{matrix}\right.$ in

Portionen von 5 Grm. in starken Glasröhren mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden auf 200 — 210° C. erhitzt. Nach stattgehabter Reaction bildet der Röhreninhalt eine schwarze Flüssigkeit, aus welcher man das gebildete Produkt folgendermassen gewinnt: man giesst die alkoholische Flüssigkeit in rauchende Salzsäure und spült die Röhren mit rauchender Salzsäure nach, wobei eine gewisse Menge harziger Schmiere ungelöst bleibt; zur vollständigen Extraction kocht man das Harz wiederholt mit rauchender Salzsäure aus; giesst man nun die rothbraune Lösung in Wasser, so scheidet sich der neue Körper in Form feiner verfilzter, orangefarbener Nadeln aus, welche zur vollständigen Reinigung in Aether gelöst werden, wobei eine Spur Harz zurück bleibt. Die durch Verdunsten des Aethers erhaltene Krystallmasse wird nochmals in rauchender Salzsäure gelöst und durch kaltes Wasser ausgefällt.

Die so gereinigte Substanz glaubten wir ohne weiteres als Nitrophenylendiamin ansprechen zu dürfen und waren daher einigermassen erstaunt, bei der Prüfung derselben einen sehr beträchtlichen Bromgehalt zu entdecken. Die Analyse ergab sodann, dass die Substanz ein Bromnitroamidobenzol sei. Es ist demnach nur eins der beiden Bromatome des nitrirten Dibrombenzols durch NH_2 ersetzt worden.

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}Br\\NO_2\\Br\end{matrix}\right. + 2NH_3 = NH_4Br + C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\NO_2\\Br\end{matrix}\right.$$

Die Ersetzung des noch intact gebliebenen Bromatoms gelang nicht. Bei längerm Erhitzen der Substanz mit alkoholischem Ammoniak bleibt diese unverändert, bei Anwendung noch höherer Temperatur wurde sie verkohlt.

Das Bromnitroamidobenzol bildet schöne orangefarbene, verfilzte Nadeln, welche bei 104°,5 C. schmelzen und ohne Zersetzung sublimirbar sind. Beim Destilliren mit Wasser wird die Substanz reichlich verflüchtigt. In Alkohol, Aether ist sie leicht, in kaltem Wasser wenig löslich, während sie von heissem Wasser leichter gelöst wird; die siedende wässrige Lösung des Körpers bildet eine goldgelbe Flüssigkeit. Eigenthümlich ist das Verhalten der Substanz gegen Säuren. Obwohl dieselbe keine basischen Eigenschaften besitzt (keine Salze bildet), löst sie sich in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure leicht und vollständig auf und wird durch Wasser Zusatz wieder abgeschieden. In verdünnter Salzsäure löst sie sich beim Kochen auf und krystallisirt beim Erkalten in schönen Nadeln, welche indessen kein salzsaures Salz, sondern unveränderte Substanz sind. Auch durch langsames Verdunsten der Lösung in concentrirter Salzsäure wurden Krystalle der unveränderten Substanz erhalten. Die salzsaure Lösung des Bromnitroamidobenzols ertheilt einem Fichtenholzspahn eine gelbe

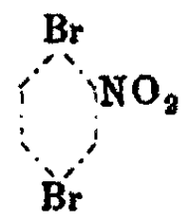
Farbe, welche an der Luft alsbald in roth übergeht. Die kochende wässrige Lösung färbt Wolle und Seide schön gelb und diese Farbe wird durch Seifen nicht entfernt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet $C_6H_3\left\{\begin{matrix}Br\\NO_2\\NH_2\end{matrix}\right.$	Gefunden.
C :	33,13	33,45
H :	2,30	2,49
Br :	36,86	37,31
N :	12,90	12,87.

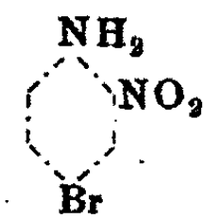
Was die relative Stellung der Seitenketten in dieser Substanz anbetrifft, so ergiebt sich dieselbe mit grosser Wahrscheinlichkeit aus folgender Betrachtung: da die Constitution des festen Dibrombenzols durch Ueberführung desselben in Terexylol und Terephtalsäure bekannt (1,4) ist, so kann das nitrirte feste Dibrombenzol nur eine einzige Formel erhalten, nämlich die der Stellung 1, 2, 4, entsprechende, wie sie das mit I. bezeichnete Schema ausdrückt. Da nun nur das eine der beiden Brom-Atome durch NH_2 ersetzbar ist und diese Ersetzbarkeit durch den Eintritt der Nitrogruppe bedingt ist, so darf man annehmen, dass das dem NO_2 zunächst stehende Brom-Atom das ersetzbare ist, hiernach ergiebt sich für das Amidonitrobrombenzol die mit II. bezeichnete Formel

I.



Nitrirtes festes Dibrombenzol.

II.



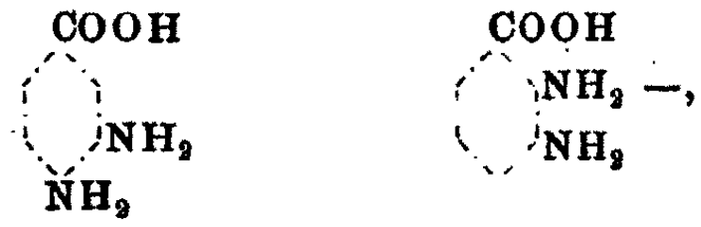
Amidonitrobrombenzol.

Obwohl wir somit das ursprünglich verfolgte Ziel, die Ueberführung des Dibrombenzols in Phenylendiamin nicht erreichten, so glaubten wir doch die von uns aufgefundene Thatsache zur Aufklärung einer theoretisch nicht unwichtigen Frage, der nämlich über die Constitution der isomeren Phenylendiamine, verwerthen und daher experimentell noch weiter ausbauen zu sollen. Diese Frage erscheint seit den neuern Untersuchungen von Griess*) in einem neuen Lichte; während bisher meist angenommen wurde, dass in dem bei 140° C. schmelzenden Phenylendiamin, welches bei der Oxydation bei weitem leichter Chinon liefert als das isomere bei 63° schmelzende aus Bini-

*) Diese Berichte V. S. 201.

trobenzol, die NH_2 Gruppen benachbart ständen, sprechen andererseits die Versuche von Griess dafür, dass das kürzlich von ihm entdeckte bei 99° schmelzende Phenylendiamin die NH_2 Gruppen in benachbarter Stellung enthält.

Unter den von Griess dargestellten isomeren Diamidobenzoësäuren sind zwei, welche bei der Destillation unter Kohlensäureabspaltung das nämliche bei 99° schmelzende Phenylendiamin liefern. Da diese Säuren sich beide von der nämlichen (1,3) Amidobenzoësäure ableiten, so erklärt sich die Isomerie der beiden Säuren einfach durch folgende Formeln



hiernach aber würde sich für das Griess'sche bei 99° schmelzende Phenylendiamin die Stellung 1,2 ergeben.

Um weitere Anhaltspunkte für diese Frage zu erhalten, erschien das von uns erhaltene Amidonitrobrombenzol als geeignetes Material. Wie oben gezeigt stehen höchst wahrscheinlich in ihm die Nitro- und Amido-Gruppe an benachbarten Plätzen und man musste daher durch Reduktion der NO_2-Gruppe ein gebromtes Phenylendiamin erhalten, welches bei der Entbromung mit Natriumamalgam ein Phenylendiamin mit benachbarten NH_2-Gruppen liefern musste; das so zu erhaltende Phenylendiamin war alsdann mit den 3 bekannten zu vergleichen.

Wir haben diese Umwandlung ausgeführt und sind so in glatter Weise zu einer neuen Bildungsart des Griess'schen, bei 99° schmelzenden Phenylendiamins gelangt.

Phenylendiamin aus Bromnitroamidobenzol.

Löst man das Bromnitroamidobenzol in rauchender Salzsäure und bringt granulirtes Zinn dazu, so erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst; man vollendet die Reaction durch Erhitzen der Lösung zum Kochen, übersättigt mit Soda und entzieht der Lösung das gebildete Bromphenylendiamin durch Schütteln mit Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die Verbindung als gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, die über Schwefelsäure bald zu einer röthlichen, strahligen Krystallmasse erstarrt. Mit Salzsäure bildet sie ein schön krystallisirendes, in concentrirter Salzsäure unlösliches Salz, welches sich an der Luft ausserordentlich leicht roth färbt.

Wir haben uns mit der Untersuchung dieses Körpers nicht näher beschäftigt, sondern haben denselben durch Behandeln mit Natriumamalgam in das ihm zu Grunde liegende Phenylendiamin umgewandelt.

Die Base wurde mit Wasser übergossen und etwa mit dem 3fachen der theoretisch erforderlichen Menge 5procentigen Natriumamalgams bis zum vollständigen Zerfliessen des Amalgams im Wasserbade erwärmt. Diesen Ueberschuss von Amalgam fanden wir nöthig, da bei Anwendung geringerer Mengen stets noch ein beträchtlicher Theil der Base unangegriffen blieb. Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit ward von einer geringen Menge Harz abfiltrirt und dann wiederholt mit Aether ausgeschüttelt; beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Körper, welcher alle Eigenschaften des Griess'schen Phenylendiamins zeigte. Durch langsames Verdunsten seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure erhielten wir ihn in schönen, stark glänzenden Blättchen, welche, anfangs blendend weiss, schon über Nacht sich gelblich färbten; der Schmelzpunkt der Substanz war genau der von Griess angegebene von 99° C. Das salzsaure Salz bildet grosse strahlenförmig vereinigte Krystalle von prismatischem Habitus. Die concentrirte wässerige Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid und Eisenchlorid die von Griess beschriebenen braunrothen Niederschläge.

Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$		Gefunden.
C	66,66	66,02
H	7,41	7,72.

Diese Thatsachen bestätigen die schon aus den Griess'schen Untersuchungen gefolgerte Ansicht und machen es daher im Verein mit jenen sehr wahrscheinlich, dass das bei 99° schmelzende Phenylendiamin die NH_2-Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen enthält. Wir enthalten uns, aus diesen Thatsachen Schlüsse auf die Constitution des Chinons selbst zu ziehen, denn so sehr man auch geneigt sein möchte, hiernach das Chinon, da dasselbe durch Oxydation eines andern, nämlich des bei 140° schmelzenden Phenylendiamins erhalten wird, aus der Reihe der 1,2 Verbindungen zu streichen (eine Annahme, welche mit den Untersuchungen Fittig's und Barth's über die Destillationsprodukte der Protocatechusäure gut harmoniren würde), so darf man sich doch andrerseits nicht verhehlen, dass die Chinonbildung bei der Oxydation eines Körpers kein untrüglicher Beweis ist, dass derselbe wirklich zur Reihe des Chinons gehört. Bekanntlich liefern ja auch Monoderivate des Benzols, wie Anilin und auch Phenol, bei der Oxydation Chinon und man erinnert sich, dass auch das aus Binitrobenzol entstehende, bei 63° schmelzende Phenylendiamin nach der Beobachtung von A. W. Hofmann Spuren von Chinon liefert; endlich dürfen wir hierbei an die Sulfanilsäure erinnern, welche bekanntlich zur Parareihe gehört und aus welcher dennoch durch Oxydation ebenfalls Chinon erhalten werden kann.

Wir wollen indess bemerken, dass wir bei Oxydation des bei 99° schmelzenden Phenylendiamins keinen Chinongeruch wahrgenommen haben.

Stuttgart, I. Chem. Laboratorium des Polytechnicums, Juli 1872.

---

173. E. Salkowski: Ueber die Bildung der Schwefelsäure und des Harnstoffs und das Verhalten des Taurins im Thierkörper.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Die soeben veröffentlichte Mittheilung von O. Schultzen über die Entstehung des Harnstoffs (und der Schwefelsäure) im thierischen Organismus veranlasst mich, an dieser Stelle über Versuche zu berichten, die ich seit Anfang dieses Jahres über die Bildung der Schwefelsäure angestellt habe.

Bekanntlich erleiden die mit der Galle in den darin ergossenen Gallensäuren, die Glycocholsäure und Taurocholsäure im Darm eine Spaltung, aus der Cholalsäure, Glycocoll und Taurin resultiren. Von der ersteren ist es wahrscheinlich, dass sie zum grössten Theil durch die Faeces entleert wird; das Glycocoll ist in den Darmausscheidungen nicht zu finden, es wird wieder resorbirt und geht, wie man nach den Untersuchungen von Schultzen und Nencki jetzt mit Bestimmtheit behaupten kann, in Harnstoff über. Das Taurin endlich findet sich nur in minimalen Quantitäten und nicht erstarrt in den Faeces wieder, von einer weiteren Spaltung desselben im Darm ist nichts bekannt; man muss daher annehmen, dass es — ebenso wie das Glycocoll — wieder in die Säftemasse des Körpers zurückkehrt, eine Annahme, die in seiner verhältnissmässig grossen Löslichkeit eine Stütze findet. Seine weiteren Schicksale sind unbekannt — im Blut ist es nicht zu finden, ebensowenig geht es in die Secrete, speciell in den Harn über. — Bei dieser Sachlage und bevor noch die Untersuchungen von Schultzen die Entstehung des Harnstoffs und der Schwefelsäure auf eine so überraschende Weise aufgeklärt hatten, war in der That die Annahme äusserst naheliegend, dass der Schwefel des Taurins zu Schwefelsäure oxydirt werde, welche je, an Alkali gebunden, reichlich in jedem Harn enthalten ist und dass, wenn nicht alle, so doch der grösste Theil der Schwefelsäure des Harns aus dem Taurin der Galle hervorgehe. Diese Hypothese — der man allerdings die grosse Resistenz des Taurins gegen oxydirende Agentien entgegenhalten konnte — ist in der That in der Physiologie bis jetzt geläufig, ein Versuch sie zu beweisen aber nie gemacht.

Meine Versuche haben in zweifacher Beziehung unerwartete Resultate gegeben: einmal zeigte es sich nämlich, dass verschiedene Thierklassen sich in ihrer chemischen Einwirkung auf das Taurin

verschieden verhalten und 2) dass die Hauptwirkung, wo sie überhaupt stattfindet, nicht in der Blutbahn erfolgt, sondern im Darm.

Beim Menschen und Hunde wird mit der Nahrung eingeführtes Taurin zum allergrössten Theil resorbirt und durch den Harn wieder ausgeschieden, wie Schwefelsäure- und Schwefelbestimmungen in demselben auf einfache Weise ergeben. Die Schwefelsäure des Harns nimmt nicht zu, ein Auftreten an unterschwefliger Säure ist nicht zu constatiren. Selbst bei so grossen Quantitäten, wie 15 Grm. in 3 Tagen, ist die Ausscheidung durch den Harn eine nahezu vollständige.*) Man kann danach wohl behaupten, dass unter den normalen Verhältnissen das Taurin nicht das Bildungsmaterial für die Schwefelsäure darstellt und ich darf dieses Resultat wohl insofern als eine Bestätigung der Angaben Schultzen's bezeichnen, als es eine diesen entgegenstehende Hypothese beseitigt.

Auf der anderen Seite lassen sich aber gegen die von Schultzen aufgestellte Theorie über die Bildung der Schwefelsäure und des Harnstoffs, wie mir scheint, sehr gewichtige Bedenken erheben: 1) Setzt die Theorie voraus, dass aller Schwefel als Schwefelsäure ausgeschieden wird. Sehen wir nun auch von der sicher nur geringen Menge des mit den Faeces ausgeschiedenen Taurins ab, so enthält doch jeder Harn, vor allem aber der Hundeharn bei der (von Schultzen in der Regel angewandten) Fütterung mit Brod und Milch eine ganz erhebliche Quantität schwefelhaltiger organischer Körper. In einer mir vorliegenden Tabelle, in der ich diese Bestimmungen mit aller Sorgfalt ausgeführt habe, sind nur $\frac{2}{3}$ des Schwefels im Harn als Schwefelsäure ausgeschieden, $\frac{1}{3}$ in anderer Form. 2) Acceptirt man das von Schultzen für die normalen Vorgänge angegebene Schema, so muss auf je 2 Mol. Stickstoff 1 Mol. Schwefel ausgeschieden werden. — Ein solches Verhältniss findet jedoch nicht entfernt statt. In der mir vorliegenden Versuchsreihe kommen auf ungefähr 3,5 Grm. Stickstoff (pro Tag) kaum 0,2 Schwefel (als Schwefelsäure), während die Theorie von Schultzen 4 Grm. verlangt. Ferner: man kann die täglich ausgeschiedene Harnstoffmenge beim Menschen auf circa 25 Grm. veranschlagen, die Schwefelsäure höchstens auf 2,5 Grm. Auch hier ist also das geforderte Verhältniss durchaus nicht vorhanden. Die von Schultzen gegebene Darstellung mag daher für alle Schwefelsäure gelten, sie gilt aber sicher nur für einen kleinen Bruchtheil des Harnstoffs.

Ueber den Verbleib des normaler Weise im Darm enthaltenen Taurins haben meine Versuche also keine Aufklärung gebracht, jedoch halte ich es durchaus nicht für undenkbar, dass es durch den Blut-

*) Bei der Reindarstellung des Taurins aus dem Harn ergiebt sich allerdings ein kleines Deficit gegenüber den Schwefelbestimmungen.

strom aufs Neue der Leber zugeführt und zur Bildung von Taurocholsäure verwendet wird.

Durchaus anders ist nun das Verhalten des Taurins bei Pflanzenfressern, wenn ich die an Kaninchen erhaltenen Resultate verallgemeinern darf. Allerdings scheiden auch sie das Taurin zum grössten Theil unverändert durch den Harn wieder aus, wenn man es ihnen in wässeriger Lösung unter die Haut spritzt, allein es ist bemerkenswerth, dass ein kleiner Theil constant zu Schwefelsäure oxydirt wird, welche an Alkali gebunden im Harne erscheint und die normale Schwefelsäure desselben bis zu dem Grade vermehrt, dass die Deutung nicht zweifelhaft sein kann.

Weit energischer wirkt aber der Organismus des Kaninchens auf das Taurin ein, wenn man es, wie beim Menschen und Hunde, in den Magen einführt. Selbst bei relativ grossen Quantitäten bleibt nur circa $\frac{1}{4}$ desselben unangegriffen (bei kleineren noch weniger) und erscheint als solches im Harn wieder, fast $\frac{1}{4}$ des im eingeführten Taurin enthaltenen Schwefels findet man als unterschweflige Säure wieder, mehr wie die Hälfte als Schwefelsäure, beide an Alkali gebunden. Man kann wohl annehmen, dass der grösste Theil der Schwefelsäure seine Entstehung einer secundären Reaction verdankt, aus der Oxydation der unterschwefligen Säure hervorgeht. — Es gelingt leicht, durch Einspritzungen von Taurinlösungen in den Magen die Schwefelsäure des Harns auf das 4—5fache der normalen Menge zu steigern. Der hierdurch bedingte Verbrauch an Alkali ist vielleicht der Grund, warum Kaninchen an längere Zeit fortgesetzter Taurinfütterung zu Grunde gehen.

Es ist dieses, meines Wissens, der erste Fall, in dem eine verschiedene Einwirkung verschiedener Thierspecies auf dieselbe chemisch gut characterisirte Substanz nachgewiesen ist.

Mit dem Studium des Reductionsvorganges im Darme und der anderen dabei auftretenden Spaltungsprodukte bin ich beschäftigt. — Es liegt nahe, das Verhalten der schwefligsauren Salze, sowie anderer die SO_3H-Gruppe enthaltender Körper beim Kaninchen zu untersuchen. Einige aromatische Sulfosäuren habe ich allerdings früher schon untersucht und ihr Auftreten im Harn auch bei Kaninchen constatirt*), auf unterschweflige Säure aber nicht besonders geachtet. Ich werde diese Versuche demnächst anstellen.

Dass die Schwefelsäure des Harns bei Pflanzenfressern auch unter normalen Verhältnissen wenigstens theilweise aus dem Taurin der Galle hervorgeht, wird sich nach diesen Versuchen kaum in Abrede stellen lassen.

Heidelberg, den 12. Juli 1872.

*) Pflüger's Archiv, Bd. IV, S. 91.

Correspondenzen.

174. H. Schiff, aus Florenz am 29. Juni 1872.

Bereits im vorigen Jahre hatte F. Sestini (*Nuovo Cimento* (II) 4 S. 73) den Versuch gemacht, die Atombindung in Verbindungen, welche eine grössere Anzahl monovalenter Elemente enthalten, z. B. JCl^3, durch Verkettung mittelst halber Verwandtschaftseinheiten zu erklären und er hat dies auch auf complexere Verbindung z. B. das essigsaure Jod $J(C^2H^3O^2)^3$ von Schützenberger zu übertragen gesucht. Eine solche Annahme kann nur auf einer unrichtigen Auffassung des Begriffs der Wirkungseinheit beruhen. Im Grunde wird hier der Wasserstoff als zweiwerthig angenommen und eine consequente Durchführung würde nur zu verwickelteren Verhältnissen führen, ohne mehr zu erklären als die jetzt allgemein angenommene Anschauungsweise. — Sestini hat diesem Versuch einen zweiten zugefügt (*Nuovo Cimento* (II) 5, S. 275), worin er sämmtliche Stickstoffverbindungen von fünfwerthigem Stickstoff abzuleiten sucht. Er gelangt so zu den Molekularformeln $\begin{matrix} NH^3 \\ \vdots \\ NH^3 \end{matrix}$, $\begin{matrix} NC \\ \vdots \\ NC \end{matrix}$ u. s. w. Eine Ausdehnung auf complicirtere Verbindungen würde die Unhaltbarkeit dieser Hypothese leicht dargethan haben. Sestini hat eine solche indessen nicht versucht, er hat sich vorerst nur mit der künstlerischen Seite der Frage beschäftigt und hat dabei ausser Acht gelassen, dass wir neben der kunstreichen Verkettung von Kämmen, Schnallen und Klammern, doch wohl auch nebenher noch den Zweck haben, durch unsere Formeln die Beziehungen zwischen verschiedener Verbindung in möglichst einfacher Weise hervortreten zu lassen. — In nützlicherer Weise hat sich Sestini mit der Untersuchung einiger Friuleser Naturprodukte beschäftigt; (*Bollett. dell' assoz. agrar. friulana* Vol. XVI), so z. B. untersuchte er eine Seite von Kalksteinen bezüglich ihrer Anwendung zu hydraulischen Cementen. Ferner veröffentlicht er vergleichende Analysen zwischen einheimischen Maulbeerblättern und solchen von vor einigen Jahren eingeführten chinesischen Pflanzen. Bei gleichem Gehalt an stickstoffhaltigen Bestandtheilen enthalten die chinesischen Blätter viel mehr Kalk, Magnesia und Alkalien. — Sestini hat ferner dargethan, dass die in diesen Berichten (1870, S. 915) erwähnte Methode zur Unterscheidung der natürlichen Rothweine von künstlich gefärbten, nämlich Erwärmung mit gegebenen Mengen verdünnter Salpetersäure, keiner allgemeinen Anwendbarkeit fähig ist. — Eine Arbeit von E. Purgotti (*Bolletino farmaceutico* Vol. IX) über die Einwirkung von alkalischen und erdalkalischen Sulfiten und Hyposulfiten auf Quecksilbersalze enthält nur bereits früher Bekann-

tes. Ich hebe nur hervor, dass gelbes Quecksilberoxyd aus den Lösungen der betreffenden Magnesiasalze Magnesiahydrat abscheidet, wahrscheinlich unter Bildung von Doppelsalzen.

Ich erlaube mir hier eines Werkes zu erwähnen, welches bei dem gänzlichen Mangel von chemischen Lehrbüchern in italienischer Sprache, für die Verbreitung chemischen Wissens in Italien eine hervorragende Bedeutung gewonnen hat. Es ist dies die seit 1867 in Turin unter der Redaction von F. Selmi in Bologna erscheinende *Enciclopedia chimica*, ein alphabetisch geordnetes Sammelwerk, etwa in der Art und Ausdehnung der ersten Ausgabe des Handwörterbuches. Die technische Chemie, zum grossen Theil von Arnaudon in Turin bearbeitet, ist darin nicht minder berücksichtigt als die theoretische, so dass man bis heute in fünf Quartbänden von etwa 1000 Seiten nur bis zum F gelangt ist. Die allgemeineren theoretischen, sowie ein Theil der organisch chemischen Artikel sind theils von Ihrem Correspondenten, theils von Zöglingen des hiesigen Laboratoriums, theils von den HH. Sestini und Paternò bearbeitet. Viele derselben sind von einer Vollständigkeit, wie sie sich jetzt kaum in deutschen Sammelwerken finden wird. Die Bedeutung des Werkes für das Studium der Chemie in Italien können Sie daraus entnehmen, dass es über 2000 Abnehmer zählt, ein für hiesige Verhältnisse sehr glänzender Erfolg.

Auch in anderer Beziehung hat sich das Interesse an den Experimentalwissenschaften in sehr erfreulicher Weise bethätigt. Für das Laboratorium in Rom, an welches, nachdem Ihr Correspondent refüsirt hatte, Cannizzaro berufen wurde, hat das Parlament vor wenigen Tagen 500,000 fs. votirt. Wenige Tage vorher wurde ein Gesetz votirt, wonach das Florentiner Institut für höhere Studien mit einer auf Staat, Provinz und Stadt zu vertheilenden jährlichen Dote von gegen 600,000 fs. als autonom anerkannt wird. Unter besonderer Berücksichtigung des bisherigen Zwecks soll es mehr nach Art deutscher Hochschulen eingerichtet und auch hier soll den Experimentalwissenschaften besondere Beachtung geschenkt werden.

Um mir über die in meiner letzten Correspondenz erwähnten Arbeit von Longuinine und Guareschi, Ueberführung von Cymol in drehendes Terpentinöl, eine eigene Ansicht zu bilden, habe ich die Rückstände von dieser Untersuchung, etwa 24 Gramm, fractionirt und gefunden, dass das Drehungsvermögen in der That dem unterhalb 165° siedenden Antheil zukommt. Die bei 170—180° siedenden Antheile, welche etwa die Hälfte betrugen und noch ein geringes Rotationsvermögen besassen, habe ich drei Wochen lang der Einwirkung von Natriumamalgam ausgesetzt, ohne dass das Drehungsvermögen hierdurch vermehrt worden wäre. Aus verschiedenen Ursachen ist übrigens dieser letztere Versuch weder *pro* noch *contra* beweisend.

Der in Aussicht gestellte Aufbau einer geschwefelten Gerbsäure von der Pyrogallussäure aus, hat in der That ein den Erwartungen entsprechendes Resultat geliefert. Bei dem ersten Versuch mit nur 20 Gr. Pyrogallussäure arbeitend, habe ich die Sulfopyrogallussäure aus ihrem Kalksalz vorerst nur als halbkrystallinische, halbsyrupöse gefärbte Masse erhalten, welche keine Tanninreactionen zeigt. Ohne dieses Zwischenprodukt zu analysiren, habe ich es sogleich der Einwirkung von $POCl^3$ unterworfen. Dieselbe erfolgt ziemlich energisch. Aus der wässrigen Lösung des Rohprodukts fällt Salzsäure eine flockige Substanz, welche sich an der Luft allmälig unter Färbung oxydirt. Die Reactionen und Löslichkeitsverhältnisse sind ganz diejenigen der Gerbstoffe und die Zusammensetzung entspricht der der Gerbsäure analogen Sulfoverbindung:

$$C^6H^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\CO\\O\end{matrix}\right\}C^6H^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\CO.OH\end{matrix}\right. \qquad C^6H^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\SO^2\\O\end{matrix}\right\}C^6H^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\SO^2.OH\end{matrix}\right.$$

Ich bin im Augenblicke damit beschäftigt, die Substanz in grösserer Menge darzustellen.

Erhitzen der Sulfophenylsäure bis zu anfangender Zersetzung (gegen 200°) giebt ebenfalls einen Gerbstoffkörper von der Zusammensetzung $C^6H^4SO^2$ oder $C^{12}H^{10}S^2O^4$, auch in seinem Verhalten verschieden von dem ätherischen Sulfophenylanhydrid.

Auch unter den Produkten der Zersetzung der Citronensäure mittelst $POCl^3$ ist ein derartiger Körper vorhanden, welcher sich ebenfalls an der Luft leicht dunkelviolett färbt.

Interessante Resultate erwarte ich mir bei der betreffenden Condensation der Sulfosalicylsäure, in welcher die zwei verschiedenen Säuregruppen zur Verkettung dienen können.

E. Paternò hat in der *Gazetta chimica* eine Notiz über die Beziehung der elektrolytischen Aequivalente zu den Molekulargewichten veröffentlicht. Er berechnet aus den Untersuchungen von Faraday, Mattencci und Becquerel, dass die elektrolytischen Aequivalente der Salze öfters den Molekulargewichten entsprechen. Er glaubt, dass das Faraday'sche Gesetz geradezu auf Zersetzung einer gleichen Anzahl von Molekülen durch gleiche Ströme übertragen und dies zur Feststellung des Molekulargewichts von Salzen angewandt werden könne. Es führt dies zu den Formeln:

$CuCl^2$ und Cu^2Cl^2; $HgCl^2$ und Hg^2Cl^2; $SnCl^4$ und $SnCl^2$.

Für die Silbersalze gelangt man zu:

Ag^2O; Ag^2Cl^2; Ag^2SO^4; $Ag^2(NO^3)^2$; $Ag^2NO^3.J$; etc.

und man würde darauf geführt, das Silber mit dem doppelten Atomgewicht als zweiwerthig anzunehmen, wie dies bereits von Anderen vorgeschlagen wurde. Will man aber ausserdem dem Isomorphismus in allen Fällen bei der Feststellung von Molekulargewichten eine entscheidende Stimme zugestehen, so hätte man consequenter Weise auch die Formeln vieler Alkalisalze zu verdoppeln.

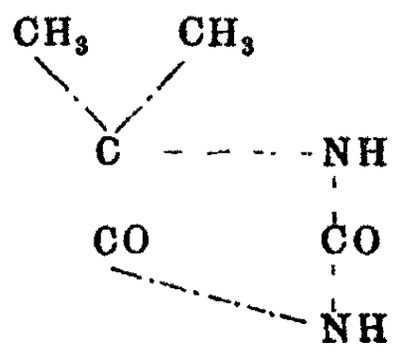
---

175. O. Meister, aus Zürich am 6. Juli 1872.

In der Züricher Chemischen Gesellschaft sind seit meinem letzten Bericht folgende Original-Mittheilungen gemacht worden.

In der Sitzung vom 27. Mai gab Hr. Dr. Urech weitere Mittheilungen über Cyanderivate des Acetons (vergleiche diese Berichte 1871, 526, Diacetoncyanhydrin, Einwirkungsprodukt nascirender Blausäure auf Aceton). Wirkt rauchende Salzsäure auf Aceton und ein Gemisch von Cyankalium und Kaliumcyanat ein, so wird durch Aufnahme von CNH und CNOH der Körper $C_5H_8N_2O_2$

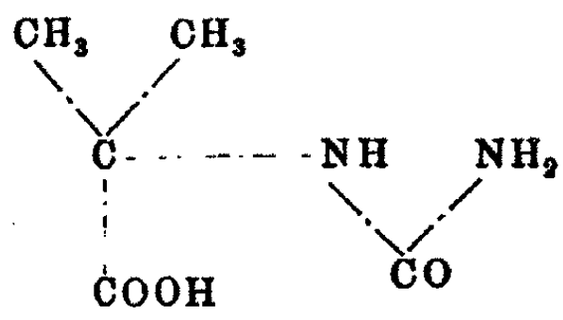
Acetonylharnstoff oder Dimethylhydantoin



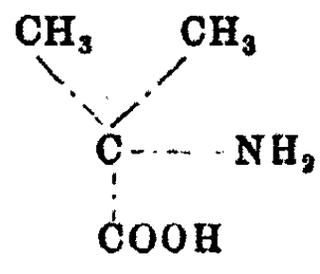
gebildet.

Daraus entsteht durch Kochen mit Barytwasser

Acetonuraminsäure



und durch Spaltung mit Säuren die α Amidoisobuttersäure



Hr. Urech wird die interessante Arbeit ausführlicher publiciren.

Hr. Prof. Kopp theilte die Resultate einer vergleichenden Untersuchung der Isopurpursäuren und purpursauren Salze mit.

Die beste Ausbeute an isopurpursaurem Kali erhält man, wenn fein zerriebene Pikrinsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit der doppelten Menge Cyankalium und wenig Wasser unter zeitweisem Umrühren innig gemischt wird. Nach etwa einer halben Stunde setzt man mehr Wasser hinzu, erwärmt auf 40—45°, lässt wieder erkalten, filtrirt, presst das isopurpursaure Salz ab und reinigt nach dem von Hlasiwetz angegebenen Verfahren. Vortheilhafter noch ist es, statt freier Pikrinsäure das Ammonsalz derselben auf Cyankalium einwirken zu lassen.

Zum Färben von Seide und Wolle mit isopurpursauren Salzen werden mit dem besten Erfolg die Murexid-Methoden, d. h. Quecksilber und Bleisalze als Beizen, angewendet. Die Nuancen sind aber sehr verschieden von den mit purpursauren Salzen, Murexid erzeugten; sie zeigen auch gegen mehrere Reagentien ein ganz anderes Verhalten.

Die Murexid-Quecksilber-Farben sind prachtvoll purpurroth mit einem in's Violett ziehenden, carmoisinrothen Stich; die Isopurpur-Quecksilber-Farben sind ebenfalls purpurroth, aber mit Orange bräunlichem Stich; sie widerstehen nicht nur dem Sonnenlicht, sondern auch der schwefligen Säure, welche das Murexid schnell zerstört.

Murexid-Zink färbt Seide sehr schön gelb; isopurpursaures Zink giebt dunkelroth bräunliche Nuancen. — Murexid-Farben werden durch Säuren und Alkalien zerstört, während Isopurpursäure-Farben nur in's Gelbliche gezogen werden.

Auch in ihrem chemischen Verhalten zeigen purpur- und isopurpursaure Salze grosse Differenzen. Die ersteren sind nicht explosiv; ihre ein wenig concentrirten Lösungen werden durch Salzsäure ganz entfärbt; nach einiger Zeit sondern sich Krystallblättchen von Dialuramid ab. Salpetersäure entfärbt unter Bildung von Alloxon; mit Natronlauge geht die Purpurfarbe zuerst in Blauviolett über, später, besonders beim Erwärmen, tritt Entfärbung ein.

Die isopurpursauren Alkalien verpuffen alle, manche sehr heftig; ihre Lösungen verlieren auf Zusatz von Salzsäure die rothe Nuance, bleiben aber undurchsichtig, gelbbraun gefärbt, später setzen sich amorphe, braune Flocken ab. Salpetersäure verändert die Farbe in Orangegelb; Natronlauge bringt zuerst eine braunviolette Färbung hervor, beim Erwärmen unter Ammoniak-Entwicklung dunkelgelbbraune. Auch Ammoniak zersetzt die isopurpursauren Salze, aber viel langsamer als die kaustischen Alkalien. Isopurpursaures Ammon wird durch Schwefelwasserstoff reducirt; es scheidet sich Schwefel ab, die Lösung wird gelbroth, an der Luft bald missfarbig.

Es ist unzweifelhaft, dass die Constitution der isopurpursauren Salze von der der purpursauren total verschieden ist.

Die Zersetzungsprodukte der Isopurpursäure behalten den Farbstoffcharakter und färben Wolle und Seide ungefähr wie die Anilinbraune (Vesuvian, Bismarkbraun).

Hr. Prof. Kopp empfiehlt statt des Schwefelsäure- oder Oel-Bades für Schmelzpunkt-Bestimmungen das Quecksilberbad, das den Vorzug eines besseren Leitungsvermögens hat und nicht die störenden dicken Dämpfe entwickelt.

Die Krystalle oder das Pulver des zu untersuchenden Körpers werden einfach auf das Quecksilber gelegt und mit einem aus dünnem Glas geblasenen Trichterchen bedeckt, um den Luftwechsel und die Abkühlung von Aussen her zu verhüten. — Der Schmelz- und Erstarrungspunkt sind besonders leicht zu beobachten, wenn die Substanz beim Schmelzen durchsichtig und beim Erstarren wieder undurchsichtig wird. — Der Erweichungspunkt ist bei Anwendung des Quecksilberbades überall sehr leicht zu bestimmen. Die Substanz wird geschmolzen in ein kleines konisches Capillarröhrchen gebracht und erstarren gelassen. Das Röhrchen wird nun ungefähr $\frac{1}{2}$—1 Centim. unter das Niveau des Quecksilbers getaucht und das Bad langsam erhitzt. Sowie die Temperatur den Grad erreicht, bei welchem die Substanz zu erweichen oder zu schmelzen beginnt, treibt der Druck des Quecksilbers dieselbe in die Höhe; sie erhebt sich hoch über das Niveau des Metalls und wird sichtbar. Selbstverständlich muss der Umstand berücksichtigt werden, dass in der Capillarröhre das Quecksilber sich nicht bis zum Niveau des Bades erhebt; es darf also die Länge der eingeschlossenen Substanz nicht zu gering genommen werden.

Hr. Prof. Merz berichtete über die zusammen mit Hrn. Kollarits vorgenommenen Keton-Synthesen. Der Entstehung des Diphenylketons durch Erhitzen von Benzoësäure und Benzol mit Phosphorsäure-Anhydrid ist schon früher (diese Berichte 1872, 447) gedacht worden. — Ganz analog kann ein Tolylphenylketon erhalten werden; die Ausbeute ist eine sehr reichliche. Das Keton ist mit demjenigen von Zincke aus Benzyltoluol identisch; durch Oxydation wurde dieselbe Benzoylbenzoësäure erhalten.

Naphtalin mit Benzoësäure und Phosphorsäure-Anhydrid erhitzt liefert Naphtylphenylketon $\begin{array}{c} C_{10}H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$ als ein dickes, etwas röthliches Oel, welches bei hoher Temperatur ohne Zersetzung übergeht und bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt.

Die HH. Prof. Merz & Weith machten in der Sitzung vom 24. Juni Mittheilungen über Reactionsverhältnisse des Brombenzols und Anilins. — Anilin allein bleibt bekanntlich beim Erhitzen mit Brombenzol intact. Es wurden daher die Affinitäts-Abstände durch Einführung von Kalium in's Anilin erweitert. Von Natrium wird das Anilin nicht angegriffen, wogegen das Kalium sich leicht löst. Wird das Reactionsprodukt mit Brombenzol erhitzt, so erfolgt eine heftige Reaction. Nach Beseitigung des überschüssigen Anilins hinterblieb ein dickes Oel, das allmälig fest wurde. Durch fractionirte Destillation konnte aus demselben Diphenylamin, dann ein noch höher siedender Körper isolirt werden. Die Analyse ergab die Formel $C_{18} H_{15} N$. Hiernach wie aus den Entstehungs-Verhältnissen erscheint die Substanz als Triphenylamin $(C_6 H_5)_3 N$.

Die Verbindung bildet dicke, grosse, tafelförmige Krystalle, welche sich in Weingeist nur spärlich, leichter in Ligroin lösen. Wie zu erwarten, ist das Triphenylamin ein völlig neutraler Körper; es schmilzt bei 126—127° und geht bei hoher Temperatur unzersetzt über. Je nach Umständen giebt das Triphenylamin vorzüglich blaue und grüne Farben-Reactionen.

Es wurde aus dem Anilin mehr Triphenylamin als Diphenylamin erhalten, woraus das Prädominiren von Dikaliumanilin $C_6 H_5 . NK_2$ folgt.

Aehnlich wie aus Anilin kann die Triphenylverbindung auch aus Diphenylamin erhalten werden. Es wurden Versuche um Erlangung von Tritolylamin und anderer aromatischer Triamine in Aussicht gestellt.

Anschliessend an diese Mittheilung wurden die sehr verschiedenen Affinitätsverhältnisse des Kaliums und des Natriums an einigen Beispielen experimentell vorgeführt: Natrium lässt sich in Brom unverändert aufbewahren, während Kalium damit sofort heftig oxydirt.

Da schon das Natrium an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff substituiren kann (Natriumessigäther), so scheinen Versuche über das Verhalten des so viel mächtiger affinen Kaliums zu verschiedenen organischen Verbindungen von Interesse zu sein.

---

176. A. Henninger, aus Paris den 8. Juli 1872.

Academie, Sitzung vom 24. Juni.

Hr. Th. Schlösing hat die Löslichkeit des kohlensauren Kalks in kohlensäurehaltigem Wasser bei variirendem Druck untersucht. Er liess ein Gemenge von Luft und Kohlensäure, deren Verhältniss beliebig lange constant erhalten werden konnte, während 6 bis 7 Tage

durch Wasser streichen, in dem kohlensauren Kalk aufgeschwemmt war und analysirte sodann die Lösung.

Ich gebe die erhaltenen Resultate in folgender Tabelle wieder, in welcher die erste Reihe das Verhältniss der Kohlensäure zur Luft in dem angewendeten Gasstrom enthält. Die Versuche sind bei 10° angestellt.

	Gelöste CO^2 p. Liter in Grammen.	Gelöster CO^3 Ca p. Liter. in Grammen.
0,000504	0,06096	0,0746
0,000808	0,07211	0,085
0,00333	0,123	0,1372
0,01387	0,21886	0,2231
0,0282	0,3104	0,2965
0,05008	0,4085	0,36
0,1422	—	0,533
0,2538	1,0722	0,6634
0,4167	1,5005	0,7875
0,5533	1,8463	0,8855
0,7297	2,2698	0,972
0,9841	2,8642	1,086

Anderseits löst reines Wasser bei 16° 0,0131 Grm. kohlensauren Kalk und 1,9483 Gr. Kohlensäure. Durch Vergleichung dieser Resultate kommt Hr. Schlösing zu folgendem Resultate:

Kohlensäurehaltiges mit Calciumcarbonat gesättigtes Wasser enthält zu gleicher Zeit freie Kohlensäure, neutralen kohlensauren Kalk und saures Salz.

Die Auflösung der freien Kohlensäure hat wie in reinem Wasser statt und entspricht dem Gesetz der Löslichkeit derselben.

Der neutrale kohlensaure Kalk löst sich ebenfalls in derselben Proportion wie in reinem Wasser auf.

Die Menge sauren Salzes hängt bei einer bestimmten Temperatur von der Spannung der Kohlensäure ab und lässt sich durch ein mathematisches Gesetz zusammenfassen, das der Verfasser noch nicht mitgetheilt.

Hr. G. Champion berichtet über mehrere Paraffinderivate. Erhitzt man Paraffin während sechzig Stunden mit Salpetersäure auf 90° unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure, so erhält man eine Säure, welche nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen von Hrn. Champion als eine homogene Substanz betrachtet wird.

Sie ist flüssig, in Wasser unlöslich und unkrystallisirbar, selbst bei —10°. Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol und Aether lösen sie leicht auf. Dichte bei 15° 1,14. Dieser Körper, die Paraffinsäure enthält $C_{13}H_{26}NO_5$.

Ihr Natriumsalz ist amorph und von hellgelber Farbe; es giebt mit Baryum- und Silbersalzen Niederschläge.

Der Aethyläther $C_{13}H_{25}(C_2H_5)NO_5$, durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, krystallisirt und ist dem Paraffin sehr ähnlich.

Der Methyläther $C_{13}H_{25}(CH_3)NO_5$ und der Amyläther $C_{13}H_{25}(C_5H_{11})NO_5$ gleichen sehr dem vorhergehenden.

Bei der Bereitung der Paraffinsäure erhält man noch einen in Wasser löslichen Körper; derselbe ist fest und weiss und enthält $C_{96}H_{52}NO_{15}$. Setzt man die Einwirkung des Säuregemisches während 10 Tage fort, so entsteht ein neuer Körper $C_{11}H_{22}NO_6$.

Das erste Produkt der Einwirkung des Chlors auf Paraffin im Sonnenlichte ist fest und enthält 7.8° Chlor. Die weiteren Substitutionsprodukte sind flüssig.

Hr. Oré hat die Frage, ob das Strychnin ein Antidot des Chlorals ist, weiter studirt. Nach ihm zieht bei Kaninchen von 2 Kilogr. Gewicht eine subcutane Einspritzung von 2,3 selbst 3½ Gr. Chloral nicht den Tod nach sich. Man muss die Dosis auf 4 Gr. erhöhen, um den Tod unfehlbar herbeizuführen.

Versucht man nun in letzterem Falle die Wirkung des Chlorals durch 1,5 oder 2 Milligr. Strychnin zu bekämpfen, so tritt nicht der von Hrn. Liebreich beobachtete Erfolg ein, sondern das Thier erliegt immer.

Während des ganzen Versuches bemerkt man kein Anzeigen der Gegenwart des Strychnins und dennoch ist dasselbe absorbirt worden, denn man findet es im Urin, in der Leber, in der Milz.

Academie, Sitzung vom 1. Juli.

Hr. Oré theilt eine Reihe weiterer Versuche mit, um zu beweisen, dass das Strychnin nicht als Antidot des Chlorals betrachtet werden kann. Derselbe hat jetzt zunehmende Mengen Strychnin (von 2—5 Milligr.) den Thieren eingespritzt und auch dadurch die Wirkung des Chlorals (4 Gr. für ein Kaninchen von 2 Kilo Gewicht) nicht bekämpfen können. Im Gegentheile hat er beobachtet, dass der Tod dadurch schneller herbeigeführt wird und zwar um so schneller, je grösser die Dosis Strychnin ist.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. Juli.

Hr. Lebel theilte im Namen des Hrn Musculus Untersuchungen über die Umwandlung des Traubenzuckers in einen dextrinartigen Körper mit. Löst man trocknen Traubenzucker in concentrirter und abgekühlter Schwefelsäure, setzt man darauf Alkohol hinzu und überlässt man die Mischung an einem kühlen Orte sich selbst, so setzt sich nach und nach ein weisser Körper ab, der nach dem Waschen

mit Alkohol alle Eigenschaften des Dextrins besitzt, jedoch durch sein Rotationsvermögen davon differirt. Dasselbe ist ungefähr doppelt so gross als das des Traubenzuckers.

Hr. Rommier legte eine kleine Notiz über das Vorkommen des Mesithylens im Steinkohlentheeröl vor und theilt sodann Versuche mit, welche er angestellt hat, in der Absicht das Penten von Carius in den flüchtigsten Theilen des Theeröles zu suchen. Wie zu erwarten hat er ein negatives Resultat erhalten und ausser Schwefelkohlenstoff und Benzin kein bestimmtes Produkt erhalten.

Hr. Silva gab im Namen des Hrn. Friedel und dem seinigen eine Erwiderung auf die letzterwähnte Kritik von Hrn. Berthelot über die künstliche Bildung des Glycerins. Sie halten ihre Resultate vollständig aufrecht, und wenn Hr. Berthelot von, aus Aceton bereitetem, Chlorisopropyl ausgehend, kein Trichlorhydrin erhalten hat, so liegt der Grund einfach darin, dass derselbe unter absolut verschiedenen Bedingungen gearbeitet hat. Die von Friedel und Silva beobachtete Bildung von Trichlorhydrin aus Chlorpropylen kann nicht einer Verunreinigung desselben mit einer Allylverbindung zugeschrieben werden, denn diese Chemiker haben dargethan, dass man dasselbe nur langsam in Trichlorhydrin umwandeln wird und dass der unangegriffene Theil, eben so gut wie das ursprüngliche Produkt, Trichlorhydrin liefert.

Hr. Silva theilte darauf mit, dass er gemeinschaftlich mit Hrn. Friedel ein drittes zweifachgechlortes Propylen dargestellt hat. Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Dichlorhydrin liefert nur geringe Mengen Trichlorhydrin, dagegen viele schmierige, hoch siedende Produkte und auf der andern Seite eine ziemliche Menge flüchtiger Körper. Durch Rectificiren der letzteren haben die Verfasser ein neues zweifachgechlortes Propylen $C_3 H_4 Cl_5$ erhalten, welches zwischen 105 und 107° siedet. Sein Bibromid $C_3 H_4 Cl_2 Br_2$ siedet zwischen 220 und 225°. Es verbindet sich nicht mit Salzsäure, wenn man es damit auf 100 oder 150° erhitzt.

Behandelt man den neuen Körper $C_3 H_4 Cl_2$ vorsichtig mit alkoholischem Kali, so erhält man den gechlorten Aether $C_3 H_4 Cl . OC_2 H_5$, der zwischen 120 und 125° siedet. Dichte bei 0° 1,021 und bei 25° 0,994. Zugleich entsteht eine gewisse Menge Propargyläther. Dieser Körper scheint mit dem vor kurzem von Hrn. Henry erhaltenen identisch zu sein. (Diese Berichte IV. S. 186.). Er fixirt direct zwei Atome Brom und erzeugt ein Bibromid, welches unter Zersetzung bei 220° siedet.

Das Phosphoroxychlorid hat also von dem Dichlorhydrin Wasser abgespalten und so ein zweifachgechlortes Propylen gebildet; in der That wirkt Phosphorsäureanhydrid in gleicher Weise und erzeugt ebenfalls den Körper $C_3 H_4 Cl_2$; das mit dem Dichlorhydrin isomere Chlorid

des Allylalkohols giebt unter denselben Umständen kein gechlortes Propylen.

Das bei 106° siedende gechlorte Propylen kann durch folgende Constitutionsformel ausgedrückt werden: $CH_2Cl - CH = CHCl$.

Friedel und Silva bemerken noch, dass das Dichlorglydeid von Reboul ein Gemenge von 2 isomeren zweifachgechlorten Propylenen ist, von denen das eine bei 94°, das andere bei 106° siedet.

Hr. Maumené theilte der Gesellschaft neue Beweise für die Richtigkeit seiner Theorie mit. Da ihm von verschiedener Seite eingewendet war, „Machen Sie Versuche, denn diese sind der Prüfstein einer jeden Theorie", so kommt derselbe heute mit Versuchen über die Oxydation des Zuckers durch Kaliumpermanganat.

Nach seiner Theorie wirken 10 Moleküle Zucker auf 11 Moleküle übermangansauren Kaliums und die Reaction wird durch folgende Formel ausgedrückt (alte Atomgewichte)

$$10\,C_{12}H_{11}O_{11} + 11\,Mn_2O_8K = 11\,Mn_2O_3 + 9\,C_{12}H_{11}O_{16}.K + 2\,C_6H_5O_{10}.K + HO.$$

Mischt man unter beständigem Umschütteln eine Lösung von 200 Gr. Permanganat in 4 Litern Wasser mit einer Lösung von 200 Gr. Zucker in 1 Liter Wasser, so tritt eine Temperaturerhöhung ein und die Mischung erscheint nach einiger Zeit fest. Die von dem Manganoxyd getrennte Lösung enthält die zwei gebildeten Säuren, von denen die eine durch neutrales essigsaures Blei, die andere durch basisches Salz gefällt wird. Hr. Maumené macht keine weiteren Angaben über die Natur dieser Säuren.

---

177. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

3077. C. W. Siemens, London. „Eisen und Stahlfabrikation."

Datirt 15. November 1871.

Dem geschmolzenen Erze wird gepulverte Kohle (Anthracit oder Coak) zugesetzt und die Masse wird umgerührt, bis sie zähe geworden, wo man dieselbe dann unmittelbar auf die Frischheerde fliessen lässt.

Die Specification beschreibt noch eine andere Modification, wo das Material in rotirenden Kammeren verarbeitet wird.

3080. W. Henderson, Glasgow. „Darstellung von Chlor und Bleichkalk."

Datirt 15. November 1871.

Salzsäuregas mit Luft vermengt wird über aus viel Eisenoxyd und ein wenig Thon bestehenden Ziegeln oder Blöcke geleitet, — Gas und Materialien auf eine Temperatur von etwa 200° C. erhitzt. Dieser Prozess kann dahin geändert werden, dass man erst die Salzsäure ohne Luft über das Oxyd führt, bis dieses damit wohl chargirt ist, und dann erhitzte Luft eintreten lässt, welche das Eisen wieder oxydirt und Chlor freisetzt. Das so gewonnene Chlor wird in rotirenden Cylindern mit feinem Kalkstaube in Berührung gebracht.

3085. H. A. Tilden, New Libanon, Ver. St. „Desinfection."

Datirt 15. November 1871.

Das neue Desinfectionsmittel, das viele Vorzüge über die üblichen besitzen soll, ist ein Gemenge von Bromaluminium mit Chloraluminium, dem man auch noch etwas Jod zusetzen kann. Es wird flüssig und fest bereitet.

3094. G. Spencer, London. „Pflastermaterial."

Datirt 16. November 1871.

Schmiergel in Pulver oder in Stückchen einer Asphaltcomposition beigemengt macht dieselbe dauerhafter und minder schlüpfrig für die Zugthiere. Vortheilhafte Mischungsverhältnisse sind 50 Theile Bitumen, 40 Schmiergel und 10 Kohlentheer.

3095. A. P. Price, London. (Für C. A. Martius, Berlin.) „Pflastermaterial."

Datirt 16. November 1871.

Asphalt, Bitumen, Pech, Theer oder Mischungen dieser Substanzen werden combinirt mit jenen Eisenrückständen, die man bei der Darstellung von Anilin aus Nitrobenzol durch Anwendung von fein gepulvertem Schmiede- oder Gusseisen erhält. Die Menge dieser Rückstände (die wesentlich aus Eisenoxyd bestehen), welche man dem Pflastermaterial zuzusetzen hat, variirt je nach der Natur des Letztern; in den meisten Fällen sind 20 bis 40 pCt. erforderlich, um ein gutes Produkt zu gewinnen.

3115. A. V. Newton, London. (Für Gebrüder Tessier, Paris.) „Behandlung von Phosphaten."

Datirt 17. November 1871.

Um dem Verluste von Schwefelsäure in der Darstellung von Dünger aus phosphorsäure- und ammoniakhaltigen Materialien vorzubeugen, werden dem in gewöhnlicher Weise bereiteten Superphosphate die aus Gaswerken, in der Destillation von Harn, Knochen u. s. w. erhaltenen ammoniakalischen Wässer direct beigemischt.

3116. Terrell, Hogg und Thomlinson, Carlisle, Engl. „Fabrikation von Schwefelsäure."

Datirt 18. November 1871.

Anwendung von reinem Sauerstoff an der Stelle von atmosphärischer Luft.

3127. T. Thomson, Glasgow. „Verwerthung von Eisenschlacken."

Datirt 18. November 1871.

Das in dieser Specification beschriebene Verfahren bezieht sich auf die Gewinnung von Eisen und bezüglich Stahl aus dem, beim Puddeln wegfallenden, hauptsächlich aus Eisen- und Mangansilicaten bestehenden Materiale. Man schmilzt dieses am besten in Convertirungsöfen und treibt von unten in die geschmolzene Masse Kohle in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustande unter gleichzeitigem Zusatze von etwas Kalk. Das freigesetzte und zum Theil carbonisirte Eisen sinkt zu Boden, während der kieselsaure Kalk sich in einer Schicht an der Oberfläche ansammelt. Nach dem Abrinnen des Letztern ist das Eisen zu weiterer Verarbeitung fertig.

Die Kohlengase erhält man durch Destillation irgend eines flüssigen Kohlenwasserstoffes oder auch durch Schmelzen von kohlenreichem Roheisen, in welch letzterem Falle die zu verarbeitenden Schlacken auf geschmolzene Roheisen aufgetragen werden.

3130. S. H. Emmens, London. „Destillation von Kohlenwasserstoffen."

Datirt 18. November 1871.

Die überdestillirenden Flüssigkeiten werden behufs Reinigung in mit Sauerstoff erfüllten Gefässen schauerförmig ausgebreitet.

3138. W. H. Chase, London. „Behandlung von Papier."

Datirt 20. November 1871.

Um Papier und derartigen Materialen für gewisse Zwecke grössere Zähigkeit und Biegsamkeit zu geben, wird das Bestreichen derselben mit einer wässerigen Mischung von Glycerin und Potasche vorgeschlagen.

3143. Hall, Gibb und Gelstharp, Newcastle-on-Tyne. „Fabrikation von Soda und Potasche."

Datirt 21. November 1871.

Das Wesentliche dieses Verfahrens ist die Wiedergewinnung der Schwefelsäure. Man behandelt Chlornatrium oder Chlorkalium mit Schwefelsäure, reducirt das gebildete Sulfat zu Sulfid und zersetzt letzteres, wobei Carbonat und Schwefelwasserstoff entstehen. Durch dieses Gas zerlegt man Kupfervitriol, wobei man Schwefelkupfer und Schwefelsäure erhält. Mit Letzterer fängt man die Operation wieder von vorne an.

3174. F. F. Jones, Middlesbrough, Engl. „Eisenfabrikation."

Datirt 28. November 1871.

Eisenerze oder auch Schlacken werden geschmolzen, am besten in einem Bessemer-Converter und durch die geschmolzene Masse wird ein Kohlenwasserstoffgas geleitet. Enthalten die Rohmaterialien Schwefel, Phosphor und dergleichen Unreinigkeiten, so werden gleichzeitig mit dem Gase, Dämpfe von Chlor- und Fluorsalzen eingeführt.

3180. J. V. P. Lagrange, Paris. „Reinigung von Syrup."

Datirt 28. November 1871.

Man reinigt Syrup und andere zuckerhaltige Flüssigkeiten durch Zusatz von Ammoniak und Ammonsalzen, welche die unzersetzbaren Kalksalze und organische Unreinigkeiten niederreissen.

3183. A. Annandale, Dunbar, Schottl. „Verwerthung der in Bereitung von Papierbrei aus Holzfaser verwendet gewesenen Säuren und Alkalien."

Datirt 24. November 1871.

Die Verwerthung dieser Abfälle kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Man mischt die Säuren und die Alkalien, entfernt das sich abscheidende Harz und kocht die Lösung von Natronsalpeter zur Trockene ein; oder man mischt Säure und Alkali, trennt das salpetersaure Natron durch den bekannten Aussalzungsprocess und lässt die Harze einstweilen in Lösung; oder drittens, man gewinnt kohlensaures Natron direct durch Verdampfen und Einäschern der alkalischen Laugen, löst dann dieses rohe Produkt in den salpersäurehaltigen Wässern und gewinnt so reines salpetersaures Natron durch Eindampfen. Der nach diesen Methoden erhaltene Salpeter mag dann zur Salpetersäurefabrikation benutzt werden.

3192. J. Hargreares, Widnes, Engl. „Reinigung von Chlor."
Datirt 25. November 1871.

Um Chlorgas von der, ihm stets beigemengten Salzsäure zu befreien, leitet man dasselbe über Kalk und Magnesia, welche die Säure zurückhalten und das Chlor fortgehen lassen; oder man bereitet einen unreinen Bleichkalk und gewinnt aus diesem das Chlor durch Zersetzung; oder endlich wird das Gas über Schichten von Manganhyperoxyd geleitet, das die freie Salzsäure in Chlor überführt.

3195. T. Atkinson, Straffan, Irl. „Heilmittel für die Maul- und Klauenfäule."
Datirt 25. November 1871.

Eine aus 3 Theilen Jod und 2 Theilen Ammoniak bestehende Schmiere äusserlich auf den Hals über der Luftröhre und auf die Seiten über den Lungen eingerieben hindert das Fortschreiten der Krankheit und bewirkt eine schnelle Heilung des Thieres.

3196. J. H. Johnson, London. (Für W. Sellers, Philadelphia, Ver. St.) „Eisen- und Stahlbereitung."
Datirt 25. November 1871.

Das Wesentliche des Verfahrens ist, dass das Roheisen zuerst gepuddelt und nachher geschmolzen wird.

Nächste Sitzung: Montag, 22. Juli.

Sitzung vom 22. Juli 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der Sitzung vom 8. Juli werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

O. Burg, Dr. phil.,
A. Dittler, stud. phil., } Berlin;
Radjewsky, Dr. med.,

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

Dr. Märcker, Professor, Halle a./S.,
Edm. Neison, London.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1) Von Hrn. Alfonso Cossa: *Sulla formazione del solfuro d'idrogeno.*
2) Von demselben: *Sulla Cloropicrina.*
3) Von demselben: *Sulla composizione delle Barbabietole da Zucchero.*
4) Von demselben: *Sulla storia dello Zucchero.*
5) Von demselben: Ueber die Bildung des Asparagins in den Wicken.
6) Chemisch-technisches Repertorium, von Dr. E. Jacobsen. 1871. Zweites Halbjahr. Gesch. des Verf.
7) *Sur la Nature des Éléments de la Chimie par J. A. Groshans.*

Mittheilungen.

178. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 21. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

I. Ueber gebromte Chlorsalylsäure und gebromte Chlorbenzoësäure.

Nach der von den HH. Beilstein und Kuhlberg gemachten Beobachtung, dass aus der Chlorbenzoësäure und der Chlordracylsäure dieselbe Dichlorbenzoësäure derivirt, musste es wahrscheinlich erscheinen, dass auch bei der einfachen Bromirung der beiden genannten Säuren in jede derselben das einzuführende Bromatom gerade an diejenige Stelle treten würde, an welcher die andere ihr Chloratom gebunden enthält — dass also zwei isomere Brom-chlorbenzoësäuren entstehen müssten, die nur durch die umgekehrte Stellung der Brom- und Chloratome unterschieden wären. Um die hierdurch bedingten Differenzen in den chemischen Eigenschaften kennen zu lernen und sie mit denjenigen zu vergleichen, welche die ganz verschiedene Stellung wenigstens eines der Halogenatome (in der Brom-chlorsalylsäure) bewirkt, habe ich Hrn. Dr. Pfeifer veranlasst, die gebromten Derivate der drei isomeren Chlorbenzoësäuren darzustellen und zu studiren.

Die Einführung eines Bromatoms durch directes Behandeln der freien Säuren mit Brom in wässriger, alkoholischer oder ätherischer Lösung scheint bei den drei verschiedenen Chlorbenzoësäuren nicht in gleicher Weise zu gelingen: die Chlorsalylsäure wenigstens wird durch diese Behandlung auch nach längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr so gut wie gar nicht verändert, während sich die Chlorbenzoësäure verhältnissmässig leicht bromirt. — Alle drei Säuren gehen dagegen leicht Bromsubstitution ein, wenn man die heisse Lösung ihrer Silbersalze mit Brom versetzt.

Die gebromte Chlorsalylsäure fällt aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in weissen, aus feinen, glänzenden Nädelchen bestehenden Krystallflocken aus, der Chlorsalylsäure sehr ähnlich. — Ihr Schmelzpunkt liegt bei 151° C., aber schon bei 130° C. verflüchtigt sie sich in kleinen Mengen, und über 160° C. sublimirt sie unzersetzt, einen stechenden, stark zum Husten reizenden Dampf verbreitend, der zu feinen büschelförmig vereinigten Nadeln erstarrt. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie, wie die Chlorsalylsäure; ist aber leichter löslich als diese — bei 21° C. löst sich 1 Theil in 380 Theilen Wasser.

Ebenso sind die meisten ihrer Salze in Wasser leichter löslich,

als die entsprechenden Verbindungen der Chlorsalylsäure, namentlich ihr Barytsalz ist charakteristisch und besonders zur Trennung von chlorsalylsaurem Baryt geeignet.

Bei der Analyse der umkrystallisirten Säure erhielt Hr. Dr. Pfeifer die folgenden, mit der Berechnung genau stimmenden Resultate:

	Berechnet.	Gefunden. I	Gefunden. II
C_7	35,67	35,46	—
H_4	1,69	1,82	—
Br, Cl	49,0	—	48,98
O_2	—	—	—

Das Kalisalz, in Wasser sehr leicht löslich, bleibt beim Eindunsten der wässrigen Lösung als eine krystallinische, hygroskopische Masse, die gern an den Gefässwänden ausblüht, zurück: es entspricht der Formel $K.C_7H_3BrClO_2 + 1H_2O$.

Das Kalksalz ist noch leichter löslich, als chlorsalylsaurer Kalk; beim Eintrocknen erhält man es in büschelförmig gruppirten, mikroskopischen Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, dieses aber erst bei 140° C. vollständig verlieren: die Analyse führte zur Zusammensetzung $Ca.2(C_7H_3BrClO_2) + 2H_2O$.

Das Barytsalz krystallisirt beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung in ganz charakteristischen, concentrisch-kugeligen Warzen, die aus farblosen Nädelchen zusammengesetzt sind: es enthält in dieser Form 3 Mol. Krystallwasser, entsprechend der Formel: $Ba.2(C_7H_3BrClO_2) + 3H_2O$.

Die gebromte Chlorbenzoësäure, auf verschiedene Weise dargestellt, krystallisirt aus der heissgesättigten, wässrigen Lösung beim Erkalten in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, der gebromten Salylsäure sehr ähnlich; doch ist sie schwerer löslich, als diese, denn 1 Theil erfordert 1080 Theile Wasser bei 21° C. Sie ist bedeutend leichter löslich als die Chlorbenzoësäure (bei 0° C. 1 Theil in 2840 Theilen Wasser), und ebenso verhalten sich ihre Salze den Salzen der letzteren Säure gegenüber. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie nicht, fängt im trockenen Zustand bei 120° C. an sich in geringen Mengen zu verflüchtigen, und sublimirt über 160° C. zu mikroskopisch-kleinen, nicht glänzenden Nadeln. — Ihren Schmelzpunkt konnte Hr. Pfeifer bis jetzt noch nicht ganz constant erhalten.

Das Barytsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in, den Krystallen des bromchlorsalylsauren Baryts täuschend ähnlichen, kugeligen Warzen. — Allein dieses Salz enthält nur 2 Mol. Wasser, entspricht also der Formel $Ba.2(C_7H_3BrClO_2) + 2H_2O$.

Bei der Darstellung der Chlorbenzoësäure nach dem üblichen Verfahren: durch Behandeln der Benzoësäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, hat Hr. Dr. Pfeifer, im Widerspruch mit den Angaben des Hrn. R. Otto, gefunden, dass nicht unbeträchtliche Mengen von Dichlorbenzoësäure gebildet werden, wenn man, unter Beibehaltung des von Hrn. Otto vorgeschriebenen Mengenverhältnisses, das chlorsaure Kali, in Wasser gelöst, nach und nach der kochenden Lösung von Benzoësäure in Salzsäure zusetzt. Diese Dichlorbenzoësäure, mit deren genauerer Untersuchung Hr. Pfeifer augenblicklich beschäftigt ist, scheint mit den beiden, bis jetzt bekannten Dichlorbenzoësäuren (wenn die Angaben über dieselben richtig sind) nicht identisch zu sein; denn die von Hrn. Pfeifer erhaltene Säure ist in Wasser weit löslicher, als die Chlorbenzoësäure, und das Barytsalz derselben ist in Wasser äusserst löslich, während Hr. Otto*) von seiner, aus Dichlorhippursäure erhaltenen Säure angiebt, dass sie in Wasser schwerer löslich sei, als die Chlorbenzoësäure, und die HH. Beilstein und Kuhlberg**) das Barytsalz ihrer Dichlorbenzoësäure als in Wasser ziemlich schwer löslich bezeichnen. — Hr. Dr. Pfeifer wird in Bälde die Frage über diesen Punkt zur Entscheidung bringen und zugleich seine Untersuchung über die gebromten Chlorbenzoësäuren durch Beschreibung der Bromchlordracylsäure vervollständigen.

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung erlaube ich mir zu erwähnen, dass ich gerade damit beschäftigt bin, die verschiedenen zweifach-halogenisirten Benzoësäuren durch Schmelzen mit Kalihydrat in die entsprechenden Dioxysäuren überzuführen: eine Reihe vorläufiger Versuche, die ich mit gebromter Chlorsalylsäure, welche ich der Güte des Hrn. Dr. Pfeifer verdanke, anstellte, hat mich so gut wie mit vollkommener Sicherheit davon überzeugt, dass es gelingt, auf diesem Wege Dioxybenzoësäuren zu erhalten; aber ebenso habe ich auch andererseits bei diesen Untersuchungen die Erfahrung gemacht, dass es, um das gewünschte Resultat zu erhalten, nothwendig ist, äusserst genau bei dem Schmelzprocess bestimmte Grenzen in der Temperatur und in der Concentration des Kalis zu beobachten, da sonst leicht tiefer gehende Umsetzungen erfolgen. Ohne meinen ausführlicheren Mittheilungen, die ich in Bälde einsenden zu können hoffe, vorzugreifen, möchte ich nur hervorheben, dass beim vorsichtigen Eindampfen von Bromchlorsalylsäure mit concentrirter Kalilauge, nachdem alles Brom und Chlor in Verbindung mit Kali getreten ist,

*) Ann. Chem. Pharm. CXXII, 147.
**) Zeitschr. Chem. N. F. IV, 662.

in der schwach erhitzten Schmelze keine Spur von Salicylsäure enthalten ist, dass dagegen, sobald eine etwas gesteigerte Temperatur gegeben wird, sehr beträchtliche Mengen dieser Säure sich bilden. Wenn daher Hr. Otto von seiner Dichlorbenzoësäure (aus Dichlorhippursäure) angiebt, dass sie beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure liefere, so glaube ich, dass diese Beobachtung keine ganz genaue ist, sondern dass sich auch in diesem Falle zuerst eine Dioxybenzoësäure bildet, die erst in secundärer Reaction durch zu weit getriebenes Erhitzen mit Kalihydrat in Salicylsäure verwandelt wird.

II. Ueber Thioisopropylalkohol und Isopropylsulfonsäure.

Von den secundären Thioalkoholen, in denen die Sulfhydrylgruppe an ein mittleres, d. h. an ein mit zweien seiner Affinitäten an andere Kohlenstoffatome gebundenes, nur noch ein Wasserstoffatom führendes Kohlenstoffatom gelagert ist, sind bis jetzt noch keine Beispiele bekannt. — Da das Studium eines solchen Alkohols in mancher Hinsicht zu interessanten Ergebnissen zu führen verspricht, so habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Keerl die Untersuchung des Isopropylthioalkohols unternommen.

Bringt man reines Isopropyljodid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat zusammen, so tritt schon beim schwachen Erwärmen der penetrante Geruch eines flüchtigen Sulfhydrates hervor. Wir haben es nach einer längeren Reihe von Versuchen am zweckmässigsten gefunden, die gemischten Flüssigkeiten zunächst einige Zeit in der Kälte stehen zu lassen und dann durch langsames Erwärmen im Wasserbade etwa die Hälfte abzudestilliren; der Rückstand zeigt dann gar keinen Geruch mehr, denn aller Thioalkohol ist im Destillat und kann daraus durch Wasser ausgeschieden werden. Das abgehobene Oel wird noch mehrmals mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet.

Bei der Destillation beginnt die Flüssigkeit bei 56° C. zu sieden, und wenn die Operation vorsichtig geleitet war, sind, bis das Thermometer auf 65° C. gestiegen ist, etwa 2 Drittheile der ganzen Menge übergegangen: der Rückstand, der einen entschieden an Knoblauchöl erinnernden Geruch besitzt, destillirt erst bei weit höherer Temperatur, während das Thermometer ununterbrochen steigt bis zu 160° C. Die Bildung dieses schwerer flüchtigen Produktes konnten wir bis jetzt auf keine Weise verhindern; auch bei der grössten Ausbeute an leichter siedendem Oel, die wir erhielten, machte das Erstere immer noch ein starkes Viertheil des rohen Oeles aus. Wenn dagegen bei der Darstellung nach dem Vermischen des Jodids mit der Kaliumsulfhydratlösung gleich von vornherein bis zum Siedepunkt des Alko-

hols erhitzt und dieses am Rückflusskühler einige Zeit fortgesetzt wird, so erhält man von der zwischen 56 und 65° C. übergehenden Fraction nur sehr geringe Mengen, unter Umständen kaum isolirbare Spuren. — Ueber die Natur des höher siedenden Produktes, das sich also in Folge von anhaltendem Kochen bildet, kann ich gegenwärtig noch nichts Bestimmtes angeben, behalte mir aber die weitere Untersuchung desselben vor.

Der von 56—65° C. destillirte Theil muss, da er stets Schwefelwasserstoffgas gelöst enthält, wiederholt mit Wasser gewaschen werden: nach dem Trocknen über Chlorcalcium konnte bei der Rectifikation daraus ein zwischen 57 und 60° C. siedender Theil isolirt werden, der aus fast reinem Isopropylthioalkohol zu bestehen scheint: eine mit demselben ausgeführte Schwefelbestimmung ergab 41,8 pCt. S, während die Formel: $C_3 H_8 S$, 42,1 pCt. S verlangt. Von Elementaranalysen wurde wegen des nicht constanten Siedepunkts Abstand genommen, und leider ist es uns bis jetzt nicht gelungen, die Verbindung in reinerem Zustand zu erhalten; denn sie erleidet immer bei der Destillation eine theilweise Zersetzung, in Folge deren sich stets wieder etwas Schwefelwasserstoff bildet. Daher haben wir auch nie einen constanteren Siedepunkt, als den oben angegebenen, beobachten können, doch lässt sich vielleicht von der Destillation im luftleeren Raum ein besseres Resultat erwarten.

Der Thioisopropylalkohol ist leichter als Wasser, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar und auch in Wasser nicht ganz unlöslich; aus der wässrigen Lösung fällt Quecksilberchlorid die Quecksilberverbindung als weissen, dicken, flockigen Niederschlag, der allmälig krystallinische Struktur annimmt, aber auch von kochendem Wasser nicht gelöst wird. — Von concentrirter Salpetersäure wird der Thioalkohol sehr energisch angegriffen: beim Bewegen der übereinander geschichteten Flüssigkeiten erfolgt plötzlich unter bedeutender Erhitzung explosionsartige Reaction. Verdünnte Salpetersäure reagirt erst beim Erwärmen: es tritt dann, indem sich das Oel allmälig löst, eine prachtvolle, tiefdunkelrothe Färbung ein, die bei fortgesetztem Erwärmen wieder verschwindet. In beiden Fällen wird neben wechselnden Mengen von Schwefelsäure eine neue Säure gebildet:

Isopropylsulfonsäure: $C_3 H_7 . SO_2 . OH$. Man erhält dieselbe nach vollständigem Eindampfen der salpetersauren Lösung beim Erkalten als strahligkrystallinische Masse, die durch Ueberführung in das Bleisalz; Abfiltriren der Lösung vom schwefelsauren Blei, Ausfällen mit Schwefelwasserstoff und wiederholtes Eindampfen ganz rein erhalten wird. Die Säure schmilzt unter 100° C. und bildet meist gut krystallisirende Salze, von denen das Kali- und Natronsalz, in kochendem Alkohol löslich, besonders charakteristisch sind: eine Reihe von Analysen bestätigen die oben gegebene Formel.

Dieselbe Säure erhalten wir direct aus dem Isopropyljodid durch Behandlung desselben mit schwefligsaurem Kali: eine ausführliche Beschreibung der neuen Säure und ihrer Verbindungen werden wir in Bälde an einem anderen Orte folgen lassen.

Ich habe gegenwärtig mit dem Thioisopropylalkohol noch eine weitere Versuchsreihe, nämlich über die Einwirkung anderer Oxydationsmittel, begonnen: besonders die Reaction mit Chromsäure, die bei Anwendung geeigneter Mengenverhältnisse zu dem bis jetzt noch unbekannten Thioaceton zu führen scheint, möchte von hervorragendem Interesse sein. — Ich hoffe in Bälde Näheres darüber mittheilen zu können.

Freiburg i. B., 19. Juli 1872.

---

179. Hugo Schiff: Synthese geschwefelter Gerbsäuren.

(Verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem ich im Früheren dargethan hatte, dass das Phosphoroxychlorid zwei Mokelüle Gallussäure zu einem ätherartigen Anhydrid vereinigt und dieses mit Gerbsäure identisch ist, habe ich zu prüfen gesucht, in wie weit aromatische Sulfosäuren sich den Carbonsäuren analog verhalten und bin dabei in der That zur Synthese einer neuen Klasse von Körpern gelangt, welche sämmtliche Eigenschaften der Gerbsäure besitzen.

Phenolsulfosäure löst sich in Phosphoroxychlorid schon bei 50 bis 60° unter reichlicher Salzsäureentwickelung und Abscheidung von Metaphosphorsäure. Destillirt man überschüssiges $POCl^3$ im Oelbade ab, so bleibt eine gefärbte, beim Erkalten erhärtende Masse, welche sich mit Wasser stark erwärmt. Man wäscht zunächst mit etwa dem dreifachen Volum Wasser, welches nur Salzsäure und Phosphorsäure, aber wenig organische Substanz aufnimmt; auch eine zweite etwas geringere Wassermenge nimmt nur wenig auf. Eine dritte grössere Wassermenge löst die Masse bei einigem Erwärmen leicht auf. Auf Zusatz von etwa $\frac{1}{4}$ Volum concentrirter Salzsäure wird aber auffallender Weise die organische Substanz fast vollständig gefällt. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt und bei der Fällung Lösung und Säure auf 0° abgekühlt. Man erhält schliesslich ein vollkommen weisses mehliges Pulver, welches sich in Wasser und Weingeist leicht löst und die ausgesprochenen Eigenschaften einer Säure besitzt.

Die Bestimmung von C, H und S führt zur Formel:

$$C^{12}H^{10}S^2O^7 = 2C^6H^6SO^4 - H^2O.$$

Was die Constitution der Verbindung betrifft, so wurde zunächst durch Normalkali und durch Natriumcarbonat ermittelt, dass die Verbindung einbasisch ist. Eine helle violette Eisenreaction führt zur Annahme freier Phenolhydroxyle und die Einwirkung von Acetanhydrid, wobei sich $C^{12}H^9(C^2H^3O)S^2O^7$ bildet, beweist, dass die Verbindung nur noch ein Phenolhydroxyl enthält. Es haben also ein Hydroxyl und ein Sulfoxyl (SO^2OH) zur Verkettung gedient und die Constitution der Verbindung ist diejenige eines ätherischen Anhydrids der Phenolsulfosäure.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^2OH.\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^2\\O\ -\\SO^2OH.\end{matrix}\right.$$

Das ätherische Sulfophenylanhydrid ist in jeder Beziehung eine wirkliche Gerbsäure. Sie zeigt deren Eigenschaften in der That mit einer solchen Vollständigkeit, dass ich die Aufführung der Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen hier füglich unterlassen kann. Die Fällbarkeit durch Mineralsäuren und Salze ist sogar viel entschiedener ausgesprochen als bei der Digallussäure. Unterschiede sind die hellviolette Eisenreaction, die weniger vollständige Ausfällung des gekochten Stärkemehls und die geringere Tendenz sich an der Luft zu oxydiren. Das Acetylderivat zeigt noch die hauptsächlichsten Gerbsäurereaction, giebt aber keine Eisenfärbung mehr. Das Verhalten gegen Metallsalzlösungen ist im Allgemeinen ebenfalls dasjenige der Gerbsäure.

Die Phenolsulfosäure muss drei Arten von primären Anhydriden bilden:

$$\text{I.}\ \begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2OH\\O\\SO^2OH.\end{matrix}\right. \qquad \text{II.}\ \begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\SO^2\\SO^2\\OH.\end{matrix}\right\}O \qquad \text{III.}\ \begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\SO^2\\O\ -\\SO^2OH.\end{matrix}\right\}$$

Alkoholisches Anhydr. Säureanhydrid. Aetherisches Anhydrid.

Die Verbindung I. ist ohne Zweifel die aus Phenyläther dargestellte Disulfosäure. Ich versuchte das Anhydrid II. durch Ueberhitzen von Phenolsulfosäure zu erhalten. Bei etwa 200° beginnt die Zersetzung unter Aufblähen. Nimmt man nun die Masse in Wasser auf und versetzt mit Salzsäure, so scheiden sich gefärbte Flocken einer Verbindung ab, welche noch einzelne Eigenschaften der Gerbsäuren besitzt. Aber sie entspricht der Zusammensetzung $C^6H^4SO^2$ oder $C^{12}H^{10}S^2O^4$. Das salzsaure Filtrat enthält noch viel unveränderte Phenolsulfosäure.

Die Verbindung III. ist das erste Beispiel eines direct dargestellten Anhydrids einer Sulfosäure. Es sollte die Methode weiter geprüft und zugleich versucht werden, das Pyrogallol (Pyrogallussäure) wieder in eine Gerbsäure überzuführen. Die Resultate waren in der That der Hypothese vollkommen entsprechend. Rösing hat bereits angegeben, dass beim Lösen von Pyrogallol in rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure entstehe. Die Schwierigkeit, dieselbe rein zu erhalten, haben ihn ohne Zweifel von einer näheren Untersuchung derselben abgehalten. Die gewöhnlichen Methoden sind hier nicht anwendbar, denn die sehr löslichen Salze zersetzen sich theilweise schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade. Auch die Lösung der Säure verändert sich sehr leicht. Ich will in dieser vorläufigen Mittheilung auf die Schwierigkeiten nicht eingehen, nach deren Ueberwindung ich zu dem Resultate gelangt bin, das bereits in einer Correspondenz (diese Berichte 1872, S. 437) erwähnt wurde. Auch die anderen probirten Methoden werde ich später darlegen und bemerke hier nur, dass gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure bereits das Pyrogallol in Sulfosäure verwandelt, wenn man dieselbe im geringen Ueberschuss anwendet.

Die Methode, bei welcher ich zuletzt stehen blieb, leistet Alles, was man bezüglich der Eleganz, Schnelligkeit und Ausbeute von einer Methode verlangen kann, aber eisenfreie Materialien und von empyreumatischen Substanzen (durch Umkrystallisiren aus Benzol) befreites Pyrogallol sind absolut erforderlich. Man löst ein Mol. Schwefelsäureanhydrid in einem Mol. von Eisen und Oxyden des Stickstoffs freier concentrirter Schwefelsäure. Diese reine Disulfurylsäure wandelt das Pyrogallol beim Zusammenreiben vollständig in Sulfosäure um, nach der Gleichung:

$$2C^6H^3(OH)^3 + O\left\{\begin{matrix}SO^2OH\\SO^2OH\end{matrix}\right. = H^2O + 2C^6H^2\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\SO^2OH.\end{matrix}\right.$$

Wendet man auf 25 Gr. Pyrogallol 10 C.C. Säure an, so wird die Masse nach 2 Minuten unter Erwärmung fest und nach 10 Minuten längerer Erwärmung auf dem Wasserbade ist das Pyrogallol gänzlich in krystallisirte, sehr wenig gefärbte Sulfosäure übergeführt.

Ich habe bereits gefunden, dass diese Methode auch mit anderen Verbindungen sehr gute Resultate liefert und sie ist ohne Zweifel einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig. Auch Sulfosalicylsäure lässt sich in dieser Weise leicht rein darstellen.

Die Suffogallolsäure $C^6H^2\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\SO^2OH\end{matrix}\right.$ ist das wirkliche Analogon der Gallussäure, nur ist sie viel löslicher, an der Luft zerfliesslich, auch die Salze sind löslicher und leichter zersetzbar. Mit Barytwasser giebt sie die bekannte Gallussäurereaction und mit $POCl^3$ entsteht die der Digallussäure entsprechende Verbindung.

Das Rohprodukt der Einwirkung der Disulfurylsäure auf Pyrogallol wird mit der 6—8fachen Menge $PO Cl^3$ am Rückflusskühler auf 50—60° und allmälig bis 90—100° erwärmt. Es erfolgt Lösung unter Salzsäureentwicklung und nach 3—4 Stunden verwandelt sich die Flüssigkeit in eine violette Gelatine. Man durchschüttelt mehrmals mit absolutem Aether, entfernt die letzten Antheile desselben bei 60—70° und verfährt dann ganz, wie oben bei dem Sulfophenylanhydrid angegeben worden. Die Verbindung wird durch mehrmaliges Ausfällen mit Salzsäure in vollkommen weissen Flocken erhalten, welche sich aber schon beim Abfiltriren und Auspressen etwas färben. Man trocknet im Vacuum über Aetzkalk und Schwefelsäure. Die Analyse der Verbindung führt zur Formel:

$$C^{12} H^{10} S^2 O^{11} = 2C^6 H^6 SO^6 - H^2 O.$$

Sie verhält sich zur Sulfogallolsäure wie die Gerbsäure zur Gallussäure.

$$C^6 H^2 \begin{cases} (OH)^3 \\ CO.OH. \end{cases}$$

Gallussäure.

$$C^6 H^2 \begin{cases} (OH)^3 \\ CO \end{cases} \Big\} O - \Big\} C^6 H^2 \begin{cases} (OH)^2 \\ COOH. \end{cases}$$

Gerbsäure.

$$C^6 H^2 \begin{cases} (OH)^3 \\ SO^2 OH. \end{cases}$$

Sulfogallolsäure.

$$C^6 H^2 \begin{cases} (OH)^3 \\ SO^2 \end{cases} \Big\} O - \Big\} C^6 H^2 \begin{cases} (OH)^2 \\ SO^2 OH. \end{cases}$$

Sulfotanninsäure.

Auch in den Eigenschaften ist die Sulfotanninsäure der Gerbsäure zum Verwechseln ähnlich. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie in Sulfogallolsäure. Die Bihydroxylbenzole verhalten sich ohne Zweifel in analoger Weise. Bedenkt man ausserdem die in mannigfacher Weise möglichen Isomerien und die den Gallussäurederivaten analogen Abkömmlinge, so ersieht man, dass sich hier der organischen Chemie, und speciell der Chemie der Gerbstoffe, eine nach Zusammensetzung und Eigenschaften ganz neue Reihe von Verbindungen bietet.

Florenz. *Istituto superiore.*

180. Hugo Schiff: Ueber die Constitution des Cumarins.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Synthese des Cumarins aus Natriumsalicylür und Acetanhydrid führte bekanntlich Perkin zur Formel

$$\text{I.}\quad CO = C^6H^3 - CO - CH^3,$$

während Strecker und Fittig die Synthese des Cumarins in anderer Weise zu erklären suchten und zur Formel:

$$\text{II.}\quad C^6H^4 - CH = CH - CO \quad (O)$$

gelangen, welche wohl von den meisten Chemikern angenommen wurde. Jedoch nicht alle haben sich mit derselben begnügt und gerade aus dem Strecker'schen Laboratorium ist eine andere Kritik der Synthese des Cumarins hervorgegangen, nach welcher Bäsecke (Annalen 154. 84.) diese Verbindung als ein complicirtes Phenol:

$$\text{III.}\quad CO = C = CH - C^6H^4.OH.$$

betrachten zu müssen glaubt.

Zwischen diesen drei Formeln ist bis jetzt nicht experimentell entschieden worden und dennoch lassen sich Thatsachen beibringen, welche vielleicht geeignet sind, diese Discussion endgültig zu entscheiden.

Lieben hat bei einer grossen Anzahl von organischen Verbindungen nachgewiesen, dass sie mit Kali und Jod Jodoform entstehen lassen, wenn sie die Gruppirung $CH^3 - CO - C \ldots$ enthalten. Die Formel I befände sich in diesem Falle. Behandelt man eine Cumarinlösung nach den Angaben von Lieben, so scheidet sich ein amorpher gelbbrauner, jodhaltiger Körper ab; aber auch bei mikroskopischer Inspektion ist selbst nach 24 Stunden keine Spur von Jodoform zu entdecken. Es spricht dies nicht zu Gunsten der Formel I, wohl aber ist anerkannt, dass Bildungsweise und Analogien eher gegen dieselben sprechen.

Nach Formel III müsste das Cumarin mit Eisenchlorid eine Phenolreaction geben, was bekanntlich nicht der Fall ist. Ich will dies aber hier nicht als beweisend betrachten, weil die Cumarinsäure, für die allgemein die Formel:

$$CO.OH - CH = CH - C^6H^4.OH$$

angenommen wird, im reinen Zustand ebenfalls keine charakteristische Eisenfärbung giebt.

Wohl aber müsste man nach Formel III ein Acetylderivat erhalten können. Cumarin löst sich sehr leicht in Acetanhydrid und in Acetylchlorür; es zerfliesst sogleich im Dampf des letzteren. Lässt man

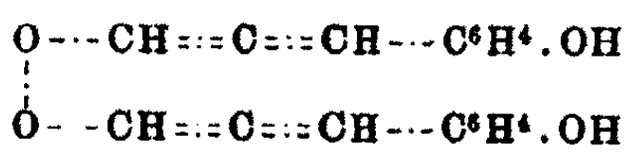
diese Lösungen am Rückflussapparat kochen, destillirt dann das überschüssige Lösungsmittel ab und zersetzt den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich eine weisse Masse ab, welche, zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt, in Nadeln erhalten wird, welche alle Eigenschaften des Cumarins zeigen. Mit Schwefelsäure und Alkohol erwärmt gaben sie keinen Essigäther und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen

73,94 pCt. C und 4,26 pCt. H

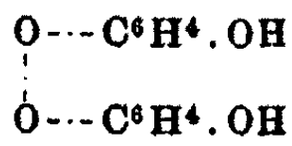
sind ganz diejenigen des Cumarins. Ein Acetylderivat müsste 70,21 pCt. C und 4,25 pCt H enthalten.

Die Formel III ist also ebenfalls ausgeschlossen und es bleibt nur noch die Formel II, für welche auch in der That alle Analogien sprechen.

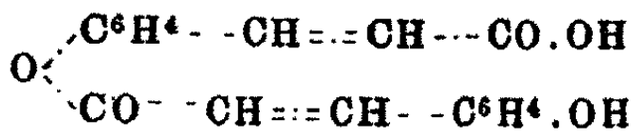
Was Bäsecke noch besonders als zu Gunsten der Formel III sprechend betrachtet, ist der Umstand, dass hiernach das von Zwenger beschriebene Melilotsäure-Cumarin mit der Formel:



als ein Analogon des Chinhydrons



betrachtet werden könne. Alle Chemiker werden zugestehen, dass sich diese beiden Verbindungen in ihre Eigenschaften nicht derart nahe stehen, dass sie eine analoge Formulirung erfordern. Wegen dieser vermeintlichen Analogie hat Bäsecke ganz vergessen in seiner Formel der Thatsache Rechnung zu tragen, dass das Melilotsäure-Cumarin noch eine schwache Säure ist. Betrachtet man diese Verbindung nach Formel II als ein aetherisches Anhydrid:



so entspricht diese Formel sämmtlichen Eigenschaften der Verbindung. Dem Cumarsäure-Cumarin von Zwenger muss dann eine ähnliche Constitution zugeschrieben werden.

181. J. Ossikovszky und G. Barbaglia: Beitrag zur Kenntniss der Mesoxalsäure.

(Eingegangen am 24. Juli.)

In Gemeinschaft haben wir im Laboratorium des Prof. Kekulé durch Umwandlung des Chloroxalsäure-Aethyläthers in die Cyanverbindung und nachherige Verseifung des Produktes die Aethylmesoxal-, *respective* die freie Mesoxalsäure zu erhalten versucht. Die Cyanverbindung verhält sich gegen Wasser und Alkohol analog der Chlorverbindung, zersetzt sich daher leicht in Oxalsäure, Blausäure und Alkohol. Jeder Versuch, die Cyangruppe in COOH überzuführen, scheiterte. Ossikovszky gedenkt, im Laboratorium des Prof. Wurtz den Versuch anzustellen, ob man nicht die Mesoxalsäure, analog der Synthesen aromatischer Säuren, durch Einwirkung von Chloroxalsäure, Chlorkohlensäure-Aethyläther und Natrium erhalten könne.

Acetyl-oxaminsäure-Aethylaether.

Trägt man in 1 Molekül Chloroxalsäure-Aethyläther 2 Moleküle geschmolzenen Acetamids ein, so tritt schon in der Kälte mässige Erwärmung ein; erwärmt man das Gemisch im Wasserbade so lange, als ClH-Entwickelung nachweisbar ist, lässt hierauf erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse. Erschöpft man das Produkt mit Aether, so bleibt freies und etwas ClH-Acetamid im Rückstande; die aetherische Lösung hinterlässt beim Abdestilliren des Aethers eine zähe, schwer bewegliche, sauer reagirende Flüssigkeit. Dieselbe, von anhängendem Aether durch getrockneten Luftstrom bei 35° C. befreit, zeigte folgendes Verhalten:

1) Mit $CaCl_2$-Lösung kein Niederschlag.

2) Mit conc. NaOH gekocht, starke Ammoniakentwickelung.

3) Mit $AgNO_3$ äusserst schwache Opalisirung, unlöslich in NO_3H.

4) Behandelt man das Produkt mit Wasser und kocht, so entwickelt sich reichlich Essigaether, und die Flüssigkeit hinterlässt beim Eindampfen saures oxalsaures Ammoniak.

$$\begin{array}{l} CO\cdots HN\cdots CO\cdots CH_3 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} COOH \\ \vdots \\ COONH_4 \end{array}$$

5) Beim Versuch, den Körper durch Destillation zu reinigen, zersetzt sich derselbe; unter Abscheidung von Kohle tritt zuerst der Geruch nach Essigäther, später der des Acetamids auf.

Der Körper lange aufbewahrt scheidet Krystalle ab. Die Elementaranalyse ergab folgende auf Acetyl-Oxaminsaure-Aether deutende Zahlen:

	Berechnet.		Gefunden.
C	45.28	C	44.63
H	5.66	H	5.84
N	8.74	N	8.95

182. J. Ossikovszky: Beitrag zur Kenntniss des Guanidins

(Eingegangen am 24. Juli.)

Um in Besitz grösserer Mengen der genannten Base zu gelangen, befolgte ich das Verfahren Bannow's, nach welchem Jodcyan mit seinem dreifachen Gewichte (10%) alkoholischen Ammoniaks, in Röhren eingeschlossen, nach 3 stündiger Digestion bei 100° C. das jodwasserstoffsaure Salz in nahezu theoretischer Menge liefern soll.

Ich arbeitete genau nach der Vorschrift und wies nach, dass selbst nach 5 stündiger Digestion im Wasserbade die Reaction nicht glatt verläuft, dass somit sehr viel Jodammonium gebildet wird.

Der Röhreninhalt erstarrt beim Eindampfen zu einer dichten Krystallmasse.

Eine kleine Menge dieses Salzes in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Ag_2O versetzt, entwickelt schon in der Kälte reichlich Ammoniak, mehr beim Erwärmen. Das von Jodsilber befreite Filtrat eingedampft hinterliess eine syrupartige, stark alkalisch reagirende Masse, die viel Ag_2O enthielt.

Um das schwefelsaure Salz zu gewinnen, wurde das Rohprodukt in Wasser gelöst und so lange mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat gekocht, bis keine Ammoniakentwickelung mehr nachzuweisen war, und alles Jod als basisches Jodblei ausgefällt war, hierauf das Filtrat mit verdünnter SO_4H_2 neutralisirt, wobei sich schwefelsaures Bleioxyd in reichlicher Menge ausschied. Das concentrirte Filtrat schied beim Stehen grosse prachtvolle, lange Prismen von schwefelsaurem Guanidin aus.

Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wurde zur Ausfällung des noch gelöst gebliebenen schwefelsauren Guanidins mit absolutem Alkohol versetzt und etwa drei Wochen stehen gelassen. Als ich nach dieser Zeit den Kolbeninhalt zur Vertreibung des Alkohols auf dem Wasserbade einengte, fing der syrupartige Rückstand an Ammoniak zu entwickeln; übergoss man denselben mit verdünnter SO_4H_2, so brausste die Masse auf, unter gleichzeitiger Entwickelung eines stechenden Geruches einer flüchtigen Fettsäure.

Das Auftreten dieser flüchtigen Fettsäure beweist, dass entweder während der Digestion des Jodcyans mit alkoholischem Ammoniak oder aber beim Stehen der Mutterlauge mit absolutem Alkohol eine flüssige Fettsäure, wahrscheinlich Propionsäure, gebildet worden war.

Vergeblich versuchte ich aus der wässerigen Lösung mit verdünnter SO_4H_2 dieselbe zu isoliren. Es entwickelte sich hierbei CO_2.

Kocht man die Guanidin-Salze mit verdünnter SO_4H_2, so entwickelt sich CO_2, kocht man sie mit Basen, so tritt Ammoniakentwickelung ein.

Diese Reaction beweist, dass das Guanidin unter Aufnahme der

Elemente des Wassers sich in Harnstoff und Ammoniak spaltet; ersterer zerfällt unter weiterer Aufnahme von Wasser in CO_2 und $2NH_3$.

$$C\begin{cases}NH\\NH_2\\NH_2\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + NH_3.$$

---

183. E. A. Letts aus London: Neue Bildungsweisen der Amide und Nitrile.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXI; vorgetr. in der Sitzung vom 24. Juni.)

Vor einiger Zeit hat Hr. Prof. Hofmann*) gezeigt, dass sich das Phenylsenföl durch die Einwirkung von Essigsäurehydrat in geschlossenen Röhren unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in Phenyldiacetamid verwandelt.

$$\left.\begin{matrix}CS\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N + 2(C_2H_3O.OH) = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}N + CO_2 + H_2S.$$

Angesichts dieses Ergebnisses warf sich die Frage auf, wie sich die Schwefelcyanmetalle unter ähnlichen Bedingungen verhalten würden. Ich habe, von Hrn. Prof. Hofmann veranlasst, dieses Verhalten einer experimentalen Prüfung unterworfen.

Einwirkung der Essigsäure auf Schwefelcyankalium. Wenn die Einwirkung der Essigsäure auf Kaliumsulfocyanat in ähnlichem Sinne verlief, wie bei dem Senföl, so durfte man erwarten, dass sich aus 1 Mol. Sulfocyanat und 3 Mol. Essigsäure 1 Mol. Kaliumacetat und 1 Mol. Diacetamid unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bilden würde.

$$CKNS + 3(C_2H_3O.OH) = C_2H_3O\ OK + (C_2H_3O)_2HN + CO_2 + H_2S.$$

Die Reaction verläuft indessen in anderer Weise.

Als ich mich zuerst mit diesen Versuchen beschäftigte, liess ich die Essigsäure unter Druck auf das Schwefelcyankalium einwirken. Es zeigte sich jedoch alsbald, dass dieses nicht nöthig ist und dass längeres Kochen der Mischung in einem Kolben mit Rückflusskühler vollkommen ausreicht.

Gepulvertes Schwefelcyankalium löst sich mit Leichtigkeit in siedender Essigsäure. Augenblicklich erfolgt lebhafte Entwicklung von Gas, in dem sich Schwefelwasserstoff und Kohlensäure leicht nachweisen lässt. Die Reaction verläuft indessen, zumal in den späteren Stadien, nur langsam, und es bedurfte mehrtägigen Siedens, ehe aus

*) Hofmann, Berichte 1870, S. 770.

einer Mischung von 180 Grm. Essigsäure und 100 Grm. Schwefelcyankalium die letzte Spur von Gas entwichen war. Als man nach Verlauf dieser Zeit die Flüssigkeit der Destillation unterwarf, begann sie bei 170—180° zu sieden; der Siedepunkt stieg aber rasch auf 216—220°; das bei diesen Temperaturen Uebergehende erstarrte in der Vorlage zu einer strahlichen Krystallmasse, welche sich bei der Analyse als Acetamid erwies. Jenseits 220° ging nichts mehr über; der Rückstand in der Retorte bestand aus reinem Kaliumacetat. Auf welche Weise hatte sich in dieser Reaction Acetamid statt Diacetamid gebildet? Ich war zunächst zu der Annahme geneigt, dass das angewendete Essigsäurehydrat nicht wasserfrei gewesen sei, und dass das in erster Instanz gebildete Diacetamid sich mit Wasser in Essigsäure und Monacetamid umgesetzt haben möge.

$$(C_2 \begin{matrix} H_3 \\ H \end{matrix} O)_2 \Big\} N + H_2 O = C_2 \begin{matrix} H_3 \\ H_2 \end{matrix} O \Big\} N + C_2 H_3 O . OH.$$

In dem Ergebnisse des Versuchs trat indessen keine Aenderung ein, als die Essigsäure behufs vollendeter Entwässerung mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt worden war. Auch jetzt wieder wurde Acetamid und keine Spur von Diacetamid erhalten. Die Bildung von Acetamid erklärte sich aber leicht, als das entwickelte Gas einer genaueren Prüfung unterworfen wurde. Dieses Gas besteht zum grossen Theil aus Kohlenoxysulfid. Man braucht das Gas in der That nur durch eine Flasche, welche schwach angesäuerte Bleilösung enthält, zu leiten, um den vorhandenen Schwefelwasserstoff zu entfernen; so gereinigt schlägt es aus neutraler oder saurer Lösung kein Bleisulfid mehr nieder, der Niederschlag erfolgt aber alsbald, wenn die Flüssigkeit durch Natron oder Ammoniak alkalisch gemacht wird. Dies ist aber das Verhalten des Kohlenoxysulfids, welches auch durch Beobachtung seiner weiteren Eigenschaften, Brennbarkeit u. s. w. identificirt wurde. Die Hauptreaction, welche bei der Einwirkung der Essigsäure auf das Schwefelcyankalium stattfindet, vollzieht sich somit nach der Gleichung

$$CHNS + C_2 H_3 O . OH = C_2 \begin{matrix} H_3 \\ H_2 \end{matrix} O \Big\} N + COS.$$

Der Schwefelwasserstoff und die Kohlensäure, welche sich mit dem Kohlenoxysulfid entwickeln, gehören einer Nebenreaction an, deren complementäres Produkt, ich zweifle nicht daran, Acetonitril ist.

$$C_2 \begin{matrix} H_3 \\ H_2 \end{matrix} O \Big\} N + COS = C_2 H_3 N + CO_2 + H_2 S.$$

Ich muss allerdings bemerken, dass ich das Auftreten von Acetonitril nicht experimental nachgewiesen habe; meine Versuche in der Essigreihe waren bereits ausgeführt, als mich die Interpretation der

von mir beobachteten Erscheinungen zur Annahme einer Bildung von Acetonitril führte, welches mittlerweile mit den sich entwickelnden Gasen unverdichtet in die Luft gegangen war. Ich habe es unterlassen, die Versuche zu wiederholen, da es mir beim Verfolge der neuen Reaction in anderen Reihen ohne Schwierigkeit gelang, die Bildung der Nitrile in reichlicher Menge nachzuweisen.

Einwirkung der Isobuttersäure auf Schwefelcyankalium. Erwärmt man Kaliumsulfocyanat mit Isobuttersäure, welche man sich jetzt durch Oxydation des käuflichen Isobutylalkohols leicht und völlig rein verschaffen kann, so schmilzt das Salz unter der Säure zu einer öligen Schicht, von deren Oberfläche aus die Entwicklung der Gasblasen, gleichfalls aus Kohlenoxysulfid, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bestehend, stattfindet. In Folge des höheren Siedepunktes der Isobuttersäure verläuft die Reaction entschieden schneller als bei der Essigsäure.

Wird das flüssige Reactionsprodukt der Destillation unterworfen, so fängt dasselbe schon wenige Grade über dem Siedepunkte des Wassers an zu sieden, indem bei fortdauernd steigendem Siedepunkt erhebliche Mengen einer aromatischen, stark nach Buttersäure riechenden Flüssigkeit übergehen. Erst bei 216—220° zeigte sich ein einigermaassen constanter Siedepunkt. Was bei dieser Temperatur destillirt, erstarrt in der Vorlage zu einer weissen Krystallmasse.

Aus der unter 200° übergehenden Flüssigkeit lässt sich durch fractionirte Destillation kein Produkt von constantem Siedepunkte erhalten. Entfernt man aber durch Behandlung mit Natriumhydrat die in dieser Mischung befindliche Isobuttersäure, so zeigt die auf der Salzlösung schwimmende, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit schon nach einigen Fractionen zwischen 107 und 108° einen constanten Siedepunkt. Zusammensetzung und Verhalten charakterisiren diese Substanz als Isobutyronitril

$$C_4H_7N = \begin{array}{l} H-\,-C\equiv(CH_3)_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CN \end{array}$$

	Theorie.		Versuch.
C_4	48	69.56	68.93
H_7	7	10.14	10.53
N	14	20.30	—
	69	100.00	

Mit Alkali gekocht, verwandelt sich das Isobutyronitril in Isobuttersäure und Ammoniak.

Die complementären Produkte des Isobutyronitrils sind Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, deren reichliche Entwickelung bereits erwähnt worden ist.

$$CHNS + C_4H_7O\ OH = C_4H_7N + CO_2 + H_2S.$$

Das Isobutyronitril ist bereits früher von Morkownikoff*) durch Einwirkung von Isopropyljodid auf Cyankalium erhalten worden, allein wohl nicht rein, insofern sein Siedepunkt bei 80° gefunden wurde.

Die krystallinische Substanz, welche bei der Destillation des Reactionsproduktes zwischen 216 und 220° übergeht, giebt sich durch die Analyse als Isobutyramid

$$C_4H_9NO = \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H_2\end{matrix}\right\}N = \begin{matrix}H\cdots C{::}(CH_3)_2\\ \vdots\\ O{::}C\cdots NH_2\end{matrix}$$

zu erkennen.

	Theoris.		Versuch.
C_4	48	55.17	54.86
H_9	9	10.35	10.45
N	14	16.09	—
O	16	18.39	—
	87	100.00	

Das Isobutyramid bildet eine weisse Krystallmasse von angenehm aromatischem Geruch welche bei 100 bis 102° schmilzt und etwas stärker, aber lange noch nicht bis zum Siedepunkte, erhitzt, in schön irisirenden Blättchen sublimirt. Der Siedepunkt liegt zwischen 216 und 220°; es destillirt ohne die geringste Zersetzung. Das Isobutyramid löst sich leicht in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether.

Das Isobutyramid ist das Hauptprodukt der Reaction.

$$CHNS + C_4H_7O.OH = \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H_2\end{matrix}\right\}N + COS$$

200 Grm. Isobuttersäure lieferten 60 Grm. reines Amid.

Das Isobutyramid unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Butyramid durch seinen niedrigeren Schmelzpunkt. Das gewöhnliche Amid schmilzt bei 115°, während der Schmelzpunkt der Isoverbindung bei 101 bis 102° liegt. Im Siedepunkt stimmen beide Verbindungen nahezu überein.

Einwirkung der Valeriansäure auf das Schwefelcyankalium. Auch in diesem Falle verläuft die Reaction nach den beiden Gleichungen:

$$CHNS + C_5H_9O.OH = C_5H_9N + CO_2 + H_2S \text{ und}$$
$$CHNS + C_5H_9O.OH = C_5H_{11}NO + CSO.$$

Trennung und Reindarstellung des Valeronitrils und Valeramids erfolgt genau so, wie es für die entsprechenden Glieder der Butylreihe angegeben worden ist.

*) Morkownikoff, Jahresb. XVIII, 318.

Das bereits mehrfach untersuchte Valeronitril siedet zwischen 125 und 128°. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure wird es in eine krystallinische Substanz verwandelt, welche ich indessen nicht in hinreichender Menge erhalten habe, um sie analysiren zu können.

Das Valeramid gleicht in seinen Eigenschaften dem Butyramid. Es ist eine weisse Krystallmasse von angenehmem aromatischem, an Baldrianwurzel erinnerndem Geruch, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, in letzterer Flüssigkeit viel reichlicher als das Isobutyramid. Aus heissem Wasser werden oft schöne Platten von beträchtlicher Grösse, stets aber von ausserordentlich geringer Dicke, erhalten. Das Valeramid schmilzt zwischen 126 und 128°, und sublimirt weit unter dem Siedepunkt, welcher zwischen 230 und 232° liegt. Es destillirt ohne Zersetzung.

Einwirkung der Benzoësäure auf das Schwefelcyankalium. Aehnlich wie die Fettsäuren wirken auch die aromatischen Säuren auf die Sulfocyanwasserstoffsäure. In diesem Fall werden aber fast ausschliesslich Nitrile erzeugt; jedenfalls tritt die Amidbildung so sehr zurück, dass sie kaum wahrzunehmen ist. Ganz besonders leicht vollzieht sich die Reaction bei der Benzoësäure nach der Gleichung:

$$CHNS + C_7H_5O.OH = C_7H_5N + CO_2 + H_2S.$$

2 Mol. Benzoësäure und 1 Mol. Kaliumsulfocyanat werden in vollkommen trockenem Zustande in einen Kolben gebracht, an dem eine lange Kühlröhre befestigt ist. Der Kolben wird nun im Paraffinbade oder über nackter Flamme erhitzt: die beiden Körper schmelzen und bilden zwei Schichten, von denen die Benzoësäure die untere ist. Bei 190° beginnt die Einwirkung, indem Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entwickelt wird; bei höherer Temperatur geräth die Masse ins Sieden, und nach etwa einer halben Stunde schwillt sie zu einer weissen festen Substanz auf. Das Gefäss wird nun mit einem Kühler verbunden und der Inhalt stark erhitzt; er schmilzt, siedet und liefert ein halbflüssiges Destillat. Die Destillation wird so weit als möglich fortgesetzt, ohne dass der Rückstand verkohlt. Dieser ist Kaliumbenzoat, aus dem man die Benzoësäure wiedergewinnt. Das halbfeste Destillat besteht aus Benzonitril und Benzoësäure. Durch Hinzufügen von Ammoniak wird die Säure zurückgehalten, während das Nitril mit dem Wasser überdestillirt, von welchem es sich durch einen Scheidetrichter trennen lässt, um nach dem Trocknen nochmals destillirt zu werden.

Ein roh ausgeführter Versuch lieferte 80 pCt. der berechneten Menge an Nitril in völlig reinem Zustande. Der Verlust, wohl eine Folge secundärer Zersetzung, wird durch Leichtigkeit und Schnelligkeit der Operation aufgewogen.

Einwirkung der Cuminsäure auf das Schwefelcyankalium. Ein Ver-

such mit Cuminsäure gab ebenfalls sehr befriedigende Resultate. Das Cumonitril wurde in ungefähr demselben Verhältniss erhalten. Die Reactions-Temperatur war 211°. Das Cumonitril wurde wie das Benzonitril gereinigt.

Endlich wurde noch ein Versuch mit Zimmtsäure gemacht; aber obschon Schwefelwasserstoff entwickelt wurde und der Versuch wie in den vorhergehenden Fällen zu verlaufen schien, wurde in dem flüssigen Destillat gleichwohl kein Nitril erhalten. Die Zimmtsäure scheint sich, noch ehe sie von der Schwefelcyanwasserstoffsäure angegriffen wird, in Kohlensäure und Cinnamol zu zersetzen.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich viele Nitrile und Amide, sowohl der fetten, als auch der aromatischen Körper, auf diese Weise mittelst des Schwefelcyankaliums erhalten lassen, berechtigt zu der Hoffnung, dass die neue Methode in manchen Fällen von Nutzen sein werde.

---

184. A. van Dorp: Ueber das Dimethylanthracen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit machten Liebermann und ich der Gesellschaft Mittheilung über einen Kohlenwasserstoff, den wir aus einem, aus der Cochenille gewonnenen Farbstoff dargestellt hatten*). Seiner Entstehung nach hielten wir diesen Kohlenwasserstoff für Dimethylanthracen, allein spätere Untersuchungen machten es wahrscheinlich, dass wir es mit einem um zwei Atome wasserstoffärmeren Körper $C_{14}H_8 \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ zu thun hatten**). Die Schwierigkeit, grössere Mengen Materials auf diesem Wege zu beschaffen, verhinderte uns, unsere Ansicht mit vollkommener Sicherheit zu begründen.

Es schien mir deshalb von Interesse zu versuchen, ob es nicht möglich wäre auf einem anderen Wege zu dem Dimethylanthracen zu gelangen, um dieses dann mit dem aus der Cochenille gewonnenen Kohlenwasserstoff vergleichen zu können.

Bekanntlich hat Limpricht durch Erhitzen von Benzylchlorür mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren Anthracen nach folgender Gleichung erhalten ***):

$$4C_7H_7Cl = 4HCl + C_{14}H_{10} + C_{14}H_{14}.$$

---

*) Diese Berichte, IV, 655.
**) Annal. Chem. Pharm., Bd. CLXIII, S. 97.
***) Annal. Chem. Pharm., Bd. CXXIX, S. 303.

Wenn nun die Reaction beim Xylylchlorid $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_2Cl\end{matrix}$ ebenso verliefe, müsste man zu einem Dimethylanthracen gelangen:

$$4C_8H_9Cl = 4HCl + \underset{\text{Dimethylanthracen.}}{C_{16}H_{14}} + C_{16}H_{18}.$$

Die Schwierigkeit, grössere Mengen eines einheitlichen Xylols zu beschaffen, veranlasste mich die Versuche mit Steinkohlentheerxylol anzustellen, welches, wie ich mich bei der Oxydation überzeugte, zum grösseren Theil Iso-, zum kleineren Theil Terephtalsäure liefert.

Durch Einwirkung von Cl auf grössere Mengen siedenden Xylols erhielt ich nach wiederholtem Fractioniren ungefähr 800 Grm. zwischen 190° und 200° siedendes Produkt, das zum grössten Theil aus dem gesuchten Xylylchlorid besteht.

Erhitzt man dieses mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 210°, so erhält man ein braunes, aromatisch riechendes Oel, von dem bei der Fractionirung nur wenig unter 230° übergeht. Das Thermometer steigt dann allmälig bis zum Siedepunkt des Quecksilbers, indem ein hellgelbes Oel destillirt. Später condensirt sich im Halse der Retorte ein krystallinischer Körper, zuletzt folgen halbfeste Produkte.

Die Reindarstellung des krystallinischen Körpers ist nicht leicht; ölige Beimengungen haften ihm ausserodentlich hartnäckig an, und nur indem grössere Mengen des Chlorids in Arbeit genommen wurden, gelang es durch wiederholte Destillationen, durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Eisessig eine grössere Menge Substanz zu beschaffen. Die Elementaranalyse ergab nach wiederholter Reinigung die für das Dimethylanthracen geforderten Zahlen.

Das vorhin erwähnte, bei der Destillation des Reactionsprodukts des Xylylchlorids mit Wasser erhaltene Oel geht, wenn man es durch glühende Röhren destillirt, die am besten mit Bimstein oder Kalk gefüllt werden, fast vollständig in Dimethylanthracen über. Dieses sammelt sich dann im vorderen kalten Theil der Röhre an; man reinigt es durch Destillation u. s. w.

Diese Umwandlung des Oels scheint schon theilweise bei einfacher Destillation einzutreten, indem das Oel Krystalle abscheidet; ich war daher nicht im Stande es so weit zu reinigen, dass ich es mit Sicherheit als einheitliche Substanz hätte betrachten und analysiren können. Aus dem hohen Siedepunkt scheint mir hervorzugehen, dass es ein Condensationsprodukt mehrerer Xylolmoleküle ist, und dass es aus dem Xylol in derselben Weise entsteht, wie die Verbindung $C_{14}H_{14}$ in Limpricht's Synthese des Anthracens. Die analoge Verbindung $C_{16}H_{18}$ könnte durch Abspaltung von H in Dimethylanthracen übergehen.

$$C_{16}H_{18} = C_{16}H_{14} + H_4$$

Diese Ansicht wird durch die Thatsache gestützt, dass beim Durchleiten des Oels durch glühende Röhren das Auftreten von H beobachtet wurde.

Das Dimethylanthracen ist in seinem Aeussern dem Anthracen sehr ähnlich; man erhält es leicht in grossen, glänzenden Blättern, denen eine schwache Gelbfärbung hartnäckig anhaftet. Vorsichtig sublimirt wird es rein weiss mit der blau-violetten Fluorescenz, welche auch das ganz reine Anthracen zeigt, erhalten. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 200°. Es löst sich in den üblichen Lösungsmitteln, ungefähr in demselben Verhältnisse wie Anthracen. Eine charakteristische Pikrinsäureverbindung zu erhalten ist mir nicht gelungen.

In Eisessig gelöst wird es bei Zusatz von Chromsäure zu einem in Eisessig leicht, in Kali unlöslichen Körper oxydirt, der bei 153° schmilzt, und in gelben Blättchen sublimirbar ist. Bei der Analyse desselben wurden Zahlen erhalten, die ziemlich mit der Formel des Dimethylantrachinons übereinstimmen. Daneben entsteht in geringerer Menge eine zweite, in Kali nicht, in Eisessig schwer lösliche Substanz, die in gelben Nadeln sublimirt und einen höheren Schmelzpunkt besitzt.

Durch Verwandeln dieser Oxydationsprodukte in die Sulfosäuren und nachheriges Schmelzen mit Kali ist es mir nicht gelungen, den dem Alizarin entsprechenden Farbstoff zu erzeugen. Zwar färbt die Schmelze sich vorübergehend violett, der Farbstoff wird aber gleich wieder zerstört.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Substanzen beschäftigt.

Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

---

185. P. Groth: Ueber die Krystallform des Chloralhydrats.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Martius.)

Das Chloralhydrat wird aus der Fabrik der HH. Martius und Mendelssohn in Rummelsburg ausschliesslich in krystallisirter Form geliefert.

Eine Anzahl sehr gut ausgebildeter Krystalle, welche mir von diesen Herren zur krystallographischen Messung übergeben wurden, ergaben folgendes Resultat:

Krystallsystem monoklinisch:

Combinationen der Basis $oP = 001$
und des Prisma . . . $\infty P = 110$

von Rhomboëder-ähnlicher Form:

Gemessene Winkel.

110 : 110 = 113° 10′
001 : 110 = 101 26

Spaltbarkeit nach 001 vollkommen.

Die Symmetrieebene ist die optische Axenebene.

Da die Krystallform für die Reinheit des Präparates ein sehr wichtiges Merkmal ist, so dürfte diese Angabe besonders für die Pharmaceuten, welche nach der neuen deutschen Pharmacopoea nur das reine krystallisirte Präparat verwenden dürfen, nicht ohne Interesse sein.

---

186. C. Graebe: Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Additionsprodukte.

(Eingegangen am 27. Juli.)

Die durch Wasserstoffaddition aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehenden Verbindungen sind mit Ausnahme des Anthracenbihydrürs nur wenig untersucht worden. Eine genaue Kenntniss derselben ist aber desshalb von besonderer Wichtigkeit, weil durch sie erst die Frage nach der Constitution des Terpentinöls und verwandter Körper bestimmter wie bisher wird beantwortet werden können. Für die in der letzten Zeit wiederholt ausgesprochene Ansicht, dass das Terpentinöl zu den aromatischen Additionsprodukten gehört, lässt sich die Oxydation desselben zu Terephtalsäure und die kürzlich von Oppenheim und Barbier aufgefundene Ueberführung in Cymol anführen. Gegen dieselbe scheint mir aber nach dem augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse zu sprechen, dass das Terpentinöl sich von allen genauer untersuchten Additionsprodukten durch seinen allgemeinen Charakter unterscheidet. Während letztere, soweit sie genauer erforscht sind, sich leicht und durch glatte Reactionen wieder in Verbindungen vom Benzoltypus verwandeln, lässt sich das Terpentinöl nur verhältnissmässig schwierig in gut charakterisirte Derivate überführen und liefert neben den oben erwähnten Verbindungen auch solche, die man wohl kaum als aromatische betrachten kann. Mir scheint z. B. das Verhalten der Terebinsäure, besonders die leichte Umwandlung in die der Acrylsäurereihe angehörende Pyroterebinsäure gegen die kürzlich von Oppenheim gemachte Vermuthung zu sprechen, dass das Terpentinöl Cymolbihydrür sei. Diese Betrachtungen haben mich, schon ehe die Abhandlungen von Oppenheim und Barbier erschienen waren, veranlasst neues experimentelles Material über die aromatischen Additionsprodukte zu sammeln und theile ich jetzt im Folgenden einige Resultate über Naphtalintetrahydrür, Cynen und über Reduction des Cymols kurz mit. Die genaueren Detailan-

gaben, sowie die analytischen Belege, werde ich später in einer ausführlichen Abhandlung zusammenstellen.

Naphtalintetrahydrür, $C_{10}H_{12}$.

Berthelot, der zuerst Versuche über Reduktion von Naphtalin mittheilte, erhielt bei Anwendung der zwanzigfachen Menge bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und Erhitzen auf 280° neben kohliger Materie einen bei 200 — 210° siedenden Kohlenwasserstoff, den er als Naphtalinbihydrür, $C_{10}H_{10}$, beschreibt, während er von dem in geringer Menge gleichzeitig entstehenden und bei 190° siedenden Theil vermuthet, dass er aus Naphtalintetrahydrür bestehe. Baeyer stellte dieses durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Naphtalin zuerst mit Sicherheit dar und fand den Siedepunkt bei 201°. Beide Methoden erlauben es kaum grössere Mengen der Naphtalinhydrüre zu erhalten. Es ist dies besonders bei der von Berthelot sehr schwierig, da die Röhren nur mit 1 Grm. Substanz gefüllt werden können und ausserdem kohlige Nebenprodukte die Ausbeute verringern. Nach Baeyer's Vorschrift lässt sich das Naphtalintetrahydrür reichlicher erhalten, man muss aber mit Jodphosphonium statt der bequemeren Jodwasserstoffsäure arbeiten. Ich versuchte daher das Naphtalin mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und amorphem Phosphor zu reduciren, also in derselben Weise wie Liebermann und ich früher das Anthracen in das Bihydrür und das Hexahydrür verwandelt haben. Bei der nach dem gleichen Verfahren bewirkten Umwandlung des Carbazols in Carbazolin*), hatte ich gefunden, dass man beim Erhitzen über 200° nicht mehr wie 1 Grm. amorphen Phosphors in Röhren von etwa 50 C.-C. Inhalt bringen darf, wenn man gleichzeitig 12 bis 15 Grm. Jodwasserstoffsäure anwendet, da sonst eine zu grosse Menge Phosphorwasserstoff entsteht und die Röhren leicht explodiren. Da sich nun die Menge der Substanz nach der Menge des Phosphors richtet, so suchte ich nach verschiedenen Mitteln, um eine stärkere Füllung der Röhren ohne Gefahr zu ermöglichen. Wie in einer der Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie eingereichten Abhandlung über Carbazol angegeben ist, wird dieser Zweck dadurch erreicht, dass man statt eines Ueberschusses von Jodwasserstoffsäure, wie es bisher üblich war, so wenig derselben wie möglich anwendet und zwar nur soviel der bei 127° siedenden Säure, dass der Wassergehalt derselben ausreicht, um aus dem ausgeschiedenen Jod und dem Phosphor, Jodwasserstoff und phosphorige Säure zu bilden. Es konnten so bis 2½ und selbst 3 Grm. Phosphor ohne Gefahr in eine Röhre gebracht werden. Zur Darstellung des Naphtalintetrahydrürs wurden desshalb 10 Grm. Naph-

*) Diese Berichte 1872, 14.

talin, 3 Phosphor und 9 Jodwasserstoffsäure 6—8 Stunden auf 220 bis 250° erhitzt. Man erhält einen flüssigen Körper, dessen Gewicht fast genau eben soviel beträgt wie das des angewandten Naphtalins, und der zum überwiegenden Theil aus Naphtalintetrahydrür besteht, welches durch ein- oder zweimalige Rectification leicht rein zu erhalten ist. Den Siedepunkt fand ich bei einem Thermometer, dessen Faden sich ganz im Dampf befand, bei 205°. Durch Analyse und Dampfdichtebestimmung habe ich mich überzeugt, dass der von mir erhaltene Körper dieselbe Zusammensetzung wie das Baeyer'sche Naphtalintetrahydrür hat. Es besitzt bei 12°,5 das spec. Gewicht 0.981, hat einen eigenthümlichen, wenig penetranten Geruch und verbindet sich leicht mit Pikrinsäure. In Bezug auf das Verhalten zeigt derselbe die charakteristische Eigenthümlichkeit aromatischer Additionsprodukte, leicht und unter verschiedenen Umständen wieder Verbindungen vom Stammtypus zu bilden. Doch ist es mir gelungen ein Substitutionsprodukt desselben darzustellen. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure entsteht sowohl in der Kälte wie bei 100° eine Sulfosäure von der Formel $C_{10}H_{11}SO_3H$. Diese Reaction scheint mir desshalb von Wichtigkeit zu sein, weil nach den bisherigen Untersuchungen der aromatischen Additionsprodukte doppelter Austausch immer mit Rückbildung des Stammtypus verbunden ist*).

Im Folgenden theile ich die bisher erhaltenen Resultate über Naphtalintetrahydrür, welches ich noch ausführlicher untersuchen werde, vorläufig kurz mit.

Naphtalintetrahydrür durch eine rothglühende Röhre geleitet, zerfällt in Naphtalin und freien Wasserstoff; verhält sich also wie das Berthelot'sche Naphtalinbihydrür und wie die Anthracenhydrüre.

Durch Oxydationsmittel wird es sehr viel leichter wie Naphtalin in Phtalsäure verwandelt. Es gelingt dies durch Kochen mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht und ebenfalls leicht durch eine mit Schwefelsäure versetzte Auflösung von Kaliumpermanganat. Concentrirte Salpetersäure dagegen bildet Nitroprodukte, von denen nur Pikrinsäure rein isolirt werden konnte. Fügt man Brom zu einer Auflösung des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff, so entweicht Bromwasserstoff in grosser Menge und es wird nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein Oel erhalten, welches bei der Destillation sich unter Verlust von Bromwasserstoff weiter zersetzt und neben bromhaltigen Körpern, Naphtalin und einen bei 210 — 212° siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff liefert, dessen Analyse ziemlich gut mit den für die Formel $C_{10}H_{10}$ berechneten Zahlen übereinstimmt.

---

*) Als einziges Beispiel eines bekannten analogen Verhaltens wäre die Umwandlung der Trichlorphenomalsäure in Phenakonsäure zu nennen, wenn die letztere noch zu den aromatischen Verbindungen zu zählen ist.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt schon in der Kälte das Naphtalintetrahydrür in die Monosulfosäure $C_{10}H_{11}(SO_3H)$, welche aus in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen besteht. Das Baryumsalz $(C_{10}H_{11}.SO_3)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt in Tafeln, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, weniger in diesen Lösungsmitteln in der Kälte löslich.

Das Natriumsalz $C_{10}H_{11}.SO_3Na + H_2O$ löst sich in Wasser und Alkohol sehr reichlich. Beim Schmelzen desselben mit Kalihydrat wird ein Phenol und bei Einwirkung von ameisensaurem Natron eine Säure erhalten. Durch Analysen muss noch entschieden werden, ob diese Verbindungen sich vom Naphtalin oder vom Naphtalintetrahydrür herleiten.

Ueber Cynen $C_{10}H_{16}$.

Zur Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs wurde ich durch die Angabe von Kraut veranlasst, dass das Wurmsamenöl bei der Oxydation Phtalsäure liefert. Es konnte hiernach das Cynen, welches durch Wasserverlust aus Wurmsamenöl entsteht, ein Hydrür des Naphtalins sein. Meine Untersuchungen zeigen aber, dass es nicht zu diesem Kohlenwasserstoff, sondern zum Cymol in näherer Beziehung steht. Von den Terpenen unterscheidet es sich durch viel grössere Beständigkeit und glattere Reactionen. Es dürfte vielleicht als Cymolbihydrür zu betrachten sein, wofür die folgenden Beobachtungen einige Anhaltspunkte liefern.

Das Cynen wurde von Völckel durch Einwirkung von Phösphorsäureanhydrid auf Wurmsamenöl erhalten und ebenso von Kraut und Wahlfross, welche die richtige Formel für dasselbe aufstellten, gewonnen. Die Methode von Pott, Cymol mit Hülfe von Schwefelphosphor und Kampher zu erhalten, veranlasste mich das Phosphorsäureanhydrid bei der Cynendarstellung ebenfalls durch Schwefelphosphor zu ersetzen. Ich erhielt aus dem Wurmsamenöl eine Ausbeute, die der von Kekulé und Dittmar beim Cymol erhaltenen entspricht. Ausserdem wurde als Nebenprodukt ein krystallisirter schwefelhaltiger Körper isolirt. Den Siedepunkt fand ich bei 174 bis 175°, Kraut und Wahlfross hatten 172 — 174° beobachtet. Durch Oxydationsmittel wie chromsaures Kali und Schwefelsäure wird das Cynen wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe langsam oxydirt und es entsteht wesentlich Terephtalsäure. Ob ausser dieser Säure und Toluylsäure noch charakteristische Oxydationsprodukte entstehen, werde ich noch genauer prüfen. Vom Terpentinöl unterscheidet sich das Cynen wesentlich durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, welche es schon in der Kälte ohne Bräunung und ohne Auftreten von schwefliger Säure in die Cynensulfosäure, $C_{10}H_{15}(SO_3H)$, verwandelt. In freiem Zustande habe ich sie als dicken Syrup er-

halten. Ihre Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und hat die Analyse derselben zu obiger Formel geführt. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert sie nicht das Phenol des Cynens, sondern dasjenige des Cymols; es findet also neben dem doppelten Austausch noch Oxydation statt. Das erhaltene Phenol $C_{10}H_{13}(OH)$ ist flüssig und siedet bei 232 — 235° (Quecksilberfaden ganz im Dampf); ist also vielleicht mit dem von Pott und H. Müller aus Cymolsulfosäure erhaltenen identisch.

Reduction des Cymols.

Die günstigen bei Naphtalin erhaltenen Resultate liessen es zweckmässig erscheinen, die Reduction anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe unter denselben Umständen zu versuchen. Ich habe zuerst das Cymol derselben Behandlung unterworfen, um gleichzeitig auch näheren Aufschluss über das Cynen zu erhalten. Cymol wird sehr viel schwieriger wie Naphtalin reducirt, erst bei etwa 16 stündigem Erhitzen im Luftbade auf 280 bis 290° war die berechnete Menge Phosphor, die sich zuerst in Jodphosphonium verwandelt hatte, bei der Reduction zum grössten Theil verbraucht worden. Bei der Destillation des erhaltenen Kohlenwasserstoffs ging das Meiste zwischen 170 bis 176° über (Siedepunkt des angewandten Cymols 175 — 176°) und nur geringe Mengen hatten einen niedrigeren Siedepunkt. Die Analyse des Hauptprodukts zeigte, dass das Cymol Wasserstoff aufgenommen hatte, doch noch zum Theil unverändert geblieben war:

	Berechnet für Cymol	Cymolbihydrür	Gefunden.	
C	89.55	88.24	88.1	88.8
H	10.45	11.76	11.5	11.3.

Gegen Schwefelsäure verhielt sich das erhaltene Produkt genau wie Cynen; es wurde ohne Bräunung oder Auftreten von schwefliger Säure in eine Sulfosäure verwandelt. Die geringe Menge des gegen 160° siedenden Antheils verhielt sich gegen Schwefelsäure ebenso beständig.

Ich werde diese Reaction genauer verfolgen und namentlich untersuchen, ob das Cymolbihydrür mit Cynen identisch ist.

Auch beabsichtige ich andere aromatische Kohlenwasserstoffe unter denselben Umständen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu behandeln. Es wird sich besonders beim Mesitylen ein Vergleich dieses Verfahrens mit der Baeyer'schen Methode ergeben, da Baeyer die Reduction dieses Kohlenwasserstoffs besonders genau untersucht und beschrieben hat.

Königsberg, 24. Juli 1872.

187. G. Schultz: Ueber Diphenyl.

(Eingegangen am 27. Juli.)

Für die Beurtheilung der Constitution der kohlenstoffreicheren aromatischen Kohlenwasserstoffe ist es von Interesse, das Verhalten des Diphenyls und seiner Derivate genauer wie bis jetzt zu kennen. Vor Allem schien es wichtig, zu untersuchen, unter welchen Bedingungen das Diphenyl, von dem mit Ausnahme der kürzlich von Engelhardt und Latschinoff dargestellten Monosulfosäure nur Disubstitutionsprodukte bekannt sind, Monosubstitutionsprodukte liefert. Ich habe deshalb auf Veranlassung des Hrn. Prof. Graebe es unternommen, das Diphenyl einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und namentlich seine Derivate mit den entsprechenden Naphtalinverbindungen zu vergleichen, um zu erforschen, in wie weit diese Kohlenwasserstoffe, die beide aus zwei unter einander verbundenen aromatischen Kernen bestehen, sich ähnlich verhalten.

In folgender vorläufiger Notiz theile ich einige zum Abschluss gekommene Resultate kurz mit.

Darstellung. Ich habe das Diphenyl sowohl nach der Fittig'schen als nach der Berthelot'schen Methode dargestellt und dabei gefunden, dass die erste Darstellungsart eine bessere Ausbeute liefert, die zweite aber bequemer ist und schneller von Statten geht. Die genauen Angaben über Ausbeute werde ich später mittheilen.

Oxydation des Diphenyls. Bekanntlich wird das Diphenyl nach Fittig durch verdünnte Salpetersäure oder durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure nicht oxydirt. Dagegen erhielt Carstanjen durch Einwirkung von Chromsäurechlorid auf Diphenyl in Eisessig Benzoësäure. Diese Oxydation gelingt nun auch leicht, wenn man Diphenyl in Eisessig mit Chromsäure behandelt.

Monobromdiphenyl. $C_{12}H_9Br$. Wie Naphtalin nach Glaser in Schwefelkohlenstoff gelöst beim Behandeln mit Brom Monobromnaphtalin liefert, so entsteht unter denselben Umständen aus Diphenyl Monobromdiphenyl.

Dieser Körper krystallisirt aus seinen Lösungsmitteln wie Diphenyl in Lamellen. Er schmilzt bei 89° und siedet bei 310°. — Ueber die Stellung des Bromatoms im Diphenyl giebt ein Oxydationsversuch Aufschluss. Wie aus dem Diphenyl Benzoësäure, so entsteht aus dem Monobromdiphenyl Parabrombenzoësäure. Es erfolgt also der Eintritt des Broms wie bei den Homologen des Benzols; das Brom nimmt die von der zweiten Phenylgruppe entfernteste Stelle ein.

Es ist mir bis jetzt trotz vielfacher Versuche nicht gelungen, aus dem Bromdiphenyl und Bromäthyl durch Behandeln mit Natrium ein Aethyldiphenyl darzustellen.

Oxydation von Dibromdiphenyl. Das nach Fittig aus dem Diphenyl dargestellte Dibromdiphenyl liefert bei der Oxydation Parabrombenzoesäure. Es sind daher die beiden Bromatome in zwei verschiedenen Kernen enthalten und nimmt wenigstens das eine, wahrscheinlich aber beide, die Parastellung ein. Nach Griess ist mit diesem Dibromdiphenyl das aus Benzidin identisch. Darnach würden die Amidogruppen im Benzidin auch die Parastellung einnehmen. Ein Oxydationsversuch des aus Benzidin erhaltenen Dibromdiphenyls wird darüber mit Sicherheit Aufschluss geben und werde ich denselben ausführen.

Reductionsversuche. Diphenyl zeigt sich gegen Jodwasserstoffsäure (127° Sdp.) und Phosphor sehr beständig. Mehrtägiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 280° hatte dasselbe nicht im Geringsten verändert, so dass in dieser Beziehung das Diphenyl grössere Aehnlichkeit mit Benzol wie mit Naphtalin zeigt.

---

188. Th. Zincke: Ueber einige Derivate des Benzyltoluols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 28. Juli.)

Die Untersuchung des Benzyltoluols $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_3$, welches ich vor einiger Zeit*) durch Erhitzen von Toluol mit Benzylchlorid und Zink dargestellt habe, hat sich bis jetzt nur auf die Oxydationsprodukte desselben erstreckt; Versuche zur Darstellung von Substitutionsprodukten sind noch nicht angestellt worden. Möglicherweise konnten auch die letztern interessante Resultate liefern und ich habe desshalb Hrn. Milne aus Glasgow veranlasst, in dieser Richtung eine Untersuchung des Benzyltoluols vorzunehmen. Leider hat Hr. Milne dieselben nicht vollenden können; die Untersuchung ist in mancher Hinsicht eine fragmentarische geblieben, doch hoffe ich, dass es mir in nächster Zeit gelingen wird, das noch Fehlende zu ergänzen und einigermaassen abgerundete Resultate zu erzielen. Die Versuche des Hrn. Milne haben ergeben, dass das Benzyltoluol vorzugsweise Biderivate bildet, dass also anscheinend in den meisten Fällen die Gruppen C_6H_5 und C_6H_4 substituirend wirkenden Reagentien gegenüber gleichwerthig auftreten. Die Theorie lässt natürlich eine grosse Anzahl von Biderivaten voraussehen, doch gelang es nicht auf directem Wege eine grössere Zahl isomerer Verbindungen zu erhalten.

I. Einwirkung von Brom. Brom wirkt energisch substituirend auf den Kohlenwasserstoff ein, gleichgültig ob derselbe in

*) Diese Berichte IV. 298. Ann. Ch. Pharm. 161. 93.

Schwefelkohlenstoff gelöst ist oder nicht, oder ob die Einwirkung in der Kälte oder Wärme stattfindet. Ein gut charakterisirtes Bromderivat konnte aber bis jetzt noch nicht erhalten werden; auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Brom wurden flüssige Produkte gebildet, deren weitere Reinigung noch nicht gelungen ist.

II. Einwirkung von Salpetersäure. Trägt man Benzyltoluol in kleinen Quantitäten in gut gekühlte Sapetersäure von 1,5 spec. Gew. ein, so bildet sich neben viel harzigen Produkten eine Dinitroverbindung, welche durch wiederholte Behandlung mit wenig Aether vom Harz befreit und durch Umkrystalliren aus heissem Alkohol rein erhalten wird.

Das Dinitrobenzyltoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$ krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen weissen Nadeln; bei langsamem Abkühlen der heissen Lösung werden dünne Prismen erhalten. Es schmilzt bei 137° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Beim allmäligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung scheiden sich einmal gut ausgebildete prismatische Krystalle mit lebhaft glänzenden Flächen ab; wir hielten dieselben anfangs für eine isomere Verbindung, der Schmelzpunkt lag jedoch ebenfalls bei 137° und beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden die vorhin erwähnten Nadeln erhalten. In kaltem Alkohol ist die Dinitroverbindung schwer löslich, ebenso in Aether; von Chloroform und Benzol wird sie leicht gelöst. Oxydirende Agentien wie Salpetersäure und Chromsäure sind selbst im concentrirten Zustande fast ohne Einwirkung; wir haben bis jetzt vergebens versucht, die Gruppen CH_2 und CH_3 zu oxydiren.

Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure geht das Dinitrobenzyltoluol in die entsprechende Amidoverbindung über. Das Zinndoppelsalz derselben krystallisirt in kleinen, sehr leicht löslichen Nadeln. Das salzsaure Salz $C_{14}H_{12}(NH_2)_2$, $2HCl$ ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und kann nur durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure rein erhalten werden; es krystallisirt in weissen Nadeln oder Blättchen. Das schwefelsaure Salz

$$C_{14}H_{12}(NH_2)_2,\ SO_4H_2$$

ist ebenfalls leicht löslich, lässt sich aber aus heissem Alkohol umkrystallisiren; es scheidet sich beim Erkalten in langen farblosen Nadeln ab. Die freie Base, aus der salzsauren Verbindung durch Kali abgeschieden, bildet ein weisses krystallinisches Pulver. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die Lösungen färben sich an der Luft dunkel.

Wendet man statt der concentrirten Säure eine Säure von 1,4 spec. Gew. an, so tritt in der Kälte gar keine Einwirkung ein; erwärmt man aber im Wasserbade, so entwickelt sich eine Menge salpetriger Säure und der grösste Theil des Kohlenwasserstoffes geht bei andauerndem Erhitzen in Lösung. Hierbei findet bei der Nitrirung

Oxydation statt; als Hauptprodukt wird ein Körper von der Formel $C_{14}H_{11}(NO_2)O$ gebildet, während in geringerer Menge Benzoylbenzoësäure neben etwas Nitrosäure entsteht.

Der erwähnte Körper, welcher wohl als Nitromethylbenzophenon $C_6H_4(NO_2)\cdots CO\cdots C_6H_4\cdots CH_3$ oder $C_6H_5\cdots CO\cdots C_6H_3(NO_2)\cdots CH_3$ angesehen werden muss, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; man krystallisirt ihn am besten aus heissem verdünntem Alkohol um. Er bildet lange flache Nadeln oder Blättchen von schönem Seidenglanze, schmilzt bei 127° und sublimirt ohne Veränderung in glänzenden Blättchen. Durch Zinn und Salzsäure wird er in ein Amidoprodukt übergeführt, welches, aus der salzsauren Lösung durch Natronlauge abgeschieden, ein lockeres weisses Pulver bildet. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, mit Säuren bildet es unkrystallisirbare, zu gummiartigen Massen eintrocknende Salze.

Wird zum Nitriren ein Gemisch von höchstconcentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure angewendet, so bildet sich eine Tetranitroverbindung, welche von gleichzeitig entstandenem Harz durch Ausziehen mit kaltem Chloroform und Umkrystallisiren aus heissem Benzol oder Chloroform befreit wird.

Das Tetranitrobenzyltoluol $C_{14}H_8(NO_2)_4$ krystallisirt in kleinen gut ausgebildeten prismatischen Krystallen. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich, ebenso in kaltem Chloroform und Benzol. Es schmilzt bei 160—161° und verpufft bei stärkerem Erhitzen.

III. Einwirkung von rauchender Schwefelsäure. Das Benzyltoluol löst sich in warmer rauchender Schwefelsäure unter Bildung von wenigstens zwei Sulfosäuren auf. Die Salze dieser Sulfosäuren sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, zum Theil auch in Alkohol. Bis jetzt haben wir aus dem Gemenge nur eine Disulfosäure in reinem Zustande darstellen können. Das neutrale Kalisalz derselben ist in Alkohol fast unlöslich, es wird aus der concentrirten wässrigen Lösung der aus den Sulfosäuren dargestellten Kalisalze durch Zusatz von Alkohol niedergeschlagen und aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus dem Kalisalz lässt sich dann leicht das Barytsalz und weiter das Kupfer- und Bleisalz sowie die freie Säure darstellen.

Die Benzyltoluoldisulfosäure $C_{14}H_{12}(SO_3H)_2$ ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; die Lösungen hinterlassen beim Verdampfen die Säure als krystallinische aus langen farblosen Nadeln bestehende Masse, welche bei 38° schmilzt. Das Kalisalz $C_{14}H_{12}(SO_3K)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ bildet, aus heissem verdünntem Alkohol krystallisirt, weisse glänzende, concentrisch gruppirte Blätter oder aus breiten glänzenden Nadeln bestehende Warzen. In Wasser ist es sehr

leicht löslich. Das Baryumsalz $C_{14}H_{12}(SO_3)_2Ba + 8\frac{1}{2}H_2O$ scheidet sich aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in körnigen krystallinischen Krusten ab. Einmal abgeschieden wird es von Wasser nur langsam und schwierig wieder gelöst. Das Kupfersalz $C_{14}H_{12}(SO_3)_2Cu + 4\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt aus der heissen concentrirten Lösung in kleinen, schön blaugrünen Blättern; an der Luft verwittert es etwas. In verdünntem Alkohol ist es ebenfalls löslich und krystallisirt daraus, ähnlich wie aus Wasser das Bleisalz krystallisirt, in gehäuften prismatischen Krystallen; in kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, viel leichter in heissem; in absolutem Alkohol löst es sich nicht, in verdünntem sehr wenig.

---

189. J. T. Walker: Ueber Benzyläthylbenzol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 29. Juli.)

Vor einiger Zeit ist von Zincke eine eigenthümliche Reaction entdeckt worden, welche wahrscheinlich einer weiteren Ausdehnung fähig ist, und zu einer grossen Anzahl interessanter Körper führen wird. Zincke hat bis jetzt mit Hülfe derselben Benzylbenzol und Benzyltoluol erhalten, während von Amato ein Benzylphenol dargestellt worden ist. Ich habe dieselbe Reaction jetzt auf Aethylbenzol ausgedehnt und so ein Benzyläthylbenzol erhalten. Die Darstellung geschah nach der Methode, wie sie Zincke bei der Bereitung von Benzyltoluol angewendet hat. 50 Grm. Aethylbenzol und 60 Grm. Benzylchlorid wurden am umgekehrten Kühler mit Zink bis zum Aufhören der HCl Entwicklung gekocht, die Flüssigkeit vom Zink abgegossen und destillirt, bis das Thermometer 250° zeigte; das Destillat (30 Grm.) wurde mit 50 Grm. Aethylbenzol und 70 Grm. Benzylchlorid in derselben Weise behandelt, das jetzt erhaltene Destillat (37 Grm.) ebenso mit 50 Grm. Aethylbenzol und 80 Grm. Benzylchlorid erhitzt und dann die Operation mit dem letzten Destillat, 50 Grm. Aethylbenzol und 90 Grm. Benzylchlorid nochmals wiederholt. Die sämmtlichen über 150° siedenden Antheile wurden der fractionirten Destillation unterworfen und auf diesem Wege der gewünschte Kohlenwasserstoff rein erhalten. Die angewandten 200 Grm. Aethylbenzol und 300 Grm. Benzylchlorid lieferten 105 Grm. reines Produkt und 46 Grm. unverändertes Aethylbenzol. Wie früher waren auch hier verschiedene sehr hochsiedende Kohlenwasserstoffe entstanden.

Das Benzyläthylbenzol $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots C_2H_5$ ist ein farbloses Liquidum von schwachem aromatischem Geruche und 0.985 spec. Gewicht bei 18°.9 C. In Alkohol, Aether, Chloroform ist

es leicht löslich. Der Siedepunkt lag bei 294—295° unter dem auf 0° reducirten Druck von 754 Mm. (Thermometer ganz im Dampf.) Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0.4494 Grm. lieferten 1.5072 Grm. CO_2 und 0.831 Grm. H_2O, 0.2603 Grm. lieferten 0.878 Grm. CO_2 und 0.1947 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden. I	II
C	91.84	91.47	91.99
H	8.16	8.19	8. 3.

Ich habe zunächst meine Aufmerksamkeit auf die Oxydationsprodukte des Kohlenwasserstoffs gerichtet. Die Resultate, welche Zincke bei der Oxydation des Benzyltoluols erhielt, liessen es als möglich erscheinen, dass zuerst ein Keton von der Formel $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots C_2H_5$ gebildet werde, welches dann bei weiterer Oxydation in eine Säure $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots COOH$ übergehen konnte. Dass diese Säure mit der von Zincke erhaltenen Benzoylbenzoësäure identisch sein werde, war anzunehmen, denn das Vorhandensein der Aethylgruppe an Stelle des Methyls konnte nicht wohl von Einfluss auf die Vertretbarkeit der Wasserstoffatome sein In der That haben die Versuche ergeben, dass bei der Oxydation mit Leichtigkeit und in grosser Menge Benzoylbenzoësäure gebildet wird. Die erhaltene Säure war völlig identisch mit der aus Benzyltoluol dargestellten, sie hatte denselben Schmelzpunkt und sublimirte in ganz gleicher Weise. Im Toluol und Aethylbenzol werden also beim Erhitzen mit Benzylchlorid und Zink correspondirende Wasserstoffatome durch Benzyl ersetzt. Neben der Säure, welche auch hier mit Chromoxyd verbunden erhalten wurde, entsteht ein Keton, welches man am einfachsten aus den Oxydationsprodukten durch Destillation mit Wasserdampf abscheidet, doch ist es mir noch nicht gelungen, dasselbe in reinem Zustande zu erhalten, und ich werde erst später darüber berichten können. Aehnlich wirkt verdünnte Salpetersäure, die entstehenden Produkte sind jedoch weniger rein und schwieriger zu reinigen, da zugleich Nitrokörper gebildet werden.

---

190. G. A. Barbaglia: Ueber die Benzylsulfosäure.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 29. Juli.)

In einer früheren Mittheilung habe ich die Resultate besprochen, die ich bei Behandlung des nach Böhler's Methode dargestellten Benzylsulfosäurekalis mit Phosphorsuperchlorid erhalten hatte. Aus den damals beobachteten Thatsachen, und besonders aus dem Umstand, dass als Hauptprodukte dieser Reaction Phosphoroxychlorid,

Thionylchlorid und Benzylchlorid gebildet werden, hatte ich geschlossen, dass in der Benzylsulfosäure die Gruppe SO_3H nicht durch Vermittlung von Schwefel, sondern vielmehr durch Sauerstoff mit dem Kohlenstoff in Bindung steht. Ich war zu der Ansicht geführt worden: der Schwefel steht irgendwo im Innern dieser Gruppe. — Die Annahme, der Schwefel schliesse in Verbindung mit Wasserstoff diese Säuregruppen ab, schien mir unzulässig, weil kein Phosphorsulfochlorid gebildet worden war. Sie erschien auch deshalb unzulässig, weil die benzylsulfosauren Salze kein Jod aufzunehmen im Stande sind, was sie nach allen Analogien thun müssten, wenn die Säure den Schwefelwasserstoffrest SH enthielte.

Ich habe jetzt für geeignet gehalten die Benzylsulfosäure noch auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation der Schwefelverbindungen des Benzyls darzustellen. Es scheint mir wichtig zu entscheiden, ob so dieselbe Benzylsulfosäure oder ein mit ihr isomerer Körper erhalten wird.

Ich habe also zunächst nach der bekannten Methode Benzylsulfhydrat dargestellt, dieses durch Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung in das krystallisirbare Benzyldisulfid umgewandelt, und letzteres dann mit Salpetersäure oxydirt. Dabei habe ich bisweilen verdünnte, bisweilen concentrirte Salpetersäure in Anwendung gebracht. Ich habe bisweilen die Reaction in der Kälte verlaufen lassen, in anderen Fällen aber durch Erhitzen unterstützt; stets entstand neben etwas Benzoësäure viel Benzaldehyd, der mit Wasserdampf abdestillirt wurde. Der Rückstand wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, zur Trockne verdampft, und mit Alkohol ausgezogen. Aus diesem Auszug erhielt ich gelbliche Blättchen, welche, abgesehen von der Farbe, in allen Eigenschaften mit dem nach Böhler's Methode dargestellten benzylsulfosaurem Kali übereinstimmten.

Da die gelbe Farbe vielleicht von anhängenden Nitroverbindungen herrühren konnte, so habe ich das gelbe Salz mit Zinn und Salzsäure oder auch mit Natriumamalgam behandelt, und so vollständig farblos erhalten — wiederholtes Umkrystallisiren führt indessen zu demselben Ziele. — In reinem Zustande hat das so dargestellte Salz das Aussehen des aus Benzylchlorid bereiteten, und die Analyse zeigt, dass ihm auch dieselbe Zusammensetzung zukommt. Bei der Behandlung mit Phosphorsuperchlorid liefert es ebenfalls Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid und Benzylchlorid. An der Identität des aus Benzylsulfhydrat entstehenden mit dem aus Benzylchlorid und schwefligsaurem Kali dargestellten benzylsulfosauren Kali kann also nicht gezweifelt werden.

Da ich aus Benzylbisulfid stets nur sehr wenig Benzylsulfat erhalten hatte, so habe ich, in der Absicht es der Oxydation zu unterwerfen, auch Benzylsulfocyanat dargestellt. — Man erhält diesen

Körper leicht durch Erhitzen von Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfocyanat; er bildet schöne farblose Prismen. die bei 41° schmelzen. In Wasser ist es fast unlöslich; von Alkohl und von Aether wird es leicht gelöst, es siedet unter geringer Zersetzung bei 230 — 235° C. Die Analyse führte zu Zahlen, welche genau mit der Formel $C_8 H_7 NS = C_6 H_5 . CH_2 SCN$ übereinstimmen. Dieser Körper ist also isomer mit dem von Hofmann dargestellten flüssigen und bei ungefähr 243° siedenden Benzylsenföl.

Durch Oxydation des Benzylsulfocyanats mit Salpetersäure habe ich, obgleich die Versuchsbedingungen mehrfach geändert wurden, nur Benzoësäure und Benzaldehyd, aber keine Benzylsulfosäure erhalten.

Aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Versuchen ergiebt sich also, dass durch Oxydation von Benzylsulfhydrat resp. Benzylbisulfid dieselbe Benzylsulfosäure gebildet wird, wie bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Sulfite; und ferner, dass die Benzylsulfosäure von Phosphorsuperchlorid so zerlegt wird, dass der Schwefelsäurerest sich in Form von Thionylchlorid loslöst, während Chlor an seine Stelle tritt. Aus dieser Zersetzung könnte, wie ich dies in meiner früheren Mittheilung that, der Schluss gezogen werden: der Schwefel steht nicht in directer Verbindung mit Kohlenstoff; dann aber wäre man zu der Annahme genöthigt: die Oxydation der Schwefelverbindungen zu Sulfosäuren sei eine complicirte und mit Umlagerung der Atome verbundene Reaction. — Will man andererseits aus der Umwandlung der Schwefelverbindungen in Sulfosäuren den Schluss ziehen: auch in den Sulfosäuren stehe der Schwefel direct mit Kohlenstoff in Bindung, so muss die Zersetzung der Benzylsulfosäure durch Phosphorsuperchlorid anders gedeutet werden, als ich es in meiner vorigen Mittheilung that. —

Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Prof. Kekulé unternommen habe, und über welche wir demnächst berichten wollen, werden über die Art der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Sulfosäuren weiteres Licht verbreiten.

---

191. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente (nicht zerlegter chemischer Körper).

(Zweiter Auszug aus einer Abhandlung in den *„archives neerlandaises"* B. VI, 1871, nebst einigen neuen Bemerkungen.)

(Eingegangen am 31. Juli.)

IV. Die Tafel I. enthält unter anderen Körpern die Propionsäure $C_3 H_6 O_2$, welche bei 141,6° siedet; der isomere Körper, der Aether $C_3 H_6 O_2$, der bei 36° siedet, dürfte hierzu nicht zu zählen sein: für diesen Körper und für eine grosse Anzahl anderer könnte man andere

Tafeln aufstellen, die analog der Tafel I. sind; alle diese Tafeln würden unter sich durch ein einfaches Gesetz verbunden sein, jedoch der Mangel an Raum gestattet nicht auf die näheren Details hierüber einzugehen; deshalb gehe ich auch sogleich zu den Körpern über, die Chlor enthalten.

V. Die folgende Tafel enthält zehn Chlorsubstitutionsprodukte vom Körper $C_pH_qO_r$, der in Tafel I. sich befindet; in Wahrheit sind sie nicht alle wahre Substitutionsprodukte; mehrere unter ihnen haben einen anderen Ursprung, jedoch genügt es, dass ihre empirische Formel der ähnlicher Substitutionsprodukte ähnelt — man weiss, dass man in dem Studium der physikalischen Eigenschaften der Körper sich oft nur mit empirischen Formeln beschäftigt, und dass der chemische Character ohne Einfluss ist.

VI. Die Tafel II. unterscheidet sich von Tafel I. dadurch, dass die Dichte d für jedes Chloratom sich um die Zahl 4 vermehrt; die Dichte d für einen Körper $C_pH_qO_rCl_s$ ist demnach durch die Formel:

$$d = p + q + r + 4s$$

ausgedrückt.

Tafel II.

Chlorsubstitutionsprodukte.

(Propionsäure-Aether $C_5H_{10}O_2$.)

No.	Formel.	Siedepunkt.	Dampfdichte d. Beobachtete.	Dampfdichte d. Berechnete.
1	$C_5H_9ClO_2$	150° Wurtz	20,06	20
2	$C_5H_8Cl_2O_2$ Bichloracetin	194°,5 L. Henry	22,74	23
	Butyl- und Butylenchlorür = Substitutionsprodukte des Aethyls C_4H_{10}:			
3	C_4H_9Cl	66° Pelouze	16,96	17
4	$C_4H_8Cl_2$	122°,3 H. Kopp	19,97	20
	Aethylallyloxyd $C_5H_{10}O$:			
5	C_5H_9ClO Valerylchlorür	117°,5 Berthelot und Hofmann	19,18	19
	Butyral = Butylaldehyd $C_4H_8O_2$:			
6	C_4H_7ClO	141° Chancel	15,99	16
7	C_4H_7Cl	100° Chancel	15,08	15
	Toluol:			
8	$C_7H_6Cl_2$	206° Wicke	20,80	21
9	$C_7H_5Cl_3$	236°,5 Cahours	23,85	24
10	$C_7H_4Cl_4$	260° Kolbe	26,82	27

VII. Das Chlor kann daher als ein zusammengesetzter Körper von 4 Atomen einfacher unbekannter Körper aufgefasst werden.

VIII. Die Tafel III. weist 14 Körper auf, die Brom enthalten; wenn die empirische Formel $C_pH_qO_rCl_sBr_t$ ist, wird die Dichte d durch die Formel:

$$d = p + q + r + 4s + 9t$$

ausgedrückt.

Tafel III.

Brom enthaltende Körper.

a) Substitutionsprodukte von Körpern der Tafel I. (oder in Formeln von C_4H_{10}; C_7H_8; C_7H_8O).

No.	Formel.	Siedepunkt.	Dampfdichte d. Beobachtete.	Dampfdichte d. Berechnete.
1	$C_4H_8Br_2$	166° Wurtz	30,60	30
2	$C_4H_7Br_3$	208—215° Caventou	37,85	38
3	$C_4H_6Br_4$	235—240° Caventou	45,55	46
4	C_7H_7Br	185°,3 Kekulé	23,20	23
5	C_7H_7BrO	228° Kekulé	23,44	24

b) Formeln, die den Substitutionsprodukten von Körpern, die analog den der Tafel I. sind, ähneln, $C_4H_8O_2$; $C_6H_{10}O_2$; $C_4H_6O_2$. Zwei von diesen Körpern würden auch in die Tafel I. zu setzen sein, der Metaldehyd $C_4H_8O_2$ und die Crotonsäure $C_4H_6O_2$.

6	$C_4H_7BrO_2$	205° Lourenco	22,05	22
7	$C_6H_9BrO_2$	192°,5 Kekulé	25,78	26
8	$C_4H_5BrO_2$	228—230° Kekulé	20,44	20

c) Formeln, die den Substitutionsprodukten des Glycerins $C_3H_8O_3$ ähneln.

9	$C_3H_4ClBr_2$	238° Reboul	38,38	38
10	$C_3H_4Br_4$	251° Cahours	42,71	43
11	$C_3H_3Br_5$	255° Cahours	51,69	51
12	$C_3H_5Br_3$	217—218° Wurtz	35,62	35
13	C_3H_6ClBrO	197° Reboul	22,85	23
14	$C_3H_6Br_2O$	219° Berthelot	27,64	28

IX. Das Brom ist demnach aus 9 Atomen einfacher unbekannter Körper zusammengesetzt.

X. Ich habe vorläufig die Atomzahlen, 4 für das Chlor und 9 für das Brom, die Siedepunktsäquivalente dieser beiden Körper genannt; es ist im Allgemeinen leicht, das Siedepunktsäquivalent jedes Körpers, der in eine Verbindung eintreten kann, von dem man die Siedepunkts-Temperatur messen kann, zu bestimmen; nach

Beobachtungen, analog den vorherigen Tafeln, habe ich folgende Siedepunktsäquivalente bestimmt:

$$I = 14 \quad S = 2 \quad N = 3.$$

Rotterdam, den 29. Juli 1872.

---

192. Julius Strakosch: Ueber einige Derivate des Benzylamins.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXII; vorgetr. vom Verf.)

Das Benzylamin, ein Isomeres der drei Toluidine, das Methylamin der aromatischen Reihe, halb fett, halb aromatisch, ist jedenfalls eines der interessantesten primären Monamine.

Wenn die Derivate dieser Base bis jetzt nur wenig bearbeitet worden sind, so ist der Grund wohl nur in der Schwierigkeit ihrer Darstellung zu suchen. Die Ueberführung des Benzonitrils in Benzylamin nach Hrn. Mendius, selbst wenn man ersteren Körper nach dem Vorschlage des Hrn. Prof. Hofmann zunächst in Thiobenzamid verwandelt, ist zeitraubend und liefert nur eine geringe Ausbeute. Auch die Methode, nach welcher Hr. Cannizzaro diese Base zuerst gewonnen hat, nämlich durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid, ist keineswegs ergiebig, insofern, gerade wie man dies auch bei dem Zusammentreffen von Jodmethyl mit Ammoniak beobachtet hat, die Substitution leicht über das primäre Monamin hinausgeht. Das Hauptprodukt der Einwirkung des Ammoniaks auf Benzylchlorid ist der Menge nach jedenfalls Di- und Tribenzylamin.

Diesem Uebelstande zu begegnen, schien es zweckmässig, in diesem Fall die Wurtz'sche Methode, primäre Amine aus Cyansäure- und Cyanursäureaethern darzustellen, anzuwenden. Hr. E. Letts*) hat vor kurzer Zeit das Cyanat und das Cyanurat des Benzyls dargestellt; diese leicht zu gewinnenden Körper eignen sich ganz besonders gut für den vorliegenden Zweck; man braucht dieselben nur mit Kaliumhydrat zu behandeln, um reichliche Mengen von Benzylamin zu erhalten.

Um diese Methode im Grossen auszuführen, verfährt man am besten in folgender Weise: Das Benzylchlorid wird mit mehr als der molekularen Menge Silbercyanat in einer Retorte mit aufgesetztem Kühler im Paraffinbade bis zum Eintreten der Umbildung erwärmt; die anfangs sehr heftige Reaction ist schnell vorüber und es braucht nunmehr das gebildete Benzylcyanat und -cyanurat nur noch über freiem Feuer von dem Chlorsilber abdestillirt zu werden. Es bedarf einer sehr hohen Temperatur, um das Cyanurat überzutreiben. Das so gewon-

*) Letts, diese Berichte 1872, 90.

neue Destillat stellt entweder eine braune Flüssigkeit oder eine starre Masse dar, je nachdem sich weniger oder mehr Cyanurat gebildet hat; auch enthält es in den meisten Fällen etwas Benzylchlorid, welches der Reaction entgangen ist. Da man sich, ohne bedeutende Verluste an Cyanat und Cyanurat zu erleiden, auf eine Reinigung nicht einlassen kann, so wird das Destillat direkt mit Kalihydrat digerirt und alsdann der Destillation unterworfen. Unvermeidlich bildet sich in Folge der Anwesenheit einer kleinen Menge unzersetzten Benzylchlorids neben dem Monobenzylamin auch etwas Di- und Tribenzylamin. Zur Reinigung wird das Produkt mit warmer Salzsäure behandelt; das salzsaure Tribenzylamin bleibt ungelöst, und aus der Lösung krystallisirt salzsaures Dibenzylamin rasch aus; die Mutterlauge enthält reines salzsaures Benzylamin. Man kann auch das Destillat mit Wasser behandeln, in dem sich nur das Monobenzylamin auflöst, während Di- und Tribenzylamin zurückbleiben. Das Benzylamin wird alsdann aus dem salzsauren Salz mit Kali freigemacht, über Aetzkali getrocknet und der Destillation unterworfen.

Die so bereitete Base siedet constant bei 185°. Die Ausbeuten, welche nach diesem Verfahren erhalten wurden, waren stets gute; es ist jedoch rathsam, mit kleinen Portionen zu arbeiten und nicht mehr als 50 Grm. Benzylchlorid für eine Operation zu verwenden.

Im Besitze grösserer Quantitäten Benzylamins habe ich einige Derivate dargestellt, die den entsprechenden Toluidinverbindungen isomer sind.

Cyanbenzylamin. Leitet man trocknes Cyangas in eine kalt gehaltene Benzylaminlösung, so nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Färbung an; nach mehreren Stunden bildet sich ein krystallinischer Absatz, der abfiltrirt durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Die Analyse zeigt, dass dieser Körper ein dem von Hrn. Prof. Hofmann entdeckten Cyananilin analoges Additionsprodukt von der Formel

$$(C_7H_7 . H_2N)_2 (CN)_2$$

ist.

	Theorie.		Versuch.
C_{16}	192	72.17	72.03
H_{18}	18	6.73	7.13
N_4	56	21.10	—
	166.	100.00.	

Das Cyanbenzylamin stellt farblose, glänzende Krystalle dar, die in Wasser nicht löslich sind, sich aber in Alkohol und Aether lösen; Schmelzpunkt 140°. Die alkoholische Lösung, mit Salzsäure versetzt, liefert ein salzsaures Salz, welches sich in weissen, seideglänzenden Nadeln ausscheidet; dies ist in Alkohol und Wasser löslich,

und bildet eine krystallinische Platin-Doppelverbindung Die Zusammensetzung des salzsauren Salzes ist:

$$(C_7H_7 : H_2N)_2\ (CN)_2,\ 2\,HCl.$$

	Theorie.	Versuch.
Chlor . . .	20.94	20.45.

Das Cyanbenzylamin darf mit Salzsäure nicht längere Zeit erwärmt werden, insofern es dem Cyananilid analog in Benzyloxamid, Dibenzyloxamid und bei noch längerem Erhitzen selbst in Oxamid übergeht.

Dibenzyloxamid. Dieser Körper kann auch direct erhalten werden durch Kochen von Benzylamin mit Oxalsäureäther; aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, stellt er weisse, atlasglänzende Schuppen dar, die in heissem Alkohol schwer, in Wasser und Aether unlöslich sind; Schmelzunkt 216°. Die Analyse führt zu der Formel:

$$\begin{array}{l} CO.N(C_7H_7)H \\ | \\ CO.N(C_7H_7)H. \end{array}$$

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff . . .	71.5	71.22
Wasserstoff . . .	5.97	6.43.

Einwirkung des Chlorcyans auf Benzylamin. Cyanbenzylamid. Leitet man trocknes Chlorcyan in eine kalt gehaltene ätherische Lösung wasserfreien Benzylamins bis zur Sättigung, so scheidet sich während des Einleitens reines salzsaures Benzylamin aus. Wird die von dem Salze abfiltrirte Flüssigkeit vom Aether befreit, unter die Luftpumpe gestellt, so krystallisirt nach kurzer Zeit ein leicht schmelzbarer Körper in durchsichtigen Platten aus, welcher aus Aether umkrystallisirt wird. Die Analyse charakterisirt diese Verbindung als Cyanbenzylamid:

$$C_7H_7 . CN . HN.$$

		Theorie.	Versuch.
C_8	96	72.72	72.92
H_8	8	6.07	6.50
N_2	28	21.21	—
	132.	100.00.	

Das Cyanbenzylamid ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich; Schmelzpunkt 33°; mit Salzsäure liefert es kein salzsaures Salz, sondern verwandelt sich beim Kochen mit dieser Säure und selbst mit Wasser in Monobenzylharnstoff, der durch Bestimmung des Schmelzpunkts (144°) und Vergleichung son-

stiger Eigenschaften, mit dem schon früher dargestellten identificirt wurde.

$$C_7H_7 . CN . HN + H_2O = CO . C_7H_7 . H_3N_2.$$

Tribenzylmelamin. Die Krystalle des Cyanbenzylamids schmelzen allmälig schon bei gewöhnlicher Temperatur selbst in verschlossenen Gefässen oder unter der Luftpumpe und verwandeln sich in eine schwere Flüssigkeit, welche nach Verlauf einiger Zeit zähe wird und schliesslich ganz erstarrt; leichter und schneller erfolgt diese Metamorphose im Wasserbade. Das Wesen dieser Umbildung ist eine Polymerisirung, wie man sie längst bei dem Uebergang des Cyanamids in Melamin kennt, und wie sie erst neuerdings noch von Hrn. Prof. Hofmann bei der Bildung des Triäthylmelamins beobachtet worden ist.*)

Die polymerisirte Substanz ist das Tricyantribenzyltriamin, welchem man auch den kürzeren Namen Tribenzylmelamin geben kann. Wird die erhärtete Masse mit Salzsäure behandelt, so bildet sich das salzsaure Salz dieser Base, welches nach der Formel

$$(C_7H_7)_3\ (CN)_3\ H_3\ N_3,\ 2\ HCl$$

zusammengesetzt ist.

	Theorie.		Versuch.
C_{24}	288	61.41	60.93
H_{26}	26	5.54	6.04
N_6	84	17.91	—
Cl_2	71	15.14	15.62.
	469.	100.00.	

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer, in Salzsäure und Alkohol leichter löslich, es krystallisirt in Nadeln. Die daraus abgeschiedene Base, Tribenzylmelamin, krystallisirt in Blättern, die in Alkohol und Wasser löslich sind, und liefert eine Platin-Doppelverbindung. Der Schmelzpunkt liegt viel höher als der des Cyanbenzylamids.

Dibenzylguanidin. Benzylcyanamid, in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Benzylamin gekocht, liefert das salzsaure Salz einer Base, welche man Melbenzylamin, oder besser Dibenzylguanidin nennen könnte. Dieser Körper lässt sich auch auf die Art darstellen, dass man trocknes Chlorcyan in reines trocknes Benzylamin einleitet. Die Masse wird unter Wärmeentwicklung braun und verdickt sich nachgerade so, dass sie zuweilen erwärmt werden muss, um sie flüssig zu erhalten. Man erhält auf diese Weise einen Syrup, der allmälig krystallisirt. Wird derselbe in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, so krystallisirt nach kurzer Zeit das salzsaure Dibenzylguanidin in grösseren Blättern aus. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird durch die Formel

*) Hofmann, diese Berichte 1869, 603.

$$\begin{array}{l} N\ C_7H_7 . H \\ | \\ C{=}{=}NH . HCl \\ | \\ N . C_7H_7 . H \end{array}$$

ausgedrückt.

	Theorie.		Versuch.
C_{15}	180	65.33	65.17
H_{18}	10	6.53	6.86
N_3	56	17.07	—
Cl	35.5	11.07	11.42.
	289.5.	100.00.	

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich; Schmelzpunkt 176°. Mit Platinchlorid bildet es ein krystallisirbares Doppelsalz. Natron fällt aus der Lösung das Dibenzylguanidin zuerst als Oel, welches aber bald erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Base farblose Blätter oder Platten dar, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Schmelzpunkt 100°.

Dibenzylsulfoharnstoff. Man digerirt alkoholisches Benzylamin unter Rückflusskühlung so lange mit Schwefelkohlenstoff, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht; schon während des Erwärmens scheiden sich Krystalle aus. Wenn die Reaction zu Ende ist, dampft man zur Trockne ab, löst den Rückstand in Alkohol und krystallisirt mehrere Mal daraus um. Die so entstandene Verbindung enthält

$$\begin{array}{c} H - N - C_7H_7 \\ | \\ C{=}{=}S \\ | \\ H - N - C_7H_7 \end{array}$$

	Theorie.		Versuch.
C_{15}	180	70.21	69.84
H_{16}	16	6.25	6.45
N_2	28	10.94	—
S	32	12.5	12.22
	256.	100.00.	

Der Dibenzylsulfoharnstoff bildet grosse glänzende vierseitige Tafeln, die bei 114° schmelzen, in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol und Aether lösen. Beim Entschwefeln mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung erhält man Dibenzylharnstoff, jedoch gelang es mir bis jetzt nicht, durch Entschwefeln in Gegenwart von Ammoniak eine dem oben beschriebenen Dibenzylguanidin isomere oder identische Verbindung zu erhalten.

Benzylacetamid. Wasserfreie Essigsäure wird im Kolben mit aufrecht stehendem Kühler einige Stunden mit Benzylamin erhitzt; die Flüssigkeit bräunt sich, setzt jedoch keine Krystalle ab. Destillirt man aber die überschüssige Essigsäure ab, so wird der Rückstand der ganzen Masse nach fest. Der Siedepunkt der Acetverbindung liegt über 250°. Das Destillat erstarrt zu strahlig gruppirten Nadeln. Die Substanz konnte nur durch Destillation gereinigt werden, wobei sich eine kleine Menge zu zersetzen scheint. Die Analysen zeigen einen kleinen Verlust an Kohlenstoff, lassen aber über die Formel

$$C_7H_7 . C_2H_3O . HN$$

keinen Zweifel.

	Theorie.	Versuch. I	Versuch. II
Kohlenstoff	72.55	71.6	71.52
Wasserstoff	7.51	7.85	7.76.

Die Verbindung ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daher aus diesen Lösungen, selbst unter der Luftpumpe sehr schwer aus. In Wasser ist der Körper nicht löslich; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 30°. Die in heissem Wasser geschmolzene Substanz schwimmt als Oel auf der Oberfläche des Wassers. Das Benzylacetamid hat einen angenehm blumenartigen Geruch. Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Stabilität dieses Körpers, von Säuren wird er gar nicht angegriffen; auch mittelst Kali ist es mir bis jetzt nicht gelungen, die Acetgruppe aus demselben herauszunehmen, obwohl ich es an Versuchen nicht habe fehlen lassen. Ich hatte nämlich die Acetverbindung in der Absicht dargestellt, sie zu nitriren und aus der Nitroverbindung in bekannter Weise das Nitrobenzylamin zu gewinnen, welches amidirt ein Diamin

$$C_6H_4 . NH_2 \{ CH_2 . NH_2$$

geliefert haben würde, welches halb Toluidin, halb Benzylamin gewesen wäre. Das Benzylacetamid nitrirt sich leicht, man stumpft die überschüssige Salpetersäure mit Natriumcarbonat ab und zieht die Nitroverbindung mit Aether aus; sie krystallisirt in gelben, zerfliesslichen Nadeln oder Blättern. Auch aus dieser Verbindung konnte ich die Acetgruppe nicht entfernen, ohne den Körper zu zerstören.

Das in Aussicht genommene Benzyldiamin konnte sich noch auf zwei anderen Wegen erreichen lassen: nämlich durch Behandlung des Nitrobenzylchlorids mit Schwefelammonium, dessen Schwefelwasserstoff die Nitrogruppe amidiren, dessen Ammoniak dem Chlor die Amidogruppe substituiren würde; oder aber durch Amidiren der Methylgruppe mittelst Ammoniak und darauf folgendes Amidiren der im aromatischen Theile des Nitrobenzylchlorids befindlichen Nitrogruppe durch irgend ein Reductionsmittel.

Behandelt man Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem Schwefelammonium, so scheiden sich schon in der Kälte, besser in der Wärme Krystalle aus. Abfiltrirt und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, zeigen die Krystalle die Zusammensetzung eines nitrirten Benzylmercaptans:

$$C_6H_4(NO_2).CH_2HS.$$

		Theorie.	Versuch.
C_7	84	49.72	49.35
H_7	7	4.14	4.49
N	14	8.28	—
O_2	32	18.93	—
S	32	18.9	18.04
	169.	100.00	

Das Nitrobenzylmercaptan stellt farblose, glänzende Blättchen dar, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich sind, und bei 140° schmelzen.

Beim längeren Behandeln des Nitrobenzylmercaptans mit Schwefelammonium oder Ammoniak erhielt ich das Nitrobenzylbisulfid

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH_2 \\ C_6H_4(NO_2).CH_2 \end{matrix}\right\rangle S_2.$$

		Theorie.	Versuch.
C_{14}	168	50.00	49.63
H_{12}	12	3.58	4.1
N_2	28	8.33	—
O_4	64	19.05	—
S_2	64	19.05	19.72.
	336.	100.00.	

Es bildet eine gelbe mikrokrystallinische Substanz, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich ist, und bei 89° schmilzt. Das Nitrobenzylmercaptan bildet sich auch beim Kochen von Kaliumsulfhydrat mit Nitrobenzylchlorid.

Wird dagegen das Nitrobenzylchlorid, welches, beiläufig bemerkt, schwer in grossen Mengen zu erhalten ist, da beim Nitriren des Chlorids Oxydation eintritt, wodurch die Ausbeute herabgedrückt wird, mit alkoholischem Ammoniak in eine Röhre eingeschlossen, so scheidet sich Chlorammonium aus, und es entsteht ein Gemenge verschiedener Basen, dessen Eigenschaften indessen für eine nähere Untersuchung nur wenig Verlockendes hatte.

Die Existenz eines nitrirten Tribenzylamins in diesem Gemenge liess sich durch die Platinbestimmung nachweisen. Der Formel

$$2\,[(C_7H_6NO_2)_3N\,.\,HCl],\ PtCl_4$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Platin . . .	18.77	18.28.

Das salzsaure Salz dieser Base bildet weisse Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind. Wahrscheinlich sind in dem Reductionsprodukte auch nitrirte Mono- und Dibenzylamine vorhanden, ich bin jedoch nicht im Stande gewesen, diese Körper zu isoliren.

Ich habe die Absicht, die Darstellung eines Benzylendiamins mit amidirter Benzyl- und Methylgruppe noch auf andere Weise zu versuchen, und hoffe der Gesellschaft bald weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können.

---

193. Anton Pfeiffer: Einige Bemerkungen über den Isobutylaldehyd.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CXIII; vorgetragen vom Verfasser.)

Da der Isobutylaldehyd bis jetzt wenig bekannt ist, — ich finde ihn nur in einer kurzen Notiz von Pierre und Puchot*) flüchtig erwähnt, — so habe ich denselben aus dem Isobutylalkohol, welcher jetzt in völliger Reinheit im Handel zu haben ist, in grösserer Menge dargestellt, und einige Derivate desselben untersucht.

Zur Darstellung des Isobutylaldehyds wurde Anfangs das von Parkinson für den Acetaldehyd angegebene Verfahren eingeschlagen, dasselbe wurde aber wieder verlassen, da es neben kleinen Mengen Aldehyds stets eine erhebliche Quantität Säure lieferte.

Man hat bei dieser Methode die Reaction nur wenig in der Hand, die *in statu nascendi* befindliche Chromsäure wirkt leicht zu energisch, und die Oxydation geht zu weit: Es wurde deshalb in der Folge statt eines Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure stets reine Chromsäure in Anwendung gebracht und folgendes Verfahren mit zufriedenstellendem Erfolge eingeschlagen:

100 Gr. Isobutylalkohol wurden mit ¾ Liter Wasser gemengt in eine tubulirte Retorte gebracht und mit einer Lösung von 95 Gr. Chromsäure versetzt. Der Chromsäurelösung mussten etwa 90 C. C. concentrirte Schwefelsäure beigemengt sein, um dem gebildeten Chromoxyd-

*) Pierre und Puchot, Compt. rend. 70. 484.

hydrat ein Lösungsmittel zu bieten. Die Reaction wurde durch gelindes Erwärmen eingeleitet, das gebildete Produkt in einem Kühlrohr condensirt und in der Vorlage gesammelt. Dasselbe zeigte kaum saure Reaction, und bestand aus einem Gemenge von Aldehyd mit isobuttersaurem Butyläther. Da der letztere über 100° siedet, so konnte der Aldehyd mittelst Destillation im Wasserbade leicht getrennt werden. Zur weiteren Reinigung wurde der Aldehyd durch Natriumbisulfit in die krystallinische Verbindung übergeführt, und letztere, nachdem sie getrocknet worden war, mit Natriumcarbonat gemischt, um den Aldehyd wieder in Freiheit zu setzen. Der so erhaltene Isobutylaldehyd zeigte nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium den constanten Siedepunkt 61°.

Die Zusammensetzung

$$C_4 H_8 O$$

wurde durch die Analyse constatirt:

		Theorie.	Versuch.
C_4	58	66.66	66.10
H_8	8	11.11	11.02
O	16	22.23	—
	72	100.00	

Die Dampfdichtebestimmung ergab:

34.9 (Theorie 36).

Der Isobutylaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von nicht unangenehmem, stechendem Geruch. Mit Ammoniak geht er eine schwer krystallisirbare Verbindung ein; mit Kalilauge erhitzt, scheint er sich zu polymerisiren; es entsteht auf diese Weise eine gelbe Flüssigkeit, von eigenthümlichem, aromatischem Geruch, welche jedoch leider keinen constanten Siedepunkt zeigte; der grössere Theil destillirt zwischen 145—155°.

Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff ist es mir nicht gelungen, obgleich die verschiedenartigsten Versuche angestellt wurden, ein krystallinisches Produkt zu erhalten; stets wurde in diesem Falle ein Oel gefällt, welches einen stark-haftenden, höchst unangenehmen Zwiebelgeruch besitzt. Dasselbe geht mit Wasserdämpfen über, ist vom Wasser schwer zu befreien und konnte deshalb nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden.

Isobutyraldin wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung von Aldehydammoniak dargestellt. Es bildete sich beim Versuche eine amorphe Masse, welche nur allmälig und mit grosser Mühe zur Krystallisation zu bringen ist. Durch wiederholtes Aufnehmen in Aether und langsames Verdunsten gelang es jedoch schliesslich, gut ausgebildete, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle zu erhalten.

Die Analyse führte zu der von der Theorie angezeigten Formel

$$C_{12} H_{25} NS_2.$$

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	58.29	57.72
Wasserstoff	10.11	10.73.

Durch Quecksilberchlorid wird aus dem Isobutyraldin eine Quecksilberverbindung gefällt. Der Niederschlag ist in Wasser nur wenig löslich, mit bloſsem Auge betrachtet, erscheint er amorph, unter dem Mikroskop zeigt er jedoch ein krystallinisches Gefüge.

Carboisobutyraldin. Man erhält diese Verbindung durch Schütteln des Aldehyds mit Schwefelkohlenstoff, unter Zusatz von concentrirtem Ammoniak. Sie bildet farblose Prismen, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen, in Wasser dagegen unlöslich sind, so dass sie durch Waschen mit Wasser von stets mitgebildetem Rhodanammonium ohne Schwierigkeit getrennt werden konnten. Der Schmelzpunkt liegt bei 91°.

Die Analyse constatirte die Zusammensetzungen

$$C_9 H_{18} N_2 S_2:$$

		Theorie.	Versuch.
C_9	98	48.54	49.25
H_{18}	18	8.25	8.62
N_2	28	12.39	—
S_2	64	29.82	29.94
	208	100.00	

Bei einem Versuche nach der Strecker'schen Methode, mittelst Blausäure und Chlorwasserstoffsäure die Ammoniakverbindung des Isobutylaldehyds in eine Amidosäure überzuführen, wurde ein Produkt erhalten, welches beim Eindampfen als amorphe Haut zurückblieb, durch wiederholtes Aufnehmen mit wässerigem Alkohol und langsames Verdunsten, jedoch in eine krystallinische Masse übergeführt wurde, die sich in Wasser leicht löste, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich war, und alle Eigenschaften der Amidosäuren zeigte.

Es scheint diese Säure identisch mit der von Clark und Fittig*) aus Bromvaleriansäure dargestellten Amidovaleriansäure zu sein.

Ich hoffe in kurzer Zeit grössere Mengen davon in reinem Zustande darstellen zu können, um diese Mittheilung zu vervollständigen.

*) Clark und Fittig, Ann. Chem. Pharm. CXXXIX. 199.

194. R. Biedermann: Ueber Phenylendiessigsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXIV; vorgetragen vom Verfasser.)

Vorläufige Mittheilung.

Es ist bekannt, dass bei der Einwirkung des Chlors auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe die Substitution entweder im Benzolkern oder in den Seitenketten stattfindet, je nachdem man das Cl in der Kälte oder beim Siedepunkt des betreffenden Kohlenwasserstoffs einwirken läfst.

Ich bin damit beschäftigt, einige Abkömmlinge des in der Hitze zweifach gechlorten Dimethylbenzols zu untersuchen. Die heutige noch sehr der Vervollständigung bedürftige Mittheilung möge ihre Entschuldigung darin finden, dass die Sitzungen der Chem. Gesellschaft für längere Zeit unterbrochen werden.

Die Darstellung des Körpers $C^6 H^4 \left\{ \begin{matrix} C H^2 Cl \\ C H^2 Cl \end{matrix} \right.$ bietet einige Schwierigkeit. Grimaux, der ihn zuerst dargestellt hat, um daraus ein aromatisches Glycol zu erhalten *), hat sich dazu des synthetisch erhaltenen Methyltoluols bedient. Die Synthese des reinen Methyltoluols aus festem Bromtoluol ist aber eine Operation, die zur Erlangung grösserer Mengen nicht eben sehr leicht auszuführen ist. Ich arbeitete deshalb mit dem gewöhnlichen Steinkohlentheer-Xylol. Dies ist bekanntlich ein Gemenge von wenig Terexylol mit viel Isoxylol, und nur ersteres liefert das Chlorid. Das käufliche Xylol scheint die beiden Kohlenwasserstoffe nicht stets in demselben Verhältnisse zu enthalten. Ein von Hrn. Tromsdorff bezogenes, besonders reines Xylol erwies sich als sehr reich an Terexylol.

Man leitet in die Dämpfe des siedenden Xylols trocknes Chlor, bis die angewandte Portion ungefähr die berechnete Gewichtszunahme zeigt. Dann destillirt man, bis der Siedepunkt auf 230° gestiegen ist und bringt den schwarzen theerigen Rückstand in eine Kältemischung. Das Dichlorxylol krystallisirt dann aus und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Ich fand den Schmelzpunkt bei 100° liegen und constatirte alle die Eigenschaften, die Grimaux von ihm aufzählt. Oxydation mit Chromsäure verwandelt es in Terephtalsäure.

Noch vortheilhafter fand ich die Darstellung des Dibromids. Man lässt das Brom tropfenweis in die Xyloldämpfe fliessen, die durch einen aufrechten Kühler verdichtet wieder in die Retorte zurückfliessen. Man muss dabei ein besonderes Augenmerk darauf richten, jede Spur Feuchtigkeit fern zu halten, da sonst Zersetzung eintritt. Ist die Bromirung vollendet, so bildet sich beim Erkalten ein Krystallbrei von Dibromid, von dem man die schwarze theerige Flüssigkeit abgiesst,

*) Zeitschr. f. Chem. 1870, S. 394.

und den man aus Alkohol umkrystallisirt. Alle diese Operationen haben die Unbequemlichkeit, dass dabei die Augen in heftigster Weise angegriffen werden.

Das Dibromid bildet glänzende rhomboidale Blätter, deren Schmelzpunkt ich stets bei 143° fand. Grimaux giebt 145°—147° an. Es ist leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Alkohol und in Aether und kann so gereinigt werden.

Wird das Dibromid mit 2 Molekülen K Cy in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so findet Austausch des Broms gegen Cyan statt, und es bildet sich $C^6 H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2 Cy \\ CH^2 Cy \end{matrix} \right.$, welches im Alkohol gelöst bleibt (Schmelzpunkt 88—90°). Ich verwandte indess keine weitere Mühe auf die Reindarstellung des Körpers, sondern benutzte das rohe Produkt gleich weiter.

Zugleich entsteht auch eine unlösliche amorphe Substanz, die wahrscheinlich ein polymeres Cyanid ist, in wechselnder Menge, meist in grösserer, als das lösliche Cyanid. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zeigte es denselben unangenehmen Geruch wie das lösliche Cyanid. Es ist in allen Lösungsmitteln unlöslich; es gab keine Brom-Reaction, dagegen mit Kalk geglüht schwache Ammoniak-Entwickelung. Von alkoholischem Kali war keine Einwirkung zu bemerken, ebenso wenig von Salzsäure, selbst nicht bei 200°. Conc. Schwefelsäure löste nur geringe Spuren, die durch Wasser wieder gefällt wurden. Zur Elementaranalyse schien mir das Produkt nicht rein genug.

Das lösliche Cyanid wurde durch alkoholisches Kali in die entsprechende zweibasische Säure $C^6 H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2, CO, OH \\ CH^2, CO, OH \end{matrix} \right.$ umgewandelt.

Diese Phenylendiessigsäure wird aus ihrer alkalischen Lösung durch Mineralsäuren in weissen Flocken gefällt, welche leicht in Alkohol, schwieriger in Aether, ziemlich in heissem Wasser löslich, fast unlöslich in kaltem sind. Deutliche Krystalle konnten nicht erhalten werden. Die Säure schmilzt bei 236° unter Zersetzung, sie färbt sich braun dabei.

Die wässerige Lösung des Na Salzes wird von Silberlösung gefällt. Das Silbersalz schied sich als weisses amorphes Pulver ab, das vom Licht bald geschwärzt wird. Eine Silberbestimmung gab die von der Theorie verlangte Zahl. Wie es scheint, ist nur das Ca Salz gut krystallisirt zu erhalten.

Zu einem eingehenderen Studium der Säure fehlt mir bis jetzt noch das Material. Man sieht, die Phenylendiessigsäure steht in demselben Verhältniss zum Tollylenglycol, wie die Oxalsäure zum gewöhnlichen Glycol.

Ferner bin ich in Gemeinschaft mit Hrn. Wanstrat im Begriff,

aus dem Dibromid das entsprechende Diamin und das 2atomige Merkaptan darzustellen und zu untersuchen. Wir hoffen bald im Stande zu sein, obige vorläufige Mittheilung vervollständigen zu können.

---

195. A. W. Hofmann: Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molecule.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXV; vorgetr. vom Verfasser.)

In einer vor etwa Jahresfrist der Gesellschaft vorgelegten Arbeit*) haben wir, Dr. Martius und ich, gezeigt, dass die Einwirkung des Methylalkohols auf das Chlorhydrat des Anilins bei höherer Temperatur unter Druck, weit entfernt, ausschliesslich Methyl- und Dimethylanilin zu liefern, wie man früher geglaubt hatte, durch Methylirung der Phenylgruppe die Bildung einer ganzen Reihe von höheren Homologen des Dimethylanilins zu veranlassen im Stande ist.

Versucht man, in den Mechanismus dieser Reaction einen Einblick zu gewinnen, so scheint es wahrscheinlich, dass die mit dem Anilin verbundene Salzsäure den Alkohol in Methylchlorid verwandelt, welches seinerseits zunächst auf die Amidogruppe und alsdann auf die Phenylgruppe des Anilins substituirend einwirkt. Nun sind wir aber gewohnt, bei der Behandlung einer tertiären Base, wie sie nach vollendeter Methylirung der Amidogruppe entstehen muss, mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Alkoholradicale zunächst das Salz einer Ammoniumbase auftreten zu sehen, und es musste daher befremdlich erscheinen, dass man in diesem Processe niemals quartären, sondern stets nur tertiären Basen begegnete.

Unter diesen Umständen lag der Gedanke nahe, das Verhalten eines quartären Salzes bei höherer Temperatur unter Druck durch Versuche zu prüfen.

Die einfachste Verbindung, welche für diese Versuche gewählt werden konnte, war das Jodid des Trimethylphenylammoniums:

$$C_6H_5 . CH_3 . CH_3 . CH_3 NI.$$

Es scheint für das Verständniss der im Folgenden anzuführenden, nicht immer ganz einfachen Operationen von Interesse, alsbald die wesentlichen Ergebnisse dieser Versuche mitzutheilen.

Die Umwandlung, welche das trimethylirte Phenylammoniumjodid unter dem Einflusse der Wärme erleidet, lässt sich, wenn man von Nebenreactionen absieht, in folgenden drei Gleichungen zusammenfassen:

---

*) Hofmann und Martius, Berichte 1871, 742.

Umbildung der quartären in tertiäre Verbindung.

$$C_6H_5.CH_3.CH_3.CH_3NI = (C_6H_4.CH_3)CH_3.CH_3N.HI.$$

Umbildung der tertiären in secundäre Verbindung.

$$(C_6H_4.CH_3)CH_3.CH_3N.HI = [C_6H_3(CH_3)_2]CH_3.HN.HI.$$

Umbildung der secundären in primäre Verbindung.

$$[C_6H_3(CH_3)_2]CH_3HN.HI = [C_6H_2(CH_3)_3]HHN.HI.$$

Das trimethylirte Phenylammoniumjodid verwandelt sich also unter dem Einflusse der Wärme zunächst in das Jodhydrat des dimethylirten Methylo-phenylamins, d. h. des Dimethyltoluidins, dieses geht bei der weiteren Wirkung in das Jodhydrat des monomethylirten Dimethylo-phenylamins, d. h. des Methylxylidins, und letzteres endlich in das Jodhydrat des Trimethylo-phenylamins oder Cumidins über. Wesen der Reaction ist also Verschiebung der Methylgruppen im Molecule des Salzes. Je nach der Dauer der Operation werden zuerst die Methylgruppe des angelagerten Jodmethyls, dann die in dem Amidrest fungirenden Methylgruppen dem Benzolkerne incorporirt. Man hat also in der Einwirkung der Wärme auf das quartäre Ammoniumjodid ein einfaches Mittel, von der Benzolreihe in die Toluol-, Xylol- und Cumolreihe aufzusteigen, d. h. allgemein — denn die Reaction lässt sich ja nach den verschiedensten Richtungen hin verwerthen, — von kohlenstoffärmeren zu kohlenstoffreicheren Reihen überzugehen.

Für die Erforschung der im Vorstehenden verzeichneten einfachen Reactionen ist eine grosse Anzahl, theilweise recht umständlicher Versuche nöthig gewesen, welche umsomehr etwas eingehender beschrieben werden dürfen, als Kenntniss der hier eingeschlagenen Methoden bei Untersuchungen ähnlicher Art dem Einen oder dem Andern Zeit und Mühe sparen könnte.

Das zu der Untersuchung verwendete Material ist zunächst auf die gewöhnliche Weise durch Methylirung des reinen Anilins mittelst Jodmethyl dargestellt worden, dann aber auch aus fabrikmässig gewonnenem Dimethylanilin, welches mir von meinen Freunden, den HH. Martius und Mendelssohn-Bartholdy, in liberalster Weise zur Verfügung gestellt und von Hrn. G. Krell für diesen besonderen Zweck schon in den Werkstätten der Fabrik mit grosser Sorgfalt durch Fractionirung gereinigt worden war. Der Siedepunkt dieses Rohmaterials lag zwischen 192 und 200°. Noch ein Paar Rectificationen und das Product lieferte eine constant bei 192° siedende, bei +0.5° erstarrende Flüssigkeit vom Vol.-Gew. 0.9553, welche genau dieselben Eigenschaften, wie das durch Destillation des Trimethylphenylammoniumhydrats gewonnene zeigte. Die nach beiden

Methoden gewonnenen Basen bilden ein ziemlich leichtlösliches, in wohlausgebildeten vierseitigen Tafeln krystallisirendes Platinsalz, dessen Analyse die Reinheit des Körpers auswies.

	Theorie.	Versuch. Fabrikmässig bereitet.	Aus Ammoniumbase gewonnen.
Platin	30.16	30.26	30.24

Das so dargestellte Dimethylanilin siedet constant bei 192°, was ich hier besonders betone, weil der Siedepunkt dieses Körpers von Hrn. Lauth*) irrthümlich zu 202° angegeben worden ist.

In den ersten Versuchen über die Einwirkung der Wärme auf das Trimethylphenylammoniumjodid wurde diese Verbindung im absolut reinen Zustande, aus Alkohol umkrystallisirt, angewendet. Später, als die Reaction in grösserem Maassstabe studirt wurde, hab' ich mich begnügt, 1 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. Jodmethyl in den Digestionsröhren zusammen zu bringen, und das schnell gebildete Jodid nach dem Zuschmelzen alsbald im Luftbade zu erhitzen. Ein kleiner Kunstgriff erleichtert diese Operation. Man giesst zunächst das Jodmethyl und dann langsam das Dimethylanilin in die Röhre; augenblicklich bildet sich an der Berührungsfläche der beiden Substanzen ein Pfropf von quartärem Ammoniumjodid, welcher die Mischung der Flüssigkeiten verhindert, so dass man die Röhre vor der Lampe zuschmelzen kann, ohne von der sonst unfehlbar eintretenden heftigen Reaction behelligt zu werden.

Die quartäre Verbindung kann längere Zeit eine Temperatur von 200° aushalten, ohne eine durchgreifende Zersetzung zu erleiden; beim Erkalten krystallisirt das quartäre Jodid grossen Theils unverändert, wie man zumal auf Zusatz von Natriumhydrat zu der Lösung erkennt, aus der sich das feste Ammoniumsalz alsbald krystallinisch wieder ausscheidet. Wird aber die Verbindung einen Tag lang einer Temperatur von 220 bis 230° ausgesetzt, so zeigt sich die eingetretene Veränderung alsbald beim Erkalten, insofern der Inhalt der Röhren zu einer nur schwach gefärbten, völlig durchsichtigen Masse von Honigconsistenz geworden ist, an welcher man keine Spur von krystallinischer Structur mehr wahrnimmt. Werden die Röhren, deren Beschickung in beschriebener Weise amorph geworden ist, von Neuem und diesmal bis zum Schmelzpunkte des Bleis (335°) erhitzt, so erfolgt eine weitere Veränderung, welche sich dadurch zu erkennen giebt, dass der Röhreninhalt beim Erkalten eine harte, grossstrahlige Krystallmasse von brauner Farbe bildet. Beim Aufschmelzen der

*) Lauth, Bull. soc. chim. [2] VII, 448.

stärker erhitzten Digestions-Röhren entwickelt sich eine nicht unerhebliche Menge nicht brennbaren Gases.

Die Producte, welche sich bei mässiger und bei hoher Temperatur bilden, sind wesentlich von einander verschieden. Man erkennt dies sogleich, wenn man die in beiden Fällen gebildeten Jodhydrate mit Alkali zerlegt und die freigewordenen Basen durch Destillation in einem Strome Wasserdampf reinigt. Die Leichtigkeit, mit der sich die Amine verflüchtigen, zeigt deutlich, dass man es in dem einen, wie in dem andern Falle mit quartären Verbindungen nicht mehr zu thun hat; allein während man es vergeblich versucht, die bei mässig hoher Temperatur gebildeten Basen in krystallisirbare Chlorhydrate überzuführen, erstarren die bei hoher Temperatur erhaltenen auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure augenblicklich zu schwerlöslichen, gutkrystallisirten salzsauren Salzen. Die bei mässiger Temperatur entstandenen Körper charakterisiren sich durch ihr ganzes Verhalten als tertiäre oder secundäre Amine, während die bei hoher Temperatur erzeugten sich unzweideutig als primäre Basen zu erkennen geben. Unter diesen Umständen empfahl es sich, die bei mässiger und bei hoher Temperatur entstandenen Producte gesondert zu untersuchen.

Untersuchung der bei mässig hoher Temperatur gebildeten Amine.

Werden die bei 220 bis 230° gebildeten Jodide mit Alkali versetzt, so scheiden sich die Basen als lichtbraunes Oel ab, welches auf dem Alkali aufschwimmt. Im Wasserdampfstrom destillirt, liefert dasselbe farblose Amine von aromatischem Geruch, welche bei der ersten Destillation zwischen 200 und 280° destilliren. Die Spaltung dieses Oels in seine näheren Bestandtheile kann nur durch geduldiges Fractioniren bewerkstelligt werden.

Dimethyltoluidine. Wie bei der Scheidung gemischter Flüssigkeiten im Allgemeinen, gelingt auch in dem vorliegenden Falle die Reindarstellung der am niedrigsten siedenden Verbindung am leichtesten. Diese ist eine farblos-durchsichtige Flüssigkeit von 0.9324 Vol.-Gew., welche bei 186° constant siedet. Sie löst sich mit Leichtigkeit in Säuren, bildet aber nur schwierig krystallisirende Salze. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt, welches in ziemlich leicht löslichen, dünnen spatelförmigen Krystallen von strohgelber Farbe anschiesst; das Salz kann aus Wasser umkrystallisirt werden. Es enthält:

$$C_{18}H_{28}N_2PtCl_6 = 2[(C_6H_4 . CH_3)(CH_3)_2N . HCl] . PtCl_4,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Theorie.		Versuch. I	II	III	IV
C_{18}	216	31.65	31.98	—	—	—
H_{28}	28	4.10	4.12	—	—	—
N_2	28	4.10	—	—	—	—
Pt	197.4	28.93	—	29.0	28.97	28.94
Cl_6	213	31.22	—	—	—	—
	682.4	100.00				

Dass man es hier in der That mit einer tertiären Base und zwar mit einem dimethylirten Toluidin zu thun hatte, ergab sich alsbald bei der Behandlung der Base mit Jodmethyl. Die beiden Körper wirken nicht mehr sehr energisch auf einander ein, allein bei 100° erfolgt die Vereinigung leicht. Es bildet sich eine weisse Krystallmasse, welche aus siedendem Wasser in prachtvollen, im feuchten Zustande an der Luft leicht gelb werdenden Nadeln anschiesst. Sie schmelzen bei 210°, bei welcher Temperatur auch die Zersetzung beginnt. Unlöslichkeit in Natronlauge charakterisirt das Jodid einer Ammoniumbase und zwar des Trimethyltoluylammoniums. Die Zusammensetzung

$$(C_6 H_4 . CH_3)(CH_3)_3 NI$$

ergab sich aus der Jodbestimmung:

	Theorie.	Versuch. I	II
Jod	45.84	46.03	45.64;

sie wurde ferner durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt. Letzteres bildet lange, schwerlösliche, orangegelbe Nadeln, deren Farbe sich bei 100° nicht ändert; es enthält:

$$2[(C_6 H_4 . CH_3)(CH_3)_3 NCl] . PtCl_4$$

	Theorie.	Versuch.
Platin	27.78	27.61.

Ungleich grössere Schwierigkeiten haben sich der Untersuchung der höher siedenden Fractionen der Umbildungsproducte des Trimethylphenylammoniumjodids in den Weg gestellt. Hier hat sich die schon früher zum Oefteren gemachte Erfahrung, dass sich die Amine durch Destillation nicht von einander trennen lassen, von Neuem bestätigt. Das basische Oel, von welchem das beschriebene Dimethyltoluidin abgeschieden worden war, siedete zwischen 187° und 260°, die bei weitem überwiegende Menge war indessen schon bei 220° überdestillirt. Die zwischen 187°—195° übergehende Menge Flüssigkeit durfte mit Sicherheit als noch zum grossen Theile aus dem bereits untersuchten Dimethyltoluidin bestehend angenommen werden, wofür auch Form und Eigen-

schaften des zum Oefteren dargestellten Platinsalzes sprachen: sie brauchte desshalb nicht weiter berücksichtigt zu werden; ebenso wurden die ganz hochsiedenden Producte für den Augenblick zur Seite gestellt und nur die zwischen 195°—220° übergehenden Basen in fünf bis sechs verschiedene Fractionen gespalten. Alle diese Fractionen lösten sich vollständig in Säuren, gaben aber keine krystallisirbaren Salze. Dagegen lieferten sie alle Platinsalze, welche sich aber unter dem Mikroskope zumeist als Gemenge erwiesen. Die Analyse einiger solcher Salze gab Zahlen, welche eben auch auf Gemenge hindeuteten, im Allgemeinen aber immer den Werthen des Dimethyltoluidins sich näherten. Es war, als ob sich ein Körper von der Zusammensetzung des Dimethyltoluidins durch die ganze Reihe von Fractionen hindurchziehe. Unter diesen Umständen blieb kein anderer Ausweg, als die Methylirung. Es wurden daher verschiedene Fractionen und zwar Fractionen von den Siedepunkten 200—203 (I), 203—208 (II), 208—212 (III) und 212—220 (IV) gesondert methylirt. In allen diesen Operationen bildeten sich neben anderen Producten erhebliche Mengen quartärer Jodide, welche sich durch Zusatz von Alkali, Abtreiben flüchtiger Verbindungen im Wasserdampfstrome, Aufnehmen der abgepressten Salzkuchen in Alkohol, Behandlung der Lösung mit Kohlensäure und Umkrystallisiren leicht rein erhalten liessen. Sämmtliche so erhaltenen Jodide zeigten eine vollkommene Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften; ihre Identität wurde überdies durch die Analyse constatirt, welche zeigte, dass allen die Zusammensetzung des Trimethyltoluylammoniumjodides zukomme.

Das Jodid der Fraction I wurde durch die Analyse zweier dem Jodide entsprechender Platinsalze festgestellt, von denen das erstere aus dem direct bereiteten Jodide, das letztere nach nochmaligem Umkrystallisiren gewonnen wurde. Dem Platinsalze des Trimethyltoluylammoniums

$$2\,[(C_6H_4 . CH_3)(CH_3)_3NCl] . PtCl_4$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch. 1	Versuch. 2
Platin	27.78	27.59	27.67.

Die aus den Fractionen II, III und IV entstandenen Jodide wurden durch die Jodbestimmung mit dem Trimethyltoluylammoniumsalze identificirt. Ich stelle die gefundenen Jodprocente mit den der Formel

$$(C_6H_4 . CH_3)(CH_3)_3NI$$

entsprechenden Werthen zusammen:

	Theorie.	Versuch. II	Versuch. III	Versuch. IV
Jod	45.84	45.76	45.91	45.57.

Um für die aus diesen Versuchen zu ziehenden Schlüsse eine möglichst sichere Grundlage zu gewinnen, wurde auch noch das Jodid der Fraction III in Platinsalz verwandelt, dessen Analyse ein übereinstimmendes Ergebniss geliefert hat:

	Theorie.	Versuch.
Platin	27.78	27.62.

Diese Versuchszahlen lassen keinen Zweifel, dass man es hier mit einer trimethylirten Toluylammoniumbase zu thun hatte, welche bei der Methylirung nur aus einem in den höheren Fractionen vorhandenen Dimethyltoluidin entstanden sein konnte.

War dies dasselbe Dimethyltoluidin, welches bei 186° siedete, und durfte man annehmen, dass der beobachtete höhere Siedepunkt fremden Beimengungen zuzuschreiben sei? Oder aber lag hier ein zweites isomeres Dimethyltoluidin vor?

Um diese Frage zu entscheiden, wurden die sämmtlichen Jodide vereinigt, mit Silberoxyd die entsprechende Hydroxylverbindung aus ihnen dargestellt und letztere durch Destillation in die tertiäre Base übergeführt. Auf diese Weise wurde ein farblos durchsichtiges Amin von 0.9368 Vol.-Gew. erhalten, welches die Zusammensetzung des Dimethyltoluidins

$$(C_6H_4 . CH_3)(CH_3)_2 N$$

besitzen musste. Umwandlung in Platinsalz, welches ungleich löslicher ist als das Salz der Base, die bei 186° siedet, und Analyse derselben liessen in dieser Beziehung keinen Zweifel.

	Theorie.	Versuch.
Platin	28.93	29.03.

Das so gewonnene Dimethyltoluidin zeigt aber einen ganz anderen Siedepunkt, als das zuerst erhaltene. Es siedet nämlich constant bei 205°, also 19° höher, als das früher beschriebene und ich betrachte es hiermit für erwiesen, dass sich bei der Einwirkung der Wärme auf das Trimethylphenylammoniumjodid zwei isomere dimethylirte Toluidine bilden.

Das Auftreten des dimethylirten Toluidins in zwei isomeren Modificationen hat übrigens auch durchaus nichts befremdliches. Kennt man ja doch auch das Toluidin bereits in drei Exemplaren, deren jedem ein eigenes Dimethylderivat entsprechen muss. Es war nicht undenkbar, dass die beiden Dimethyltoluidine dem altbekannten starren und dem erst vor einigen Jahren aufgefundenen flüssigen Toluidin entsprechen möchten. Um einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung dieser Frage zu gewinnen, war es wünschenswerth, die neugewonnenen Amine mit der Dimethylbase wenigstens eines der bekannten Toluidine zu vergleichen. Da die starre Modification am leichtesten rein

zu beschaffen ist, so schien es für den vorliegenden Zweck am geeignetsten, diese Verbindung zu methyliren. Diesen Versuch haben wir, Hr. Dr. Martius und ich*), schon früher einmal ausgeführt; allein damals war es für unsere Zwecke hinreichend, das Toluidin zweimal mit Jodmethyl zu behandeln und das so erhaltene Product als Dimethyltoluidin anzusprechen. Dieses Product siedete zwischen 207° und 208°; allein der Siedepunkt konnte durch möglicher Weise noch beigemengtes Methyltoluidin verändert worden sein. Es empfahl sich daher, das Dimethyltoluidin nochmals und diesmal aus der Ammoniumbase darzustellen. Das starre Toluidin methylirt sich, wie schon früher gezeigt worden ist, mit grosser Leichtigkeit. Die erste Einwirkung des Jodmethyls vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur; das Hauptproduct der Reaction ist Methyltoluidin; es entsteht aber immer gleichzeitig ein Toluidin- und ein Dimethyltoluidinsalz. Bei der zweiten Methylirung bildet sich schon eine erhebliche Menge der Ammoniumbase und nachdem der Process nochmals stattgefunden hat, ist nahezu die ganze Menge des angewendeten Toluidins in die quartäre Ammonium-Verbindung umgewandelt. Durch Zerlegung mit Silberoxyd und Destillation wurde nun diese in das tertiäre Amin übergeführt, dessen Reinheit aus der Analyse der Platinverbindung erkannt wurde.

	Theorie.	Versuch.
Platin	28.93	29.01.

Das so erhaltene Dimethyltoluidin ist eine farblose Flüssigkeit von 0.938 Vol.-Gew., welche constant bei 210° siedet, also um 5° höher, als das eine der aus dem Phenyltrimethylammoniumjodid erhaltenen Dimethyltoluidine. Der Geruch des Körpers ähnelt dem der Base vom Siedepunkt 205°, hat aber nichts mit dem Geruch der Verbindung gemein, welche bei 186° siedet. Alle diese verschiedenen Dimethyltoluidine können auf — 10° abgekühlt werden, ohne zu erstarren.

Darf man nun aus den angeführten Versuchen schliessen, dass hier wirklich drei isomere, den drei Toluidinen entsprechende Dimethyltoluidine vorliegen? Die beiden letzteren unterscheiden sich, soweit eben meine Erfahrung reicht, allerdings nur durch die verhältnissmässig geringe Differenz der Siedepunkte; aber bei so feinzugespitzter Isomerie, darf ein solcher Unterschied nicht unberücksichtigt bleiben, zumal wenn man bedenkt, dass die Siedepunkte der drei Toluidine noch näher zusammenfallen. Für eine völlig befriedigende Klärung dieser Frage ist es aber begreiflich nothwendig, die Methylderivate auch der beiden andern Toluidine zu erforschen.

Bemerkenswerth für die Geschichte der Siedepunkte ist jeden-

*) Hofmann und Martius, Berichte 1871 S. 748.

falle, dass der Eintritt zweier Methylgruppen den Siedepunkt des starren Toluidins (202°) um 8° erhöht, während der Siedepunkt eines der flüssigen Toluidine (197°—198°) um 11° oder 12° herabgedrückt wird. Erscheinungen dieser Art sind aber in dieser Körpergruppe keineswegs vereinzelt.

Methylxylidine. Es wurde bereits oben erwähnt, dass die verschiedenen Fractionen der zwischen 195 und 220° siedenden Flüssigkeit, bei der Methylirung neben dem Trimethyltoluylammoniumjodide, auch noch andere Verbindungen geliefert haben.

Wird das durch die Einwirkung eines Ueberschusses von Jodmethyl bei 100° erhaltene Product mit Wasser vermischt, so zeigt es sich, dass neben unverbrauchtem Jodmethyl eine kleine Menge nicht angegriffenen basischen Oeles ungelöst bleibt. Der bei der Methylirung unangegriffen bleibenden Basen sind nur wenige Procente, allein sie treten bei allen Fractionen auf, und indem man sie bei den verschiedenen Versuchen sorgfältig sammelte, wurde eine eben hinreichende Quantität der Flüssigkeit erhalten, um ihre Zusammensetzung ermitteln zu können. Diese Flüssigkeit siedet constant bei 196°, kann auf — 10° abgekühlt werden ohne zu erstarren und liefert ein in schiefrhombischen Säulen, welche zu messerförmigen Gestalten auswachsen, krystallisirendes Platinsalz, dessen Analyse die Base als Dimethylxylidin

$$[C_6 H_3 (CH_3)_2] (CH_3)_2 N$$

charakterisirt.

	Theorie.	Versuch.
Platin	27.78	27.71.

Es würde gewagt gewesen sein, auf Grund einer Platinbestimmung hin diesen Körper als Dimethylxylidin anzusprechen, wenn nicht die weitere Untersuchung eines zweiten gleichzeitig gebildeten Products jeden Zweifel in dieser Beziehung beseitigt hätte. Die von der unangegriffenen Base getrennte wässerige Flüssigkeit enthält, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, das bereits beschriebene Jodid des Trimethyltoluylammoniums. Versetzt man, um letzteres zu gewinnen, die wässerige Flüssigkeit mit Aetznatron, so zeigt es sich, dass neben dem Ammoniumjodid noch ein Jodhydrat in ihr enthalten ist, dessen Amin, durch das Alkali in Freiheit gesetzt, den ausgeschiedenen Krystallkuchen des Ammoniumsalzes durchtränkt. Destillation im Wasserdampfstrom trennt die beiden Substanzen; auf dem überdestillirten Wasser schwimmt die als Jodhydrat vorhanden gewesene Base. Diese Flüssigkeit, deren Menge die des gebildeten Ammoniumjodids nahezu erreicht, hat das Vol.-Gew. 0.9293, und zeigt einen constanten Siedepunkt bei 196°, also genau bei derselben Temperatur, bei welcher die in der Reaction von dem Jodmethyl unangegriffen ge-

bliebene Base siedet, der sie auch, was Geruch und allgemeines Verhalten anlangt, vollkommen gleicht. Verbrennung der Base selbst und die Analyse ihres Platinsalzes führten nun ebenfalls in zweifelloser Weise zur Zusammensetzung des Dimethylxylidins:

$$[C_6 H_3 (CH_3)_2] (CH_3)_2 N = C_{10} H_{15} N.$$

		Theorie.	Versuch.
C_{10}	120	80.54	80.52
H_{15}	15	10.06	10.12
N	14	9.40	—
	149	100.00	

	Theorie.	Versuch.
Platin	27.78	27.74.

Die aus dem Jodhydrat abgeschiedene flüchtige Base zeigt in ihrem ganzen Verhalten die Charaktere eines tertiären Amins. Es schien gleichwohl wünschenswerth, den Substitutionsgrad derselben noch durch einen besonderen Versuch festzustellen. Das Amin wurde also mit Jodmethyl behandelt. Hier zeigte sich nun eine eigenthümliche Erscheinung; das Alkoholjodid wirkte selbst bei 100° auf diesen Körper nicht mehr ein, und erst nach vielstündigem Erhitzen auf 150° gelang es, eine Vereinigung zu vermitteln, die sich aber stets nur auf einen sehr kleinen Theil der angewendeten Substanzen erstreckte. Das Digestionsproduct bestand überwiegend aus Jodmethyl und unverbundener Base. Die kleine Menge Salz, welche sich gebildet hatte, erwies sich als das Jodid einer Ammoniumbase, entstanden durch directe Vereinigung des Amins mit Jodmethyl. Die gebildete Menge war unzureichend, um Reinigung und Analyse des Jodids zu gestatten; ihre Natur wurde daher durch Umwandlung in ein Platinsalz festgestellt, dessen Analyse zu der Formel des Trimethylxylylammoniumsalzes

$$2\left[[C_6 H_3 (CH_3)_2] (CH_3)_3 NCl\right] PtCl_4$$

führte.

	Theorie.	Versuch.
Platin	26.73	26.62.

Durch diese Versuche war die neben dem Trimethyltoluylammoniumjodid als Jodhydrat auftretende Base hinlänglich als Dimethylxylidin gekennzeichnet und es war überdiess, Angesichts der Sprödigkeit, welche die Base dem Jodmethyl gegenüber gezeigt hatte, verständlich, wie sich in der ersten Reaction eine gewisse Menge Dimethylxylidin der Einwirkung dieses Agens hatte entziehen können.

Fasst man die sämmtlichen hier beschriebenen Erscheinungen zusammen, so lässt sich aus ihnen wohl ein Schluss auf die Zusam-

mensetzung der zwischen 195 und 220° siedenden Flüssigkeit ziehen, bei deren Untersuchung sie beobachtet wurden. Als wesentliche Bestandtheile dieser Flüssigkeit glaube ich Dimethyltoluidin und Methylxylidin, gemischt mit kleinen Mengen von Dimethylxylidin, ansprechen zu dürfen. Das Dimethyltoluidin verwandelt sich bei der Methylirung in Trimethyltoluylammoniumjodid und wurde als solches nachgewiesen. Das Methylxylidin war bei demselben Processe in das Jodhydrat des Dimethylxylidins übergegangen und konnte in dieser Form zur Untersuchung gebracht werden. Das neben den beiden Jodverbindungen auftretende unverbundene Dimethylxylidin musste als solches in der ursprünglichen Flüssigkeit enthalten gewesen sein.

Die Bildung des Dimethyltoluidins und des Methylxylidins bedarf keiner besonderen Erklärung; sie erfolgt durch einfache Atomwanderung im Molecule.

$$C_6H_5(CH_3)_3NI = (C_6H_4 . CH_3)\ (CH_3)_2\ N.HI$$
$$= [(C_6H_3 . (CH_3)_2]CH_3 . HN . HI.$$

Für die Bildung des Dimethylxylidins ist die Zufuhr einer Methylgruppe von Aussen erforderlich. Es ist indessen schon angedeutet worden, dass neben der Hauptreaction verschiedene Nebenreactionen herlaufen, die ich später eingehender zu studiren hoffe. Das fertig gebildete Dimethylxylidin, welches übrigens in verhältnissmässig unerheblicher Menge auftritt, gehört offenbar einer solchen Nebenreaction an. Möglich, dass als complementäres Product Monomethyltoluidin entsteht,

$$2[C_6H_5(CH_3)_3NI] = (C_6H_4 . CH_3)\quad CH_3 . HN . HI$$
$$+ [C_6H_3 . (CH_3)_2](CH_3)_2\ N.HI$$

dessen Gegenwart in dem Reactionsproduct bisher nicht erkannt worden ist und auch bei der Methylirung leicht übersehen werden konnte; insofern es sicher, theilweise wenigstens, dabei in die Ammoniumbase übergehen musste.

Neben den beiden Dimethytoluidinen, Methylxylidin, kleinen Mengen von Dimethylxylidin und wahrscheinlich einer entsprechenden Menge von Methyltoluidin, sind wohl auch noch Spuren methylirter Cumidine in der untersuchten Flüssigkeit vorhanden. Der bis zu 220° steigende Siedepunkt der Flüssigkeit dürfte in der Gegenwart kleiner Mengen solcher Cumidine seine Erklärung finden.

Noch mag hier anhangsweise kurz einiger Versuche gedacht werden, zu deren Anstellung die Beobachtung des Dimethylxylidins in der oben beschriebenen Reaction Veranlassung war. Zur Vergleichung mit der in angegebener Weise dargestellten dimethylirten Base wurde sehr reines, aus den höher siedenden Fractionen des käuflichen Anilinöls gewonnenes Xylidin vom Siedepunkt 216° mit Jodmethyl behandelt. Das so erhaltene Dimethylxylidin siedete bei 203°, also 7°

höher als das aus dem Trimethylphenylammoniumjodid gewonnene. Von letzterem unterschied es sich auch insofern, als es sich weit leichter mit Jodmethyl zu einem quartären Ammoniumsalze vereinigte. Letzteres bleibt oft Tagelang flüssig, erstarrt aber dann ganz plötzlich zu einer schönen Krystallmasse des Jodids.

Die Reinheit des in diesen Versuchen erhaltenen Dimethylxylidins hatte sich aus der Analyse des Platinsalzes ergeben.

	Theorie.	Versuch.
Platin	27.78	27.76.

Untersuchung der bei hoher Temperatur gebildeten Amine.

Es ist bereits oben erwähnt worden, dass die Umwandlung des Trimethylphenylammoniumjodids unter dem Einflusse ganz hoher Temperatur (beim Schmelzpunkt des Bleis) die Bildung wohlkrystallisirter Jodide bedingt, deren Basen schon bei cursorischer Prüfung als primäre Amine erkannt werden. Die einzige primäre Base, welche aus dem Trimethylphenylammoniumjodid durch Atomwanderung im Molecule entstehen kann, ist ein trimethylphenylirtes Monamin, d. h. ein Cumidin. Dies ist denn auch, wie alsbald bemerkt werden mag, das Hauptproduct der Reaction. Es darf aber nicht befremden, dass bei so extremer Temperatur mehrfach Umbildungen zweiter Ordnung stattfinden, welche mit dem eigentlichen Umsetzungsprocesse theilweise nur noch in losem Zusammenhange stehen. Man erkennt dies alsbald, wenn man den krystallisirten Röhreninhalt mit Wasser behandelt und die stark saure Flüssigkeit im Wasserdampfstrom destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich ein farbloses Oel, welches zum grossen Theile aus Kohlenwasserstoffen, theilweise flüssigen, theilweise krystallisirten besteht. Sie sollen später einer näheren Prüfung unterworfen werden. Wird die Flüssigkeit in der Retorte nunmehr mit Natriumhydrat erhitzt, so wird eine reichliche Menge von Monaminen in Freiheit gesetzt, welche man zweckmässig durch einen kräftigen Wasserdampfstrom übertreibt. Auf diese Weise wird ein farbloses oder schwach gelb gefärbtes basisches Oel erhalten, welches nach dem Trocknen über Aetzkali zwischen 225 und 260° siedet. Beim öfteren Rectificiren verschieben sich aber die Siedepunkte noch beträchtlich, indem sie einerseits bis 208° herabgedrückt werden, andererseits bis über 300° steigen. Der ganz niedrig und ganz hoch siedenden Producte sind jedoch nur geringe Mengen; der überwiegend grössere Theil der Basen siedet zwischen 217 und 230°, und je öfter man die gemischte Flüssigkeit fractionirt, um so mehr drängen sich die Producte zwischen diesen Temperaturgrenzen zusammen. Die primäre Natur dieses

Hauptproductes, aber auch sowohl der niedriger, als der höher siedenden Basen, wird sogleich an der Leichtkrystallisirbarkeit und Schwerlöslichkeit der Salze erkannt. In welchem Stadium der Destillation immer man einen Tropfen des Destillats mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, stets erhält man alsbald prächtige, in grossen Nadeln anschiessende Chlorhydrate oder Nitrate, deren Lösungen, selbst verdünnt, mit Platinchlorid zu wohlkrystallisirten Doppelsalzen erstarren. Ein anderer Versuch, welcher schnell anzeigt, dass man es hier durchweg mit primären Aminen zu thun hat, mag hier kurz erwähnt werden. Versetzt man diese verschiedenen basischen Oele mit Benzoylchlorid, so bilden sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung Krystallmassen, aus denen Wasser Chlorhydrate auszieht, während in Wasser unlösliche, aus Alkohol leicht krystallisirende Benzoylverbindungen zurückbleiben. Keine der zahlreichen secundären und tertiären Amine, welche mir im Laufe dieser Untersuchungen durch die Hände gegangen sind, zeigt dieses Verhalten, so dass Benzoylchlorid als ein schätzbares, leicht zu handhabendes Reagens auf primäre Basen zu empfehlen ist. Auch auf Zusatz von Chloroform zu den in alkoholischem Kali gelösten Basen erkennt man die primäre Natur derselben aus der Entwicklung der charakteristisch riechenden Isonitrile*).

Es ist viel Zeit und Mühe darauf verwendet worden, aus der zwischen 217 und 230° siedenden Flüssigkeit, von der ganz erhebliche Mengen zur Verfügung standen, mehrere Basen von constantem Siedepunkt zu isoliren, allein ohne dass das erwünschte Ziel erreicht worden wäre. Die Analyse zeigt, dass diese Flüssigkeit die Zusammensetzung des Cumidins

$$[C_6 H_2 (CH_3)_3] H_2 N$$

besitzt, und da sich dieselbe Zusammensetzung erhält, ob man den unteren, mittleren oder höheren Theil dieser Fraction untersucht, so ist man fast versucht anzunehmen, dass hier verschiedene Cumidine von fein schattirter Isomerie mit einander gemischt sind. Für die Analyse wurden aus der zwischen 217 und 230° siedenden Flüssigkeit vier Fractionen abgespalten, eine zwischen 217 und 223° siedende (I.) eine zweite, welche zwischen 223 und 225° (II.), eine dritte, welche zwischen 225 und 228° (III.) und endlich eine vierte, später gewonnene, welche zwischen 226 und 228° (IV.) siedete. Keine dieser Flüssigkeiten zeigt bei Abkühlung auf — 10° irgend welche Neigung, starr zu werden. Die vier Fractionen wurden in Salzsäure gelöst und in die schön krystallisirenden Platinsalze verwandelt. Die Platinbestimmung zeigte, dass alle diese Salze die Zusammensetzung

*) Hofmann, Berichte 1870, 767.

$$2\left[[C_6H_2(CH_3)_3]H_2N.HCl\right].PtCl_4$$

besassen.

	Theorie.	Versuch.			
		Fract. I.	Fract. II.	Fract. III.	Fract. IV.
Platin	28.93	28.94	28.94	28.7	28.81.

Die drei ersten Fractionen wurden alsdann in die schönen Chlorhydrate umgewandelt und diese dreimal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Alle diese Salze zeigten denselben Habitus, sie konnten alle bei 100° getrocknet werden. Die Chlorbestimmung zeigt, dass sie alle dem Platinsalze entsprechend zusammengesetzt sind. Der Formel

$$[C_6H_2(CH_3)_3]H_2N.HCl$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.		
		Fract. I.	Fract. II.	Fract. III.
Chlor	20.69	20.66	20.62	20.81.

Aus den Mutterlaugen dieser Salze wurden durch Eindampfen neue Krystallisationen gewonnen, deren Lösungen man wieder in Platinsalze verwandelte. Die Zusammensetzung derselben hatte sich nicht geändert.

	Theorie.	Versuch.		
		Fract. I.	Fract. II.	Fract. III.
Platin	28.93	28.92	28.91	28.89.

Als man aber die Basen aus den Salzen der verschiedenen Fractionen wieder abschied, zeigten sie alle nahezu denselben Siedepunkt 225—227°, und das Vol.-Gew. 0.9633, so dass ich geneigt bin anzunehmen, dass hier doch nur ein Cumidin vorliegt und dass die Siedepunktsunregelmässigkeiten der ursprünglichen Flüssigkeit der Anwesenheit kleiner Mengen fremder Basen zugeschrieben werden müssen.

Noch mag hier kurz erwähnt werden, dass das aus dem Anilin entstandene Cumidin bei der Einwirkung von Sublimat keine Spur von rothem Farbstoff liefert, dass aber augenblicklich die Bildung einer prachtvoll carmoisinrothen Substanz erfolgt, wenn ein Gemenge von Cumidin und reinem Anilin mit Quecksilberchlorid behandelt wird. Ich behalte mir vor, über die Natur des so gebildeten Farbstoffes eines Näheren zu berichten.

Ich habe auf Grund des im Vorhergehenden erörterten allgemeinen Verhaltens hin die hier als Cumidin bezeichnete Base als eine primäre angesprochen. So zweifellos diese Auffassung erschien, so war es gleichwohl wünschenswerth, sie noch durch einen besonderen Versuch zu begründen. Zu dem Ende wurde das Cumidin, und zwar

die zwischen 226—228° siedende Fraction methylirt. Die Einwirkung erfolgte schon lebhaft bei gewöhnlicher Temperatur. Da es sich hier nur um Feststellung des Substitutionsgrades handelte, so wurde das erste Methylirungsproduct alsbald weiter behandelt. Die zweite Methylirung begann ebenfalls noch bei gewöhnlicher Temperatur, musste aber im Wasserbade vollendet werden. Die dimethylirte Base, welche auf diese Weise erhalten wurde, zeigte das Vol.-Gew. 0.9076 und siedete bei 213 bis 214°; es ergab sich also hier ebenfalls eine durch den Eintritt der beiden Methylgruppen bedingte Erniedrigung des Siedepunkts. Diese Base lässt sich auf — 10° abkühlen, ohne fest zu werden; wie alle tertiären, bildet sie mit den Säuren sehr lösliche Salze, liefert aber ein schön krystallisirtes Platinsalz, dessen Zusammensetzung

$$2\left[[C_6 H_2 (CH_3)_3] (CH_3)_2 N . H Cl\right] . Pt Cl_4$$

durch die Analyse festgestellt wurde.

	Theorie.	Versuch. I	Versuch. II
Platin	26.73	26.61	26.73.

Merkwürdiger Weise zeigt das dimethylirte Cumidin dieselbe Abneigung, sich noch weiter mit Jodmethyl zu einem Ammoniumjodid zu vereinigen, welche wir schon oben als Eigenthümlichkeit eines der Dimethylxylidine kennen gelernt haben. Allein während es bei dem Dimethylxylidin, obwohl nur schwierig und äusserst spärlich, immer noch gelang, eine trimethylirte Verbindung zu gewinnen, sind alle Versuche mit dem Dimethylcumidin bis jetzt fehlgeschlagen. Die Base wurde tagelang im Wasserbade und schliesslich selbst bis auf 150° mit Jodmethyl erhitzt, ohne dass eine Verbindung eingetreten wäre. Diese Unfähigkeit sich noch weiter mit Jodmethyl zu verbinden, muss in irgend einer Beziehung zur Anordnung des Materials im Molecule stehen. Bemerkenswerth ist es jedenfalls, dass es gerade so wie dimethylirte Xylidine auch dimethylirte Cumidine giebt, die sich mit Leichtigkeit in Ammoniumverbindungen verwandeln lassen. Wir haben, Hr. Dr. Martius und ich, in der That solche Verbindungen schon früher beschrieben*). Die in den höheren Fractionen des fabrikmässig dargestellten Dimethylanilins enthaltenen dimethylirten Basen verwandeln sich ohne alle Schwierigkeit in Ammoniumbasen, müssen also jedenfalls Xylidinen und Cumidinen entsprechen, welche von den durch die Einwirkung der Wärme auf das Trimethylphenylammoniumjodid entstehenden verschieden sind.

In welcher Beziehung steht das von mir beschriebene Cumidin mit

*) Hofmann und Martius, Berichte 1871, 746.

den bereits bekannten? Der rein methylirten Cumidine sind bis jetzt eigentlich nur zwei genauer charakterisirt worden; es sind dies die beiden Basen, welche sich, die eine von dem sogenannten Pseudocumol (aus Bromxylol und Jodmethyl mit Natrium entstanden), die andere von dem Mesitilol, ableiten. Das erstere Cumidin ist eine starre, bei 62° schmelzende Substanz, welche somit nicht weiter in Betracht kommen kann. Wahrscheinlich fällt das von mir beobachtete Cumidin mit dem aus dem Mesitilol abstammenden Amin zusammen. Der letztere Körper ist aber bis jetzt nur in ausserordentlich geringer Menge gewonnen worden, so dass nicht einmal der Siedepunkt bestimmt werden konnte. Ich hoffe, im Laufe des nächsten Winters diese Körpergruppe noch etwas eingehender zu studiren.

Die hier mitgetheilten Ergebnisse laden überhaupt nach verschiedenen Richtungen hin zu weiteren Versuchen ein. Zunächst sind noch die Nebenproducte, welche sich in dem beschriebenen Processe bilden, zu studiren. Dann aber fragt man sich, werden sich auch die triäthylirten, triamylirten u. s. w. Phenylammoniumsalze in so einfacher Weise unter dem Einflusse der Wärme umordnen? Oder man versuchte, indem man von bereits höher gegliederten primären Basen, also vom Xylidin, Cumidin und selbst von Basen wie Naphtylamin, ausginge, die Grenze zu erreichen, bis zu welcher sich die Systeme mit Methylgruppen beladen lassen. Endlich, wird sich aus diesen Versuchen ein einfaches Verfahren der Umwandlung einer Base in das benachbarte höhere Homologon herausbilden lassen? Wird man also z. B. Anilin durch Behandlung mit Jodmethyl bei 300° in Toluidin überführen können? Die letztere Frage, welche auch vom industriellen Standpunkte aus nicht ohne Interesse ist, hat mich gegen den Schluss des Semesters hin zum Oefteren beschäftigt, und ich will schon heute bemerken, dass ich an dem Gelingen dieser Versuche nicht mehr zweifeln kann.

Schliesslich gereicht es mir zu ganz besonderer Freude, der trefflichen Hülfe zu gedenken, durch welche Hr. E. Mylius, Assistent am hiesigen Universitäts-Laboratorium, diese Arbeit gefördert hat. Das Geschick, die Sorgfalt und die Ausdauer, mit denen mich dieser talentvolle junge Chemiker bei der Ausführung der beschriebenen Versuche hat unterstützen wollen, werden mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben.

196. A. W. Hofmann: Umwandlung des Anilins in Toluidin.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CXVI.)
(Eingegangen am 7. August.)

Während die vorstehende Abhandlung gesetzt wurde, hab' ich im Anschluss an die dort beschriebenen Versuche noch einige Beobachtungen gemacht, die ich kurz anführen möchte, weil ich wegen der Herbstferien diese Untersuchungen auf längere Zeit unterbrechen muss.

Angesichts der über die Einwirkung hoher Temperaturen auf das Trimethylphenylammoniumjodid eingesammelten Erfahrungen musste sich naturgemäss die Frage aufwerfen, ob nicht ähnliche Verschiebungen der Methylgruppen, wie sie sich bei der quartären Verbindung gezeigt hatten, auch beim starken Erhitzen tertiärer und secundärer Ammoniumsalze eintreten würden. Der Versuch hat auf diese Frage bejahend geantwortet.

Die Erscheinungen gestalten sich im Allgemeinen ganz im Sinne der Auffassung, welche sich aus den früheren Beobachtungen herausgebildet hat. Ich beabsichtige, nach den Ferien die hier flüchtig angedeuteten Reactionen eingehend zu erforschen, heute sei es mir nur gestattet, die glückliche Lösung einer Aufgabe zu erwähnen, mit der ich mich in den letzten Jahren häufig, bisher aber stets ohne Erfolg, beschäftigt habe.

Die Salze des Methylanilins — die Versuche wurden mit dem Chlorhydrat und Jodhydrat angestellt — lassen sich stundenlang auf 220 bei 230° erhitzen, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden. Wird aber die Temperatur bis zum Schmelzpunkte des Bleis (335°) gesteigert, so tritt die Methylgruppe aus dem Amidrest in den Benzolrest über; das Methylanilin hat sich in Toluidin verwandelt.

$$C_6H_5.CH_3.HN.HCl = (C_6H_4.CH_3)HHN.HCl.$$

Es ist für diesen Zweck nicht nöthig, das Methylanilin erst im reinen Zustande darzustellen. Vermischt man 1 Mol. reines Anilinchlorhydrat mit 1 Mol. Methylalkohol und erhitzt dieses Gemenge mehrere Stunden lang unter Druck auf 230—250°, so erhält man eine gelbe durchsichtige Harzmasse von Honigconsistenz, welche ihrer Hauptmasse nach aus salzsaurem Methylanilin besteht.

$$C_6H_5.HHN.HCl + CH_3.OH = C_6H_5.CH_3.HN.HCl + H_2O.$$

Einen Tag lang auf 350° erhitzt, hat sich der Röhreninhalt vollständig verändert. An Stelle des durchsichtigen, zähflüssigen Harzes ist eine feste, schön krystallinische Masse getreten; das secundäre Salz hat sich in primäres verwandelt. Die Krystallmasse löst sich im Wasser fast ohne Rückstand; auf Zusatz von Alkali steigt die Base als braunes Oel auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Wird die Oelschicht von der Salzlösung abgenommen und im Wasserdampfstrom destillirt, so geht ein farbloses Liquidum über, welches in der

Vorlage alsbald zu einer blendend weissen Masse von Toluidin erstarrt. In dieser Reaction entstehen nur wenige Nebenproducte.

Das so erhaltene Toluidin zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 45°. Es wurde zum Ueberflusse noch durch eine Platinbestimmung identificirt. Der Formel

$$2\,[(C_6\,H_4\,.\,CH_3)\,H_2\,N\,.\,HCl]\,.\,Pt\,Cl_4$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Platin	31.51	31.33.

Bemerkenswerth ist es jedenfalls, dass jodwasserstoffsaures Methylanilin auf dieselbe Weise erhitzt, wie das Chlorhydrat, kein starres, wohl aber flüssiges Toluidin geliefert hat. Für den Augenblick muss ich es unentschieden lassen, welches der flüssigen Toluidine sich in diesem Falle bildet.

Ich werde nun versuchen, ob sich in ähnlicher Weise Homologe der Amine anderer Klassen, sowie einiger der in dem Organismus der Pflanzen auftretenden Basen erhalten lassen. Von ganz besonderem Interesse wird in dieser Beziehung die Untersuchung des Naphtylamins sein. Die Darstellung der methylirten Naphtylamine schien nach einigen Beobachtungen, welche vorliegen, Schwierigkeiten zu bieten; wenn man aber bei mässigen Temperaturen arbeitet, so erhält man sowohl das monomethylirte und dimethylirte Naphtylamin als auch die Ammoniumbase sehr leicht. Die Salze dieser Verbindungen zeichnen sich durch ihre besondere Krystallisationsfähigkeit aus; ich habe aber noch nicht Zeit gehabt, die Einwirkung der Wärme auf dieselben zu studiren.

Noch will ich hier schliesslich bemerken, dass auch die Nebenproducte, welche bei der Einwirkung der Wärme auf das trimethylirte Phenylammoniumjodid entstehen, nicht ohne ein gewisses Interesse zu sein scheinen. Schon hab' ich aus der kleinen Menge ganz hoch siedender Basen, welche bei 330° entstehen, ein prachtvoll krystallisirendes Amin abgeschieden, welches nach der Analyse des Chlorhydrats und des Platinsalzes die Zusammensetzung

$$C_{11}\,H_{17}\,N$$

besitzt, und sich bei näherer Untersuchung wahrscheinlich als

$$[C_6\,(CH_3)_5]\,H_2\,N$$

ausweisen wird.

Endlich tritt in dieser Reaction auch noch ein schön krystallisirender Kohlenwasserstoff auf, welcher bei 136° schmilzt und zwischen 230° und 240° siedet. Einige Verbrennungen dieses Körpers, die noch weiterer Bestätigung bedürfen, führen zu der einfachen Formel

$$C_{12}\,H_{18} = C_6\,(CH_3)_6.$$

Darf man diesen Kohlenwasserstoff wirklich als sechsfach methylirtes Benzol ansprechen? Wäre dem so, so müsste die Oxydation desselben Ergebnisse liefern, welche einer näheren Erforschung wohl würdig wären.

---

197. H. Salkowski: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Nitranissäure und des Phenylendiamins von Griess.

(Eingegangen am 2. August.)

Die Mittheilung der Hrn. V. Meyer und C. Wurster „über einige Abkömmlinge des festen Dibrombenzols" im letzten Hefte dieser Berichte veranlasst mich, schon jetzt über einige Versuche zu berichten, welche zum Theil denselben Gegenstand behandeln, obwohl dieselben noch nicht ganz zum Abschluss gelangt sind.

Beim Lesen der ausführlichen Abhandlung von Griess, über die Uramidobenzoësäure*), war ich genau durch dieselbe Schlussfolgerung, welche in der eben erwähnten Mittheilung ausgedrückt ist, zu dem Resultat gekommen, dass dem neuen, von Griess beschriebenen, Phenylendiamin die Stellung 1, 2 zukomme, falls man die Amidobenzoësäure als einen Körper der 1, 3 Reihe ansieht. Dieses Resultat befindet sich im Widerspruch mit der bisherigen Annahme, wonach eines der beiden anderen Phenylendiamine, das β-Phenylendiamin von Hofmann, die Amidogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen besitzen soll, eine Annahme, die auf der leicht zu bewirkenden Umwandlung desselben in Chinon und der Voraussetzung der 1, 2 Stellung des letzteren beruht. Die Einwände, welche in jüngster Zeit von Barth gelegentlich seiner Untersuchungen über die Protokatechusäure gegen diese letztere Voraussetzung gemacht sind, forderten umsomehr zu einer neuen Untersuchung der beregten Frage auf, als man ausser für das β-Phenylendiamin noch für eine Anzahl anderer Biderivate des Benzols aus der indirekten Bildung von Chinon oder Hydrochinon die 1, 2 Stellung gefolgert hat (vergl. die Tabelle von V. Meyer in den Ann. d. Chem. u. Pharm. 159, 22.).

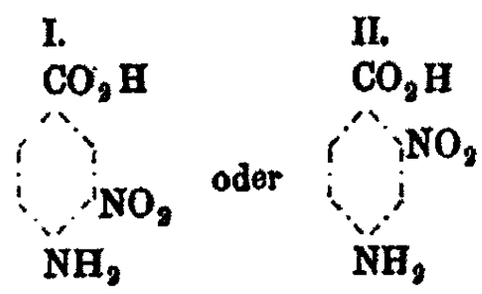
Ausser diesem allgemeinen Interesse hatte die Frage nach der Constitution des isomeren Phenylendiamins für mich noch ein specielles, weil ich die Constitution des von mir vor Kurzem (diese Berichte V, 10) beschriebenen Triamidobenzols durch Ueberführung in eines der Phenylendiamine zu ermitteln hoffe (nämlich durch Ersetzung von NH_2 durch H in der als Ausgangsmaterial dienenden Dinitro-

---

*) Journal für prakt. Chemie V, 227.

paramidobenzoësäure [Chrysanissäure], Reduction der Nitrogruppen und trocknen Destillation der so zu erhaltenden Diamidobenzoësäure). Ich glaubte daher eine Gelegenheit nicht unbenutzt lassen zu sollen, welche sich mir zur experimentellen Bestätigung des aus der Griess'schen Arbeit gezogenen Schlusses bot, und obgleich mich neue Versuche zu demselben Resultat geführt haben, das auch V. Meyer und Wurster erhalten haben, so stehe ich doch nicht an, dieselben mitzutheilen, da sie, wie ich glaube, einen genügenderen Beweis enthalten. Denn während die Schlussfolgerung der HH. V. Meyer und Wurster ausser der 1, 4 Stellung des festen Dibrombenzols die weitere Annahme zur Voraussetzung hat, dass die eine Amidogruppe, welche bei der Behandlung des Nitrodibrombenzols mit Ammoniak an Stelle des Br eingeführt wird, das der Nitrogruppe benachbarte Bromatom ersetzt, bedarf der in Folgendem zu gebende Beweis, ausser der Annahme der 1, 4 Stellung der Seitenketten der Anissäure, keiner weiteren.

Behandelt man Nitranissäure mit Ammoniak bei 160°, so wird die Gruppe OCH_3 durch NH_2 ersetzt und man erhält eine Nitroparamidobenzoësäure (das Nähere über diese Reaction sowie über die Einwirkung von Anissäure auf Ammoniak in höherer Temperatur behalte ich einer späteren Mittheilung vor). Dieselbe kann, da die Anissäure zur Para-Reihe der Benzoësäure gehört, nur die durch die Schemata



ausgedrückte Constitution haben. Aus dieser Säure erhalte ich zwei Abkömmlinge:

1) Durch Reduction der Nitrogruppe zu NH_2 entsteht eine Diamidobenzoësäure, welche bei trockner Destillation ein Diamidobenzol (Phenylendiamin) liefert.

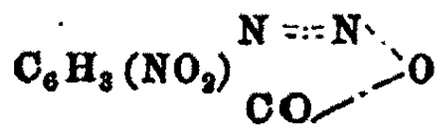
2) Durch Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung wird die NH_2-Gruppe durch H ersetzt und es entsteht eine der drei isomeren Nitrobenzoësäuren (die dritte ist bekanntlich vor Kurzem von Beilstein und Kuhlberg beschrieben).*)

Es ist klar, dass diese beiden Derivate nicht dieselbe Stellung der Seitenketten besitzen können, da sie sich aus obigem Schema, das eine durch Elimination der CO_2H-Gruppe, das andere durch die der NH_2-Gruppe ableiten.

*) Annal. der Chem. Pharm. CLXIII, 134.

Die bei der ersten Reaction erhaltene Diamidobenzoësäure ist identisch mit der von Griess als β-Diamidobenzoësäure bezeichneten Säure; ihr schwefelsaures Salz hat, wie das der letzteren, die Zusammensetzung $[C_6H_3(NH_2)_2CO_2H]_2, H_2SO_4$. Bei trockner Destillation giebt sie, wie die β-Säure von Griess, das bei 99° schmelzende Phenylendiamin. Den Schmelzpunkt fand ich sowohl bei dem nochmals destillirten, als bei dem durch Sublimation in glänzenden, weissen, rechtwinkligen Täfelchen erhaltenen, übereinstimmend bei 99°; den Siedepunkt, soweit er sich mit der geringen Menge (etwa 4 Grm.), die mir zu Gebote stand, bestimmen liess, etwas über 250° (Griess giebt 252°). In der Reaction, namentlich gegen Eisenchlorid, zeigte meine Substanz ebenfalls vollkommene Uebereinstimmung mit dem Phenylendiamin von Griess.

Bei Durchführung der zweiten oben erwähnten Reaction stiess ich auf einige Schwierigkeiten. Es zeigte sich schliesslich, dass die Bildung der Nitrobenzoësäure am leichtesten gelingt, wenn man zunächst durch Eintragen der Nitroparamidobenzoësäure in eine kalte alkoholische Lösung von salpetriger Säure die entsprechende Diazosäure darstellt und diese dann durch Kochen mit absolutem Alkohol zersetzt. Die Diazoverbindung scheint nach der Stickstoffbestimmung, welche 21,47 pCt. ergab, die Formel



zu besitzen (berechnet 21,76). Die aus ihm erhaltene Nitrobenzoësäure, deren Formel durch die Analyse bestätigt wurde, bildete schwach gefärbte, bei 140—141° schmelzende Nadeln; ihr Aether bildete aus Alkohol krystallisirt glänzende, bei 40—41° schmelzende Tafeln, das Amid feine, lange bei 140° schmelzende Nadeln. Die Säure löst sich bei 22°,5 in 400 Theilen Wasser; die durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellte Amidobenzoësäure schmilzt bei 172°. Das Barytsalz der Säure ist nach der Formel

$$[C_6H_4(NO_2)CO_2]_2 Ba + 4H_2O$$

zusammengesetzt, und ist in kaltem Wasser schwerer löslich als die freie Säure, so dass eine derartige Lösung durch Säurezusatz nicht getrübt wurde. Die Eigenschaften charakterisiren die Säure als die gewöhnliche (Ortho)-Nitrobenzoësäure.

Es folgt hieraus also, dass die gewöhnliche Nitrobenzoësäure und die mit ihr in Zusammenhang stehenden Substanzen, wie Amido-, Oxybenzoësäure u. s. w. nicht dieselbe Stellung der Seitenketten besitzen können, wie das Phenylendiamin von Griess. Nimmt man für die erstere, wie es jetzt meistens geschieht, die Stellung 1, 3 an,

so folgt daraus für das neue, bei 99° schmelzende Phenylendiamin, mit Nothwendigkeit die Stellung 1, 2*), zu deren Gunsten auch die glatte Bildung eines krystallisirbaren Oxydationsproduktes durch Einwirkung von Eisenchlorid spricht. Was den Schluss betrifft, den man hieraus auf die Constitution des Chinons ziehen könnte, so stimme ich darin mit V. Meyer überein, dass ein derartiger Schluss zunächst noch als verfrüht zu bezeichnen sein möchte. Zwar scheint die Beobachtung von V. Meyer, dass bei der Oxydation des neuen Phenylendiamins kein Chinongeruch auftritt, entschieden dagegen zu sprechen, dass im Chinon die Sauerstoffatome benachbart stehen, allein ich kann diese Beobachtung nicht bestätigen. Ich habe bei der Oxydation des bei 99° schmelzenden Phenylendiamins mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure einen sehr deutlichen Geruch nach Chinon wahrgenommen, im festen Zustande habe ich dasselbe freilich nicht erhalten können, doch hat mir dies, wie ich gestehen muss, auch bei dem β Phenylendiamin von Hofmann nicht gelingen wollen. Bestätigt sich die Chinonbildung auch aus dem neuen Diamin, so ist dies jedenfalls ein neuer Beweis dafür, dass man aus der Bildung von Chinon bei der Oxydation keine Schlüsse auf die Constitution eines Benzolderivats ziehen darf.

Königsberg, Universitäts-Laboratorium, den 1. August 1872.

Correspondenzen.

198. A. Henninger, aus Paris den 22. Juli 1872.

Academie, Sitzung vom 8. Juli.

Hr. Becquerel verlas eine Abhandlung über den Einfluss des Druckes auf das Phänomen der Endos- und Exosmose. Ferner theilte er einige Beobachtungen über die Einwirkung gewisser Salzlösungen auf Mineralien und die dabei stattfindende Bildung künstlicher Mineralien mit. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass man das Mineral in einem geschlossenen Gefässe während zwanzig Jahren in Berührung mit der Salzlösung liess. So erhielt er aus Gyps und zweifach kohlensaurem Kalium Arragonitkrystalle, aus Gyps und kohlensaurem Kalium Kalkspathkrystalle, aus Bleiglanz und $KHCO^3$ schöne rhombische Krystalle von kohlensaurem Blei etc. etc.

Hr. Th. Schloesing leitete aus seinen Bestimmungen über die

*) Welche Schlüsse man hieraus auf die Constitution der Griess'schen Säuren ziehen kann, ist leicht zu ersehen.

Löslichkeit des kohlensauren Kalks in kohlensäurehaltigem Wasser, über welche ich in meinem letzten Briefe berichtet, die Formel:

$$x^m = k y \text{ ab},$$

in welcher x den Druck der Kohlensäure (bezogen auf die Einheit des atmosphärischen Drucks 760^{mm}), y die gelöste Menge sauren kohlensauren Kalks ausdrückt; m und k sind Constante.

Bei 16° wird m = 0,37866 und
k = 0,9219^g

Für die Löslichkeit des kohlensauren baryts in kohlensäurehaltigem Wasser ist dieselbe Formel gültig, nur ist

bei 16° m = 0,38045 und
k = 0,534726.

Reines Wasser löst bei 16° 0,0186 Gr. kohlensauren Baryt.

Hr. G. Salet beschrieb das primäre Spectrum des Jods, welches vollständig dem bekannten Absorptionsspectrum entspricht. Plücker und Hittorf war es bei Anwendung gewöhnlicher Geisler'schen Röhren nicht gelungen, das primäre Spectrum zu erhalten. Hr. Salet ist zum Ziele gelangt, indem er die früher von ihm beschriebene Röhre mit äusseren Electroden und Electrizität von geringer Spannung anwandte. Das Licht der Röhre ist in der Kälte gelb bronzefarbig, in der Wärme violett.

Bei einer genauen Untersuchung des Spectrums des rothen Lichts, welches überhitzter Joddampf aussendet, hat Hr. Salet jetzt die hauptsächlichen Streifen des Absorptionsspectrums auffinden können. Dieselben sind jedoch schwach und bei geringer Disperaion erscheint das Spektrum kontinuirlich.

Hr. F. Pisani hat früher dargethan, dass der Montebrasit mit dem sächsischen Amblygonit identisch ist. Er theilt nun die Analyse einer Varietät mit, welche schwach grünlich und zugleich viel durchsichtiger ist. Dieselbe enthält kein Natron, weniger Fluor, dagegen bedeutend mehr Wasser. Sie stimmt in ihrer Zusammensetzung mit dem Amblygonit der vereinigten Staaten überein.

Das eine der analysirten Muster war von Montebras (Creuse), das andere von Hébron; sie stimmen in ihren Zusammensetzungen ziemlich überein.

I) $Fl = 3{,}80$; $P_2O_5 = 47{,}15$; $Al_2O_3 = 36{,}90$; $Li_2O = 9{,}84$; $H^2O = 4{,}75$.

II) $Fl = 5{,}22$; $P_2O_5 = 46{,}65$; $Al_2O_3 = 36{,}00$; $Li_2O = 9{,}75$; $H^2O = 4{,}20$.

Die HH. Ch. Friedel und R. D. Silva berichteten über ein neues zweifach-gechlortes Propylen und Hr. Maumené über die Oxydation des Zuckers. Ich habe beide Arbeiten schon erwähnt.

Hr. I. Riban condensirt die Aldehyde durch Erhitzen derselben mit Zinkspänen. Aus gewöhnlichem Aldehyd hat er auf diese Weise Crotonaldehyd, Aldol und ein neues Condensationsprodukt $C_6 H_{10} O_2$ erhalten.

Valeralaldehyd liefert mit Zink auf 180° erhitzt, neben anderen Produkten, den schon früher beschriebenen Körper $C_{10} H_{18} O$, der bei 190° siedet.

Aus Benzoylwasserstoff entstehen noch nicht untersuchte Condensationsprodukte. Aceton wird selbst bei 290° von Zink nicht angegriffen.

Die HH. Berthelot und Longuinine theilten mehrere calorimetrische Bestimmungen über die Zersetzung der Chloride und Bromide des Phosphors durch Wasser mit. Die erhaltenen Resultate sind durch thermische Untersuchung der Reaction von Kalihydrat auf die Chloride controlirt.

PCl_3	mit H^2O	entwickelt	63600°	= 3 × 21200°
PCl_3O	- -	-	74700	= 3 × 24900
PCl_5	- -	-	118900	= 5 × 23800
PCl_5 in PCl_3O		verwandelt	44200	= 2 × 22100
PBr_3	mit H^2O	entwickelt	64100	

Aus diesen Zahlen folgt, dass der erzeugte Wärmeeffect ungefähr der Anzahl der gebildeten Salzsäuremoleküle proportional ist.

Academie, Sitzung vom 15. Juli.

Hr. Des Cloizeaux hat bei vergleichenden Beobachtungen der optischen Eigenschaften des Amblygonits von Penig (Sachsen) und von Montebras die Identität beider Mineralien festgestellt. Die Beobachtungen von Pisani, Rammelsberg und Kobell sind dadurch bestätigt. Der Amblygonit von Hébron differirt dagegen in seinen optischen Eigenschaften.

Hr. A. Houzeau theilte mit, dass Alkohol oder Aether sehr rasch durch Ozon oxydirt werden. Neben Aldehyd und Essigsäure entsteht Wasserstoffsuperoxyd.

Hr. N. Gréhant bedient sich zur Harnstoffbestimmung mittelst des Reagens von Millon einer Quecksilberluftpumpe. Die angewandte Vorrichtung gestattet ihm, in eine luftleere Röhre zuerst die Harnstofflösung oder den Urin, darauf etwas Wasser und zuletzt die Lösung von Quecksilber in Salpetersäure einzuführen. Mit Hülfe der Quecksilberluftpumpe sammelt er das entwickelte Gas über Quecksilber auf und bestimmt darin die Kohlensäure und den Stickstoff. Aus der erhaltenen Kohlensäure kann der Harnstoff berechnet werden; der Stickstoff ist etwas zu hoch, denn das Reagens von Millon entwickelt

immer Stickstoff. Hr. Gréhant hat für 20 CC. Reagens 1,7 CC. Stickstoff erhalten.

Zuletzt erwähnt Hr. Gréhant, dass er im Widerspruche mit den Angaben von Hoppe-Seyler gleiche Volumina Kohlensäure und Stickstoff erhalten hat. Dieses Resultat steht im Einklange mit den Angaben von Liebig, Woehler und anderen.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. Juli.

Hr. Guignet gab einige Beiträge zur Kenntniss des Cochenillenfarbstoffs.

In der Industrie hatte man schon lange beobachtet, dass die gefärbten Stoffe häufig schwarze Flecken haben und man hatte diese Erscheinung der Gegenwart des Eisens zugeschrieben. Nach Hrn. Guignet ist diese Färbung durch die Bildung von carminsaurem Kalk bedingt, der ein in Wasser unlösliches schwarzes Pulver darstellt. Das Salz ist in Essigsäure ohne Zersetzung mit rother Farbe löslich und bleibt beim Eindampfen der Lösung als schwarzer Rückstand.

Hr. Maumené, für den es eine Nothwendigkeit geworden, in jeder Sitzung das Wort zu ergreifen, um der Gesellschaft seine Theorien gleichsam aufzuzwingen, giebt neue Beweise für die Richtigkeit derselben. Unter anderen Folgerungen behauptet er, dass bei Einwirkung gleicher Theile Glycerin und übermangansauren Kaliums, beide in wässriger Lösung, keine Glycerinsäure entsteht. Bei solchen Behauptungen sei es nur erlaubt, die Mittheilung des Hrn. Maumene, sowie die dadurch hervorgerufene Discussion zu übergehen.

Hr. Bourgoin hat aus Brommaleïnsäure $C_4 H_3 Br O_4$ eine Oxymaleïnsäure $C_4 H_4 O_5$ dargestellt. Die Umwandlung gelingt nicht durch Kochen des Kalisalzes mit Kali, denn dabei tritt tiefer gehende Zersetzung ein. Setzt man jedoch zu dem Kaliumsalz der Brommaleïnsäure frisch gefälltes Silberoxyd, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt, und man erhält das Kaliumsalz der Oxymaleïnsäure. Ihre Salze sind krystallisationsfähig; das Silbersalz explodirt beim Erhitzen.

Ihr Correspondent theilt im Namen der HH. Ossikovszky und Barbaglia drei Notizen mit; die erste über einen Versuch der Synthese der Mesoxalsäure und die zweite über den Acetyloxaminsäureäther; die dritte von Hrn. Ossikovszky über das Guanidin. Ich bin so glücklich, Ihnen die Notizen dieser HH. beilegen zu können.

Hr. Grimaux berichtete über einige Derivate des Tetrachlornaphtalins.

Hr. A. Lebel hat das bei der Destillation von Erdöl (Pechelbronn, Elsass) gebildete Hexylen mittelst Schwefelsäure in einen bei 135—140° siedenden Isohexylalkohol übergeführt. Er bedient sich eines mit Schwefelsäure gefüllten und in einer Kältemischung befind-

lichen Kugelapparates und lässt das Hexylen hindurchstreichen; es wird dadurch eine innige Berührung des Kohlenwasserstoffs mit der Säure erzielt.

Hr. Lebel beschrieb sodann einen Apparat, dessen er sich schon seit längerer Zeit mit Vortheil bei der Destillation von Petroleum bedient. Derselbe ist sehr einfach und beruht auf demselben Principe wie die Apparate der Industrie, hat jedoch vor dem von Linnemann den Vortheil, dass er eine continuirliche Destillation ermöglicht.

Hr. Jungfleisch hat jetzt die durch einfaches Erhitzen von Weinsteinsäure erhaltene Traubensäure durch Krystallisation des Doppelsalzes von Ammonium und Natrium in rechts- und linksdrehende Weinsäure zerlegt.

Beim Erhitzen der Weinsäure mit Wasser auf 175° entsteht neben Traubensäure eine weit löslichere Säure in geringer Menge, deren Kaliumsalz in Blättern krystallisirt.

Hr. Wurtz beschrieb einige Abänderungen bei dem Verfahren der Bereitung des Aldols. Er gab sodann eine kurze Erwiderung auf die sehr heftige Kritik, welche seiner Arbeit über den Aldol von Seiten des Hrn. Kolbe zu Theil geworden [Journ. prakt. Chem., [2] s. V. p. 465] ist, ohne jedoch dem Beispiele seines unerbittlichen Gegners zu folgen und sich der Ausdrücke zu bedienen, welche nicht eines Gelehrten würdig seien.

Hr. Kolbe hält die Benennung des Körpers Aldehyd-Alkohol, oder abgekürzt Aldol für vorzeitig und findet durchaus nicht bewiesen, dass derselbe gleichzeitig die Functionen eines Alkohols und eines Aldehyds spielt. Hr. Wurtz ersucht Hrn. Kolbe, doch nur in diesem Falle etwas Geduld zu haben; denn obgleich die schon veröffentlichten Reactionen, namentlich die Spaltung in Crotonaldehyd und Wasser, die Bildung eines Trichlorids und eines Monoacetats zur angenommenen Formel berechtigen, so hat sich Hr. Wurtz dennoch nicht damit begnügt, sondern mehrere Versuche über Oxydation und Hydrogenation des Aldols begonnen, welche die Arbeit zum Abschluss führen sollen.

Er erinnert, dass im Verlaufe eines schon langen wissenschaftlichen Wirkens es nie seine Gewohnheit gewesen, sich mit vorläufigen Notizen zu begnügen und noch weniger Theorien auf nicht festgestellte Thatsachen zu bauen. Sollte es ihm aber deshalb versagt sein, an experimentelle Resultate theoretische Betrachtungen zu knüpfen!

Dieser Einwurf muss um so mehr erstaunen, als er von Seiten eines Gelehrten kommt, der so oft theoretische Speculationen dem Versuche vorausgeschickt hat.

Hr. Ponomareff hat durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemenge von Oxalsäure und Harnstoff eine Säure erhalten, deren Silbersalz die Zusammensetzung des parabansauren Silbers be-

sitzt. Die freie Säure hat ebenfalls die Zusammensetzung der Parabansäure, nur enthält sie 2 Mol. Wasser.

Hr. Montgolfier hat verschiedene Derivate des Kamphers untersucht. Die Camphinsäure, deren Existenz von Kachler bestritten worden, existirt dennoch und der Misserfolg Kachler's liegt darin, dass derselbe unter ungünstigen Bedingungen gearbeitet.

---

199. H. Schiff, aus Florenz am 26. Juli 1872.

Wenn ich Ihnen heute schon wieder berichte, so ist es nicht etwa Fülle von Material, welche mich dazu veranlasst, wohl aber inzwischen eingegangene Mittheilungen von Hrn. Longuinine, welche erlauben die vermeintliche Synthese des Terebens auf ihren wirklichen Werth zurückzuführen. Hr. Longuinine behandelte 100 Gr. Cymol vom Siedepunkt 172—175° (corrigirt) und von dessen Reinheit er sich jetzt vorher überzeugt hatte, allmälig unter Zusatz von Salzsäure mit 2400 Gr. 3 pCt. Amalgams, ohne dass dieses Mal Veränderung constatirt werden konnte. Hierbei war das Cymol unter Aetherzusatz in wässrigem Weingeist gelöst. Bei einem zweiten Versuch wurde das nur in Weingeist gelöste Cymol allmälig mit Natriumstückchen beschickt, aber auch der in dieser Weise entbundene Wasserstoff bewirkte keine Umwandlung. Hr. Longuinine glaubt demnach, dass das Cuminöl, welches bei verschiedenen früheren Versuchen zur Darstellung des Cymols gedient hatte, mit Terpentinöl verfälscht war. Das rohe Cymol, welches im vergangenen Jahre in meinem Laboratorium fraktionirt wurde, war im Jahre 1868 von mir selbst aus Cuminöl abgeschieden, welches von Merck in Darmstadt bezogen worden war. Es zeugt für die gewissenhafte Arbeit des Dr. Guareschi, dass er aus der durch die Operation verminderten Quantität den grössten Theil des Terebens abscheiden konnte, welcher Longuinine bei der vorgängigen Fraktionirung gänzlich entgangen war. Die durch die Arbeiten von Barbier und von Oppenheim so nahe gelegte Ueberführung von Cymol in Tereben scheint also durch Natriumamalgam nicht bewerkstelligt werden zu können.

In den beiden letzten Nummern der *Gazetta chimica* findet sich eine Mittheilung von A. Cossa (Turin) über Darstellung und Eigenschaften des Chlorpikrins. Erstere ist die von A. W. Hofmann angewandte. Cossa fand, dass reines Chlorpikrin ohne irgend welche Zersetzung constant bei 112°,8 (743^{mm}) siedet. Es löst sich in allen Verhältnissen in Benzin, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol und absolutem Alkohol, weniger in wasserhaltigem. Aether nimmt bei 11° $\frac{1}{10}$ seines Volums auf. Wurde Chloroform mit dem gleichen

Volum rauchender Salpetersäure und dem doppelten Volum Schwefelsäure sechs Stunden lang auf 100° erhitzt, so entsteht neben vielen gasförmigen Produkten auch eine geringe Menge Chlorpikrins.

Hr. C. Gianetti hat die Empfindlichkeit einiger Reaktionen zur Nachweisung von Jodkalium im Urin aufs Neue geprüft. Bei den Stärkemehlreaktionen ist ein sehr wichtiger Faktor, die Temperatur, nicht beachtet. Mit Bromwasser und Schwefelkohlenstoff gelingt ihm die Reaktion mit 0,000025 Gr. Jodkalium in 5 CC. Urin.

Hr. Dr. Nallino theilt Analysen von Cocusnüssen und von Bankulnüssen (*candle-nuts*, Früchte von *Aleurites triloba* Forst.) mit. In den Mandeln findet er:

	Cocus	Bankul
Wasser	5,80	5,25
Fett (durch CS^2 ausgezogen)	67,85	62,97
Cellulose und sonstige org. Subst.	24,80	28,99
Asche	1,55	2,79
	100,00	100,00

Der Presskuchen der Cocusmandeln aus einer Turiner Fabrik, welcher als Dünger Verwendung findet, enthielt noch 12,34 pCt. Fett.

Die letzten Hefte des *Nuovo Cimento* enthalten fast ausschliesslich physikalische Arbeiten.

Ihr Correspondent hat seine Untersuchungen über die geschwefelte Gallussäure (Sulfogallolsäure) und ihr aetherisches Anhydrid (Sulfotanninsäure) fortgesetzt. Die Acetylderivate zeigen Nichts besonders Bemerkenswerthes. Dasjenige der Sulfotanninsäure hat keine Gerbstoffreaktionen mehr. Letztere Säure bei 100° mit concentrirter Schwefelsäure behandelt gibt keine Substanz von den charakteristischen Eigenschaften der Rufigallussäure.

Von den mit Phosphoroxychlorid behandelten polyvalenten Säuren aus der Gruppe der Fettkörper hat nur Citronensäure, bei welcher übrigens die Einwirkung eine tiefer gehende ist, eine Substanz mit Gerbstoffreaktionen entstehen lassen, und ich kann jetzt zufügen, dass diese Substanz auch in ihrer procentischen Zusammensetzung der gewöhnlichen Gerbsäure ziemlich nahe steht. Versuche über die Einwirkung trockner Arsensäure (geschwefelte Ellagsäure) und schmelzenden Kalihydrats (Tetroxybenzol) auf Sulfogallolsäure sind eben im Gange.

200. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

3223. Graf Favières, Paris. „Zubereitung von Anstrichfarbe."
Datirt 29. November 1871.

Die Erfindung besteht in der Anwendung von Glycerin anstatt der üblichen Flüssigkeiten, wie Oel, Honig u. s. w.

3227. C. Galland, London. (Für C. Muratori, Turin.) „Künstliches Leder."
Datirt 29. November 1871.

Gewebe von Baumwolle, Leinen, Wolle werden in eine heisse Lösung von Leim und Alaun getaucht, in warmer Luft getrocknet, allein bevor dieselben ganz trocken geworden, mit fein gepulvertem Talk überpinselt. So erzeugtes Leder eignet sich für Schuhe, Sattelüberzüge, Maschinenriemen u. s. w.

3241. J. Hodges, London. „Reinigung von Paraffin."
Datirt 30. November 1871.

Das rohe Paraffin wird geschmolzen, in Kuchenform gegossen und langsam abkühlen gelassen. Diese Kuchen legt man dann auf irgend ein poröses Material, das gelinde erwärmt wird; die zwischen den Paraffinkrystallen zurückgehaltene Flüssigkeit u. s. w. fliesst nun weg und wird absorbirt.

3244. J. Leetch, London. „Reinigungsmittel."
Datirt 30. November 1871.

Es wird hier eine Mischung von Wasserglas, Zucker und Kalk für alle jene Zwecke, für welche gewöhnlich Seife gebraucht wird, vorgeschlagen.

3246. W. R. Lake, London. (Für L. La Brèche-Viger, Montreal, Kanada.) „Cementiren von Eisen."
Datirt 30. November 1871.

Man fertigt und vollendet den zu behandelnden Artikel aus Schmiedeeisen und taucht ihn dann in geschmolzenes, von Schwefel und Phosphor freies, kohlenstoffreiches Eisen.

3249. L. Fortoul, Paris. „Behandlung von Fettkörpern."
Datirt 1. December 1871.

Die Fettkörper werden durch den electrischen Strom in Olein, Glycerin, Stearin u. s. w. zerlegt. Bei etwa 80° C. Temperatur genügen zwei Stunden für die Operation. Man erhält mittelst dieses Verfahrens eine grössere Ausbeute als gewöhnlich, und die Produkte sind reiner und von höherem Siedepunkte.

3259. J. H. Johnson, London. (Für La Société Bañolas und Cie., Madrid.) „Feuerlöschmittel."
Datirt 1. December 1871.

Eine saure und eine alkalische Lösung in einem eigenthümlichen Spritzapparate, von einander getrennt gehalten, vereinigen sich, wenn die Pumpe ins Werk gesetzt wird. Die Säurelösung enthält Weinsteinsäure, Oxalsäure, Carbolsäure und Lackmus; die Alkalienflüssigkeit enthält Natronbicarbonat, Alaun und Lampenruss. Zweck des Alauns ist, die Salzlösung, so wie solche über den gegen das Feuer zu schützenden Gegenstand fliesst, zu verglasen.

3261. J. J. Knight, Penketh bei Warrington. „Fabrikation von Alkalien und Salze derselben."

Datirt 2. December 1871.

Natürlicher, phosphorsaurer Kalk (Triphosbpat) wird durch Behandlung mit Schwefelsäure in lösliches Phosphat übergeführt, dieses dann mit so viel des ursprünglichen Materials vermengt, dass zweibasisch-phosphorsaurer Kalk sich bildet, welchen man mit Kochsalz oder Chlorkalium mehrere Stunden bis auf Hellrothgluth erhitzt. Es wird bei diesem Processe Salzsäure frei und ein nahezu unlösliches Doppelsalz von phosphorsaurem Kalk und solchem Natron oder Kali bleibt zurück, aus welchem man durch Kochen mit dem löslichen Kalkphosphate die Phosphate der Alkalien oder durch Kochen mit Aetzkalk die Alkalien in kaustischem Zustande gewinnt. Das resultirende Kalktriphosphat wird mittelst Schwefelsäure wieder in Monophosphat verwandelt.

Nach einer andern Modification trocknet man das Gemenge von Mono- und Triphosphat bei etwa 500° *), wobei Pyrophosphat entsteht, das man dann mit Kochsalz unter Durchleiten von Sauerstoff auf Rothgluth erhitzt. Es wird hier Chlor frei gemacht und ein Doppelphosphat von Kalk und Natron zurückgelassen, welches wie oben weiter verarbeitet wird.

3263. W. Mann, London. „Reinigung von Leuchtgas."

Datirt 2. December 1871.

Zweck des Verfahrens ist, den im Leuchtgase in anderer Gestalt als Schwefelwasserstoff auftretenden Schwefel fortzuschaffen und dies wird, der Beschreibung gemäss, auf folgende Weise bewerkstelligt. Man leitet durch ein mit Kalkhydrat gefülltes Gefäss so lange Gas, bis das Hydrat in Schwefelcalcium verwandelt worden, worauf man das Gas durch ein mit Eisenoxyd gefülltes Gefäss leitet, hiernach wieder durch das erste Gefäss, und schliesslich wieder über Eisenoxyd.

3273. S. J. Sayne, Cardiff, Wales. „Ziegel."

Datirt 5. December 1871.

Kiessand mit plastischem Thone wird zu Ziegeln geformt und diese dann in eine Cementlösung getaucht. Mischungsverhältnisse der Materialien sind variabel.

3303. W. Riddell, London. „Papierbrei aus Pflanzenfasern."

Datirt 7. December 1871.

Das Rohmaterial wird in seine Fasern zerrissen, in Kalkmilch erweichen gelassen und dann in eigenthümlich construirten Trommeln mittelst gasförmigen Chlors oder einer wässerigen Lösung desselben gebleicht, worauf es zu weiterer Verarbeitung fertig ist.

3311. H. Lark[illegible], Theydon Gernon, Engl. „Reduction metallischer Chloride."

Datirt 7. December 1871.

Die Specification beschreibt die Reduction der Chloride von Mangan, Nickel, Zink, Kupfer, Zinn und Silber bei einem ähnlichen Processe wie dem in Pat. Spec. 1518/1871 **) angeführten.

3315. T. A. Warrington, London. (Für F. Louis, Paris). „Zündmaterial."

Datirt 8. December 1871.

Eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit Zündschwamm oder

*) Wahrscheinlich Fahrenheit.
**) Diese Berichte, V. 161.

dergleichen zusammengebracht giebt sogleich eine Flamme. Die Specification beschreibt kleine Büchsen als Behälter der Lösung für die Bequemlichkeit von Rauchern.

3327. H. G. Boston, York, Engl. „Zündmischung für Cigarren."

Datirt 9. December 1871.

Das Ende der Cigarre oder Cigarrette wird mit einer Composition belegt, die gegen eine chemisch präparirte Fläche gerieben, sich entzündet. Die Composition wird in zwei Schichten aufgetragen. Die erste besteht aus 22 Theilen Salpeter, 8 chlorsaurem Kali, 2 Gyps, 2 Kreide, 6 Holzsägemehl, 18 Holzkohle und 10 Gummi; das Ganze mit so viel Wasser angerührt, um einen Teig zu bilden, wird auf das Cigarrenende aufgestrichen, trocknen gelassen und dann mit einer aus 6 Theilen chlorsauren Kali, 2 Eisenoxyd, 2 bichromsauren Kali und 3 Leim bestehenden Composition überlegt. Die Frictionsfläche wird überzogen mit einem Gemenge von 10 amorphen Phosphor, 16 Schwefelantimon und 8 Leim.

3328. C. Touaillon, Paris. (Für P. V. Vigier, Paris.) „Verhütung von Kesselsteinbildung."

Datirt 9. December 1871.

Das Wasser in dem Kessel wird mit feinpulverisirtem Talk vermengt, — auf je 1 Liter Wasser etwa 3 bis 5 Gramme Talk genommen. Derselbe wird mit Wasser zu einer Art Milch angeschlämmt in den Kessel eingeführt. Dieses Verfahren wirkt dadurch, dass es das Zusammenbacken der Kalkablagerungen verhindert. Sein Vorzug vor andern ist, dass der Talk, als eine unlösliche Substanz die Kesselwände nicht angreift.

3338. H. J. Jupp, London. „Künstliches Pflastermaterial."

Datirt 11. December 1871.

Gemenge von trockenem, gepulvertem Thon mit Theer, welch letzterer mit Schwefel oder Salpetersäure und Manganoxyd behandelt worden ist, um die Gerüche der flüchtigen Oele des Theeres fortzuschaffen.

3340. W. A. Dale, Hull, Engl. „Firniss-Bereitung."

Datirt 11. December 1871.

Die zu den verschiedenen Firnissen gebrauchten Materialien, wie Harz, Gummi u. s. w. werden mittelst überhitzten Dampfes geschmolzen.

3348. G. Eveleigh, London. „Reinigung von Leuchtgas."

Datirt 11. December 1871.

Es bezieht sich dies auf die Entfernung des Ammoniaks aus dem Leuchtgase, und dies wird bewerkstelligt durch das Hindurchleiten des Gases über Eisen-, Kupfer- oder Zinkvitriolkrystalle, nachdem es vorher, wie üblich, über Eisenoxyd oder Kalk geleitet ist.

3357. G. Evans, Norwich. „Künstliches Pflastermaterial."

Datirt 28. December 1871.

Das Material ist zusammengesetzt aus 8 Theilen gepulverten Klinkers, 8½ Sand, 2 Kalk, 2 Holzschindeln und 3 Theer.

3366. W. R. Lake, London Für J. Smith, New-York. „Galvanische Batterien."

Datirt 12. December 1871.

Die Verbesserung besteht im Füllen der porösen Zelle, welche das Platin ent-

hält, mit Quecksilbersulfat, allein oder gemengt mit Mangansuperoxyd, und Einsetzen der Zelle in Wasser, worin auch das Zink eingesenkt ist.

3371. E. C. Vickers, London. „Künstliches Leder."

Datirt 13. December 1871.

Abfälle von Baumwollengespinnsten und dergleichen werden zu Brei zerstampft, der Brei wird in Streifen u. s. w. geformt, dann mit einer Mischung von Leinöl, Gummi, Baryt, Asphalt, Bienenwachs, Bleizucker und Eisenoxyd überstrichen und getrocknet. So zubereitet hat es das Ansehen von mattem, weichem Leder. Will man dem Materiale das Aussehen von Lackleder geben, so mischt man in die obige Composition noch etwas Copalgummi, Berlinerblau, Zinkvitriol und Salpetersäure.

3376. W. J. Gale und W. W. Boyden, Bristol. „Künstliches Leder."

Datirt 13. December 1871.

Lederabfälle werden zu Fasern zerzaust oder auch zu Pulver gemahlen, mit Schwefel- oder Salpetersäure erwärmt, darauf in alkalischem und schliesslich reinem Wasser gewaschen, mit Leim versetzt erhitzt und in die gewünschten Formen gerollt und getrocknet. Mittelst Zusatz von Theer kann man ein dem Kautschuk ähnliches Material erzeugen.

3377. P. Schützenberger und F. De Lalande, Paris. „Drucken mit Indigo."

Datirt 13. December 1871.

Die Farbenmischung ist weisser Indigo oder eine Metallverbindung von Indigo und ein Salz, in dessen Base weisser Indigo löslich ist, wie die Salze der Alkalien und alkalischen Erden, besonders jene von alkalischer oder schwach saurer Reaktion. Nach dem Drucken wird verdampft und oxydirt, nach vorgegangenem Ansäuern oder auch ohne solche Präparation.

Die Specification, deren Details übrigens noch nicht veröffentlicht sind, erwähnt ferner einer als „Hydrosulfit" bezeichneten Indigküpe.

3383. G. H. Ellis, London. „Künstliches Pflastermaterial."

Datirt 14. December 1871.

Mischung eines bituminösen Körpers mit Leim und etwas Kiessand. Auch wird vorgeschlagen Strassen u. s. w. mit zwei Schichten zu belegen, — die untere aus geringerem Materiale als die obere.

3387. A. Vasquez und J. E. Rosenberg, Santiago, Chili. „Fleischpräservirung."

Datirt 14. December 1871.

Es bezieht sich dies auf die Erhaltung irgend welcher Substanzen in rohem Zustande und besteht im Auffüllen der Fässer, Büchsen u. s. w., in denen das zu bewahrende Material verpackt ist, mit einer dünnen Lösung von essigsaurem Kalk, angesäuert mit etwas Essigsäure.

3396. C. W. Harrison, London. „Verbesserte Gasbrenner."

Datirt 14. December 1871.

Die Ausströmröhre ist nahe bei ihrer Mündung in zwei Theile getheilt Die inneren Flächen der zwei Abtheilungen sind platinisirt. Im ungetheilten Theile der Röhre ist ein mit platinisirter Kohle gefülltes Netz aus Platindrath eingefügt. Das oberste Ende der Ausflussröhre ist aus magnetischem Stahl gefertigt, um den Sauerstoff der Atmosphäre anzuziehen. Während des Brennens von Gas werden die zwei Abtheilungen mit positiver und negativer Electricität bezüglich geladen.

3398. J. Pender, London, und M. Rae, Uphall, Schottland. „Künstlicher Asphalt."

Datirt 15. December 1871.

Beschreibt die Darstellung mehrerer Arten Asphalte für verschiedene Zwecke ohne irgend wesentliche Neuerungen. Die in Verwendung kommenden Materialien sind natürlicher Cement, Kalkstein, mehrere vulkanische Gesteine, Schlacken, Eisenerze, bituminöse Schiefer und Schiefertheer. Letzterer ist ein Nebenprodukt in der Destillation von bituminösem Schiefer.

3409. W. S. Amies, Guernsey, „Künstlicher Dünger."

Datirt 16. December 1871.

Mischung von Eisenvitriol und Kohle, als Pulver oder flüssig in Anwendung gebracht.

3416. A. M. Clark, London. (Für X. Moussard, Paris.) „Reinigung von Leuchtgas."

Datirt 16. December 1871.

Das aus den Retorten kommende Gas durchströmt mit absorbirenden Substanzen gefüllte Röhren, welche von aussen durch fliessendes Wasser gekühlt werden. Die dichtern Bestandtheile des Gases fallen hierdurch zu Boden, von wo dieselben in erhitzte Kammern geführt werden, in denen sie sich dann weiter zersetzen.

3434. H. Reid, Herne Bay, Engl. „Künstliche Cemente."

Datirt 19. December 1871.

Thonerde und Kieselsäure enthaltende Schiefer, mit Soda, Eisenoxyd und Kalkstein gemengt, sollen eine gute Sorte von Cement geben.

3436. Dr. Wanklyn, London. „Behandlung von Cloakenwässern."

Datirt 19. December 1871.

Die Cloakenwässer enthalten in einem gewissen Stadium ihres Laufes allen Stickstoff in Gehalt von Ammoniak. Der Patentinhaber schlägt vor die Wässer zu verdampfen und das dabei sich verflüchtigende Ammoniak durch Schwefelsäure zu absorbiren.

3447. A. M. Clark, London. (Für R. Colacicchi, Paris.) „Leuchtgasfabrikation."

Datirt 20. December 1871.

Bezieht sich auf die Darstellung von Leuchtgas aus mineralischen und vegetabilischen Oelen und Fetten. Man führt diese in einem feinen Strahle in eine erhitzte Retorte, aus welcher die Dämpfe in eine zweite Retorte steigen, von hier in eine dritte, und so fort, bis das Gas rein genug erscheint für Leuchtzwecke.

3448. A. Morris, London. (Für Pellieux und Mazé-Launay, Kerhuon, Frankr.) „Darstellung von Jod und Brom."

Datirt 20. December 1871.

Die beiden Elemente werden aus Lösungen ihrer Salze durch salpetrige Säure freigemacht. Die reducirte Säure wird durch den Sauerstoff der Atmosphäre regenerirt.

3454. A. Hugentobler, London. (Für F. Sacc, Neuchatel.) „Präservirung thierischer Nahrungsmittel."

Datirt 20. December 1871.

Das zur Bewahrung von Fleisch, Fischen und dergl. angewendete Schutzmittel ist eine dünne Lösung von essigsaurem Natron.

3456. W. Anderson, Inverkeithing, Schottl. „Behandlung von Häuten."
Datirt 21. December 1871.

Das Neue in dieser Behandlungsart ist die Benutzung von Holzkohle anstatt Kalk zur Entfernung der Haare und Reinigung der Poren.

3459. J. Unwin, Sheffield. „Ueberziehen mit Nickel."
Datirt 21. December 1871.

Der zu überziehende Gegenstand wird, nach vorhergegangener Reinigung mittelst kaustischer Kalilösung, in aus 3 Theilen Salpetersäure, 1 Wasser und 1 Nickel mit etwas reinen Ammoniaksalzes bestehendes Amalgam *) getaucht.

3477. J. W. W. Shaw, Rochdale, Engl. (Für J. Watteau, Antwerpen.) „Behandlung von Häuten."
Datirt 22. December 1871.

Zur Enthaarung roher Häute wird eine Mischung von gelöschtem Kalk, Schwefelblumen und roher Soda verwendet. Das Ganze muss zwei bis drei Stunden unter Umrühren gekocht werden. Es wird Kalk auf die Häute gebracht.

3486. H. J. Fenner, Greenwich, und F. Versmann, London. „Darstellung von Anthracen."
Datirt 23. December 1871.

Die Specification erwähnt der Gewinnung von Anthracen aus Kohlentheer mittelst Anwendung hoher Hitzegrade, giebt aber für jetzt keine Details mehr an.

3493. J. Anderson, Newbuildings, Irl. „Reduction verschiedener Metalloxyde."
Datirt 27. December 1871.

Bezieht sich auf die Gewinnung von Eisen, Natrium, Kalium u. s. w. und ist weitere Entwickelung, doch ohne wesentlich Neues, früherer Patente, unter andern der Patente 2134/1871 und 2216/1871. **)

3500. C. Binks, London. „Gewinnung von Schmiedeeisen aus Rückständen der Anilinfabrikation."
Datirt 28. December 1871.

Die aus Eisenoxydoxydul und stickstoffhaltigen Substanzen bestehenden Rückstände werden mittelst eines von Schwefel freien Brennmateriales geschmolzen und das so erhaltene Roheisen, gemengt mit etwas von den stickstoffhaltigen Materialien befreitem Oxydoxydul, gepuddelt.

3503. W. E. Newton, London. (Für Prof. H. Wurtz, New-York.) „Reinigung von Leuchtgas."
Datirt 28. December 1871.

Das aus den Retorten kommende Gas strömt durch vertikale Röhren, die von aussen durch strömendes Wasser gekühlt werden. Die dichteren Bestandtheile des Gases fliessen hierdurch in die Retorten zurück, wo sie durch das erneuerte Erhitzen besser zerlegt werden.

*) Der in der Original-Specification gebrauchte Ausdruck.
**) Diese Berichte, V. 840 und 841.

3504. W. D. Ruck, Greenwich. „Darstellung von Leuchtgas."
Datirt 28. December 1871.

Erwärmte Luft wird durch flüssige Kohlenwasserstoffe, denen etwa 10 pCt. kaustisches Alkali zugesetzt worden, geleitet. Das Produkt ist ein hellleuchtendes, von schädlichen Stoffen freies Gas.

3515. General Scott, Ealing, Engl. „Behandlung von Cloakenwässern."
Datirt 29. December 1871.

Bezieht sich auf die Gewinnung des Ammoniaks aus den Wässern, veröffentlicht aber nichts Näheres über das Verfahren.

3518. B. Tanner, New Brighton, Engl. „Darstellung alkalischer Phosphate."
Datirt 30. December 1871.

Das Wesentliche in diesem Verfahren ist die Verwendung überhitzten Dampfes, oder einer Mischung eines solchen mit atmosphärischer Luft.

3529. C. C. Molchin, London. (Für C. Schneeweiss, Schwerin.) „Beleuchtungsflüssigkeit."
Datirt 30. December 1871.

Eine Mischung von Rapsöl, Petroleum, Kampfer und Kochsalz. Die Lampe ist eine gewöhnliche Moderateurlampe.

---

201. Specificationen von Patenten für Frankreich.

91624. Bennett. „Papier."
Datirt 6. Februar 1871.

Das Patent bezieht sich auf Verbesserungen bei der Bereitung von Most und Anwendung des dabei erhaltenen Rückstandes zur Bereitung von Papier. Nach Behandeln mit kaustischem Natron oder Kali kann derselbe direct angewendet werden.

91606. Lair. „Verarbeitung von Melasse."
Datirt 27. Februar 1871.

Die Melasse von einer Dichte von 40° B. wird mit Kalkmilch versetzt (25 pCt. Kalk enthaltend) und zwar in solcher Menge, dass auf 100 Theile Zucker 35 Theile Kalk kommen. Der erhaltene zuckersaure Kalk wird durch Kohlensäure zersetzt.

91487. Smith und Grandville. „Fabrikation von Papierbrei aus Holz."
Datirt 4. März 1871.

Die Patentinhaber behandeln das Holz direct mit Chlor oder Chlorkalk und darauf mit kaustischem Kali oder Natron.

91644. Manoury. „Reinigung des zuckersauren Kalks."
Datirt 31. März 1871.

Der zuckersaure Kalk ist meistens, wenn er aus Melasse gefällt ist, sehr unrein und enthält unkrystallisirbare Stoffe. Nach dem Patent wird er mit Hülfe

mechanischer Vorrichtungen fein zertheilt und darauf gepresst. Er wird dann wie gewöhnlich durch Kohlensäure zersetzt.

91693. Carvès. „Feuerfeste Steine."

Datirt 18. April 1871.

Der Erfinder ersetzt den plastischen Thon, welcher die Kieselsäure und feuer festen Materialien zusammenhält, durch künstlich dargestellte plastische Gemenge. Er macht eine Reihe Angaben über die anzuwendenden Quantitäten Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia und schmelzbare Substanzen oder Alkalien.

Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass es ermöglicht, auf leichte Weise die Eigenschaften der Steine dem Zwecke derselben anzupassen.

91749. Punshon. „Verbesserungen in der Bereitung der Schiessbaumwolle."

Datirt 26. April 1871.

Man behandelt die Schiessbaumwolle mit einer kochenden Lösung von Zucker und trocknet sie sodann zwischen 65° und 122°; die Concentration der Lösung hängt von den zu erzielenden Resultaten ab.

Die so behandelte Schiessbaumwolle ist härter und kann leicht von constanten Eigenschaften erhalten werden. Man schneidet sie mit Maschinen; sie kann fein geschnitten dem gewöhnlichen Pulver beigemengt werden.

91802. Hiley. „Bereitung von Krappextract."

Datirt 19. Mai 1871.

Die Krappwurzel wird gepulvert und während 4—10 Stunden mit concentrirtem Ammoniak behandelt.

91859. Chevalott. „Zersetzung der Pyrite."

Datirt 22. Mai 1871.

Der Pyri. wird in Cylindern erhitzt und durch die Masse ein Gemenge von Luft und Wasserdampf geleitet. Es entwickelt sich schweflige Säure und der Rückstand (Eisenoxyd) kann direct in der Industrie angewendet werden.

91850. Tessié du Motay. „Wiedergewinnung von Kali, Natron etc."

Datirt 23. Mai 1871.

Das Patent und seine Zusätze beziehen sich auf die Wiedergewinnung des Kalis, Natrons und der organischen Stoffe aus der Seife, welche zum Reinigen, Entfetten etc. der Fasern, der Wolle und Seide gedient haben.

Die Seifenrückstände werden mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Magnesia versetzt und Kohlensäure hindurchgeleitet; unter diesen Umständen schlagen die doppelkohlensauren Salze organische Stoffe und sonstige Unreinigkeiten nieder. Man dampft die Flüssigkeit ein oder man versetzt sie mit Barythydrat, welches die letzten Reste fremder Stoffe fällt und man hat alsdann eine Lösung von kaustischen Alkalien.

In einem bestimmten Momente des Prozesses bedient sich der Erfinder einer Säure, um die Abscheidung der harzartigen Stoffe zu beschleunigen und in gewissen Fällen setzt er Schwefelnatrium, -Calcium oder -Baryum und Kalk oder Eisenoxyd hinzu und leitet sodann Kohlensäure ein. Die ausgefällten Schwefelmetalle reissen die humusartigen Substanzen mit nieder.

91834. Hargreaves et Robinson. „Bereitung der Sulfate des Kaliums und Natriums."

Datirt 27. Mai 1871.

Man lässt ein Gemenge von Luft, Wasserdampf und schwefliger Säure über

zur Rothgluth erhitzte Stücke von Chlorkalium oder Natrium streichen und condensirt die entweichende Salzsäure. Der Apparat besteht aus einer Reihe von 4 communicirenden Oefen, von denen der letzte die frischen Beschickungen erhält. Das Salz durchschreitet alle 4 Oefen in einer den Gasen entgegengesetzten Richtung und wird aus dem ersten abgezogen. Diese Oefen können durch erhitzte Säulen ersetzt werden.

91941. Pasteur. „Bierbereitung."

Datirt 28. Juni 1871.

Der Hauptpunkt dieses Verfahrens liegt darin, dass die Gährung bei Abschluss aller fremdartigen Fermente (Milchsäure- Buttersäure-Ferment etc.) stattfindet und daher eine höhere Temperatur bei derselben angewendet werden kann. Die Dünnmaische wird in geschlossene hölzerne Bottiche gebracht und in einem Strome von Kohlensäure oder vorher durch Erhitzen von allen fermentartigen Körpern befreiter Luft erkalten gelassen und mit Hefe versetzt.

Die Anwendung des Eises und die Gährung bei niedriger Temperatur werden daher vermieden, die Verluste durch Verdampfen und verschiedene Operationen werden beseitigt, denn das Verfahren ist bedeutend einfacher und rascher; endlich ist die Ausbeute grösser. Die neue Braumethode kann zur Fabrikation der schwachen, starken, weissen oder braunen Biere angewendet werden.

92134. Loew. „Apparat zur Ozonbereitung."

Datirt 4. Juli 1871.

Die Erfindung beruht auf der Thatsache, dass durch Einblasen kalter Luft in eine Flamme Ozon erzeugt wird. Der Apparat besteht aus einer Reihe Bunsenscher Brenner und ebensoviel horizontaler Röhren, welche in einer gewissen Höhe über dem Brenner kalte Luft in die Flammen einblasen Diesen Röhren gegenüber befinden sich Trichter zum Auffangen des erzeugten Ozons. Letzteres ist mit etwas Acetylen und salpetriger Säure verunreinigt.

92135. Martin. "Fabrikation von Natron und Kalihydrat."

Datirt 5. Juli 1871.

Nach dem Patente soll man Kalk und Magnesiahydrat auf Chlorkalium oder Natrium einwirken lassen und dann das Gemenge durch Wärme zersetzen. In einem Zusatze wird die gleichzeitige Anwendung von Thonerde oder Kieselsäure vorgeschlagen.

92209. Lamy, Sohn. „Rothbraune Naphtylaminfarbe."

Datirt 1. Juli 1871.

Man stellt ein Gemenge von chlorsaurem Kalium, Kupfer oder Eisensalz, Naphtylamin, Kieselfluorwasserstoffsäure mit einem passenden Verdickungsmittel dar, man druckt dieses Gemenge auf den Stoff und lässt letzteren einige Zeit in den Oxydationskammern verweilen. Darauf wird er in ein, mit saurem chromsaurem Kalium und einer Säure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Kieselfluorwasserstoff) bereitetes Bad gebracht und zuletzt die Farbe mit Ammoniak und Chlorwasser vollständig entwickelt.

Das Färben der Garne wird mit denselben Agentien ausgeführt.

92214. F. Tanner. „Verbesserungen bei der Bereitung von Superphosphaten."

Datirt 13. Juli 1871.

Man bestimmt den Kalkgehalt des phosphorsauren Kalks und setzt die berechnete Menge Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Oxalsäure hinzu, um denselben in Superphosphat überzuführen.

92312. **Tessié du Motay.** „Darstellung von Kali oder Natron aus den entsprechenden Sulphaten."

Datirt 26. Juli 1871.

In einem Apparate, der einem Druck von 2 — 20° Atmosphären widerstehen kann, und welchen man entweder mittelst einer Kältemischung oder eines Carré'schen Apparates auf 0 bis — 20° abkühlen kann, lässt man während 12 Stunden kaustischen Kalk auf schwefelsaures Kalium oder Natrium bei Gegenwart von Wasser einwirken. Man verwandelt auf diese Weise 75 — 80 pCt. der Sulfate in kaustische Alkalien und reinigt letztere, entweder durch Auskrystallisirenlassen der unzersetzten Salze, oder indem man Baryt hinzusetzt.

92313. **Tessié du Motay.** „Bereitung von Chlor und unterchlorigsauren Salzen."

Datirt 26. Juli 1871.

Dem Uebelstande, dass das aus erhitztem Chlormangan unter Mitwirkung von Luft und Wasserdampf erzeugte Chlor mit einer grossen Menge inerten Gases gemengt ist, beugt der Erfinder in folgender Weise vor: 1) Man leitet Salzsäure über ein erhitztes Gemenge von Kalk und Mangansuperoxyd und erhält so reines Chlor. 2) Sobald das Gemenge erschöpft ist, wird zur Rothgluth erhitzt und nun Luft oder Sauerstoff darüber geleitet. Das mit vielem Sauerstoff gemengte Chlor wird von einem Gemenge von Chlormangan, Kalk und Wasser absorbirt und erzeugt daselbst Mangansuperoxyd und unterchlorigsauren Kalk. Zersetzt man letzteren mit Salzsäure, so erhält man eine zweite Quantität reinen Chlors. Endlich regenerirt man die mit Kalk verbundene Salzsäure, indem man das Chlorcalcium mit kohlensaurer Magnesia behandelt und das erhaltene Chlormagnesium durch Wärme zersetzt. Die Magnesia kann überhaupt den Kalk bei dem ganzen Processe ersetzen.

92322. **Blanchard, Bang et Provost.** „Verfahren zur Bereitung von Ammoniak."

Datirt 1. August 1871.

Die Ammoniaksalze enthaltenden Flüssigkeiten werden mit Kalk gemengt und das Ammoniak mittelst eines heftigen, fein vertheilten Luftstromes ausgetrieben. Dasselbe wird durch Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder phosphorsaure Magnesia absorbirt.

92345. **Tessié du Motay.** „Darstellung der freien Basen aus Schwefel-Kalium, Natrium oder Baryum."

Datirt 28. Juli 1871.

Man behandelt das Schwefelmetall mit Bleioxyd. Das gebildete Schwefelblei mit Salzsäure zersetzt entwickelt Schwefelwasserstoff und giebt Chlorblei, welches seinerseits durch Kalk oder Magnesia in Bleioxyd übergeführt wird.

Der Schwefelwasserstoff wird verbrannt und die schweflige Säure verwerthet. Das Chlormagnesium wird im Wasserdampfstrome geglüht und regenirt so Salzsäure.

Ein anderes Verfahren beruht auf Zersetzung der Schwefelmetalle durch Kochen derselben mit Wasser und Kieselfluorkalium, Natrium oder Baryum. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und Kieselsäure fällt nieder, während die Alkalien als Fluorverbindungen in Lösung bleiben. Letztere zersetzt man durch Kalk oder kohlensauren Kalk und erhält freies Alkali oder kohlensaures Salz oder man behandelt die Fluorverbindungen mit kohlensaurem Baryt und leitet Kohlensäure ein. Es entstehen so kohlensaures Alkali und Fluorbaryum, welches man seinerseits mittelst Kalk in kaustischen Baryt umwandelt.

In einem Zusatze zu seinem Patente ersetzt der Erfinder das Bleioxyd durch Zinkoxyd, weil das Schwefelzink leichter durch Salzsäure zersetzbar ist und sich durch Rösten oder durch Einwirkung von salpetriger Säure leicht in schwefelsaures

Zink überführen läfst. Letzteres Salz setzt sich mit Kochsalz zu Chlorzink und schwefelsaurem Natron um und das Chlorzink regenirt mit Kalk oder Magnesia Zinkoxyd.

92346. Tessié du Motay. „Bereitung von Ammoniak."

Datirt 28. Juli 1871.

Erhitzt man die Stickstoffverbindungen des Titans in einem Strom von Wasserstoff, so bildet sich Ammoniak und eine niedere Stickstoffverbindung, welche beim Erhitzen im Stickstoffgase wieder Stickstoff aufnimmt und von Neuem Ammoniak geben kann. Hat man nun zwei Systeme, so kann man durch abwechselndes Einleiten von Wasserstoff und Stickstoff einen continuirlichen Strom Ammoniak erzielen.

92382. Walker. „Verbesserungen des Reinigungsapparates für Leuchtgas."

Datirt 4. August 1871.

Der Erfinder beschreibt eine Disposition des Apparates, welche eine sehr feine Vertheilung des Wassers, das die Coaks durchrinnt, herbeiführt, welche den Widerstand, den der Apparat dem Durchgange des Gases entgegensetzt, vermindert und das Verstopfen desselben hindert.

92397. Chaudet. „Anwendung der Laugen, welche beim Waschen von Färbeholz mit Alkalien erhalten werden."

Datirt 28. August 1871.

Die ausgezogenen Färbehölzer werden zur Entfernung harziger und gerbsäureähnlicher Substanzen mit einer alkalischen Lauge behandelt und die ungelöst bleibende Cellulose zur Papierfabrikation verwendet. Der Erfinder verwerthet nun die dabei erzielten alkalischen Flüssigkeiten (die er *savonules tanniques* nennt), indem er sie an der Stelle von Gerbsäure in verschiedenen Industrien anwendet.

92422. Clémandot. „Bereitung von Krystallglas."

Datirt 9. August 1871.

Man ersetzt das gewöhnlich angewandte Bleioxyd oder die Mennige durch kohlensaures Bleioxyd oder irgend ein anderes Bleisalz; die Salze mit organischer Säure müssen absolut ausgeschlossen bleiben und das nach der holländischen Methode bereitete Bleiweifs kann daher nicht angewendet werden. Das dadurch erhaltene Krystallglas ist durchsichtiger, von höherem Glanz und Brechungsvermögen.

92432. Lagrange. „Reinigung von Wasser."

Datirt 9. August 1871

Die Wasser zum Kesselspeisen, welche Gyps oder kohlensauren Kalk enthalten, werden durch die nöthige Menge phosphorsauren Ammoniaks gefällt. Der sich absetzende phosphorsaure Kalk wird in der Agricultur verwerthet.

92468. Grisart. „Farbendruck für gewebte Stoffe."

Datirt 16. August 1871.

Der Erfinder ersetzt zum Bedrucken von dünnen Stoffen (Wolle, Baumwolle, Leinen, Seide) die gewöhnlich angewendeten Metallplatten durch Lithographiesteine. Bei dickeren Stoffen mufs das alte Verfahren beibehalten werden, denn die Lithographiesteine können dem bedeutenden Drucke nicht widerstehen.

92505. Pasteur. „Bierbereitung."

Datirt 21. August 1871.

Das Patent ist ein Zusatz zu dem No. 91941.

Die gekochte Dünnmaische wird kochend in passende hölzerne oder metallene Gefässe geleitet, daselbst in einem Strome von Kohlensäure oder durch Erhitzen von Fermenten befreiter Luft erkalten gelassen und sodann mit Hefe versetzt. Das Bier nach seiner ersten Gährung wird in Fässer abgezogen und vollendet daselbst seine Gährung und Klärung.

Bei diesem Verfahren kann die Maische sehr weit transportirt werden und das fertige Bier besitzt einen ausgezeichneten Geschmack und hält sich länger.

92515. Allart. „Färben von Wolle oder anderen Stoffen."

Datirt 22. August 1871.

Das Patent beschreibt einen einfachen Apparat, welcher erlaubt, Bänder mit abwechselnden Farben zu färben.

92525. Guichard und Thirault. „Steifmittel für Stoffe."

Datirt 31. August 1871.

An der Stelle des Zuckers, welcher meistens zum Steifmachen der Stoffe angewandt wird, benutzen die Erfinder ein Gemenge, bestehend aus einem neutralen farblosen Salze und einem Bindemittel. Sie schlagen folgende Mischung vor:

Krystallisirtes Glaubersalz	2	Theile.
Glucose	1	-
Wasser	4	-

92543. Sarthon. „Bereitung von Terpentinöl."

Datirt 25. August 1871.

Vor der Destillation wird das rohe Terpentinharz einem Schmelzprocesse unterworfen und dadurch das Absetzen aller festen, fremden Bestandtheile erreicht. Sodann wird es im überhitzten Wasserdampf destillirt.

Der feste Rückstand (Colophonium, Harz) wird bei dieser Behandlung sogleich sehr rein erhalten.

Nächste Sitzung: Montag, 14. October.

Berichtigungen:

In No. 13.

Im Protocoll lies: Czarnomsky statt: Czarnowsky.
Seite 608, Z. 18 v. u. lies: Valeriansäure statt: Capronsäure.
- 630, - 11. v. u. lies: Methyl statt: Aethyl.

Sitzung vom 14. October 1872.

Präsident: Hr. C. A. Martius.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

G. Andreoni,
B. Niederstadt, Dr. phil., } Berlin;
A. Schukoffsky,

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

R. Apjohn, Dublin,
J. Cochrane, Glasgow.
F. Krafft, stud. phil., Bonn.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1) Bericht des Central-Comité's der deutschen Vereine zur Pflege im Felde verwundeter und erkrankter Krieger über die Thätigkeit während des Krieges 1870/71 (Geschenk des Central-Comité's).
2) *Αναλυτικοὶ πίνακες ἤτοι μέθοδος τῆς ποιοτικῆς χημικῆς ἀναλύσεως διὰ τῆς ὑγρας ὁδοῦ ὑπὸ Α. Χριστομάνου.* (Geschenk des Verfassers).
3) Die Erfolge der chemischen Synthese bis auf die Gegenwart von Prof. Aug. Vierthaler (Geschenk des Verf.).
4) *The chemistry of the hydrocarbons by* C. Schorlemmer, F. R. S. (Geschenk des Verf.).

Mittheilungen.

202. C. Liebermann: Ueber Cörulignon, ein Nebenprodukt bei der Holzessigfabrikation.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. August vom Verfasser.)

Mit dem Namen Cörulignon bezeichne ich, um an ihre Farbe und Abstammung zu erinnern, eine blaue Substanz, welche sich bei der fabrikmässigen Reinigung der rohen Holzessigsäure bildet und zuerst in der Holzessigfabrik des Hrn. Th. Lettenmayer in Königsbronn beobachtet worden ist. Eine Probe derselben erhielt ich durch die Güte der HH. Geh. Rath v. Fehling und Prof. V. Meyer, welche beobachtet hatten, dass sich diese Verbindung in concentrirter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe gerade wie das früher von mir beschriebene Chrysochinon löst. Später hat mir auf meine Bitte Herr Lettenmayer selbst mit der freundlichsten Bereitwilligkeit eine grössere Menge der Substanz zur Untersuchung zukommen lassen.

Bei der Fabrikation des Holzessigs wird der behufs Gewinnung von Methylalkohol dargestellte rohe holzessigsaure Kalk zunächst zur Trockene gebracht, dann in Destillirgefässen mit der zur Zerlegung nöthigen Menge Salzsäure versetzt und die freigemachte Essigsäure abdestillirt. Wenn Letztere mit kleinen Mengen einer Auflösung von saurem chromsaurem Kali in der Kälte stehen gelassen wird, so zeigen sich bald an ihrer Oberfläche blaue Häute, die allmälig zu Boden sinken und einen violetten Absatz bilden.

Es ist dies das rohe Cörulignon, welches durch Schlämmen weiter gereinigt werden kann. Unter dem Mikroskop erweist es sich als in kleinen Nadeln krystallisirt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe auf, aber es gelingt nicht, es aus dieser Lösung unverändert wieder abzuscheiden. Mit Kali erwärmt zeigt es bemerkenswerthe Reactionen. Zuerst giebt es damit eine grüne Lösung, die sehr schnell in Gelb übergeht; concentrirt man bis zum Schmelzen des Kalis, so löst sich in einem bestimmten Moment die braune Schmelze mit sehr intensiv violetter, aber unbeständiger Farbe in Wasser, den kalischen Lösungen des Blauholzes ähnlich. Aber auch bei diesen Reactionen ist das Cörulignon in andere, sehr schwer fassbare Verbindungen verwandelt. Der weitere Umstand, dass das Cörulignon in allen üblichen Lösungsmitteln völlig unlöslich ist, und dass es beim Erhitzen unzersetzt weder sublimirt, noch destillirt, schien die Reindarstellung dieser Substanz, die sich nach dem Schlämmen noch stark aschehaltig erwies, anfangs verhindern zu wollen.

Doch nimmt Phenol in der Kälte die Verbindung mit rother Farbe auf, die filtrirte Lösung giebt mit Alkohol oder Aether einen

dunkelstahlblauen Niederschlag hübscher feiner Nadeln, welche nach dem Auswaschen vollkommen reines Cörulignon sind.

Das Cörulignon besitzt eine mit den Formeln $C_{15}H_{14}O_6$ oder $C_{30}H_{30}|O_{12}$ stimmende Zusammensetzung. Es ist eine sehr beständige, wie erwähnt fast ganz unlösliche Verbindung. Es ist kein Farbstoff, färbt weder direct noch mit Beitzen an. Mit Essigsäureanhydrid giebt sie ein farbloses krystallinisches Produkt, durch starke Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 160° entsteht der bei der Kalireaction erwähnte Farbstoff, der sich in Aether fast farblos löst, unter der Luftpumpe amorph eintrocknet und alkalische Flüssigkeiten mit prachtvollem, unbeständigem Blau färbt.

Da das Cörulignon unlöslich in Essig und nichtflüchtig ist, so kann es in der undestillirten Essigsäure unmöglich als solches enthalten sein, sondern muss während des nach der Destillation angewendeten Verfahrens aus irgend einer andern Substanz entstehen, wobei der Zusatz von saurem chromsaurem Kali besonders in die Augen fällt. In der That beruht die Reinigung mit diesem Mittel darauf, dass jeder rohe Holzessig auf Zusatz desselben einen reichlichen braunen Niederschlag abscheidet. Es ist mir gelungen, in diesem Niederschlag für eine Anzahl von mir untersuchter roher Holzessige die stete Anwesenheit von Cörulignon nachzuweisen. Man braucht nur 30—40 C. C. des Essigs mit ¼ Volum gesättigter chromsaurer Kalilösung in der Kälte zu versetzen, den ausgewaschenen Niederschlag nach einander mit Alkohol und Eisessig auszukochen, zu trocknen und wie oben mit Phenol zu behandeln, um dieses sich röthen zu sehen, und im Filtrat mit Alkohol nach einiger Zeit den blauen Niederschlag zu erhalten.

Dieser Versuch zeigt, dass das Cörulignon von den Holzessigfabrikanten bisher deshalb übersehen worden ist, weil es sich bei etwas von dem Lettenmayer'schen abweichendem Verfahren zugleich mit einer Anzahl anderer es verdeckender und übrigens zur Untersuchung wenig einladender Verbindungen abscheidet; er zeigt aber auch, dass die Menge der im Holzessig vorhandenen, Cörulignon erzeugenden Verbindung durchaus nicht gering ist. Ob alle Holzsorten gleichmässig diese Verbindung liefern, habe ich bisher durch Versuche noch nicht entschieden. Der in Königsbronn producirte Holzessig wird sowohl aus Buchen- als aus Birkenholz dargestellt, und bei beiden wurde die Bildung von Cörulignon gleichmässig beobachtet; die von mir untersuchten Holzessige rührten theils von Buchenholz her, theils liess sich ihr Ursprung nicht feststellen.

Da das Cörulignon aschefrei dargestellt war, also kein Farblack sein konnte, so lag die Vermuthung nahe, dass dasselbe durch die oxydirende Wirkung des chromsauren Kalis auf einen im Essig

vorhandenen Körper entstanden sei. Ich versuchte daher, durch Reduction des Cörulignons zu diesem zurückzugelangen.

Mit Zinn und Salzsäure gekocht, geht das Cörulignon bald farblos in Lösung. Wird diese mit Eisenchlorid versetzt, so färbt sie sich momentan dunkel braunroth, ähnlich wie eine mit demselben Reagens versetzte Rhodankaliumlösung, gleich darauf fällt Cörulignon in schönen violetten seideglänzenden Krystallen aus.

Die bei der Reduction entstandene Verbindung, welche ich Hydrocörulignon nenne, lässt sich auf diese Weise schwer rein gewinnen. Sie wird auch in einer etwas complexen Reaction bei der ersten Einwirkung von Kali auf Cörulignon erhalten. Erwärmt man dies mit wenig Wasser und etwas Stangenkali, so erstarrt bald die Masse zu einem gelben Brei eines Kalisalzes, der mit Salzsäure zersetzt und ausgewaschen wird. Die harzige Masse löst sich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus leicht in farblosen Krystallen von messbarer Grösse.

Am raschesten aber findet die Reduction mit gelbem Schwefelammoninm statt. Sie ist momentan und von Wärmeentwicklung begleitet. Die Masse wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgewaschen und wiederholt aus Alkohol krystallisirt.

Ebenso giebt wässrige schweflige Säure bei 170° Hydrocörulignon in schönen Krystallen; die Reduction mit Natriumamalgam giebt ein weniger gutes Resultat.

Das Hydrocörulignon ist in Alkohol und Essigsäure, wenig in Wasser löslich. Es schmilzt bei 190° und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt. Das Destillat erstarrt zu langen farblosen Krystallen. Es ist mit Essigsäuredämpfen, obwohl nur in geringer Menge flüchtig. Mit jedem Oxydationsmittel, chromsaurer Kalilösung, Eisenchlorid, Chlor- und Bromwasser, Salpetersäure, Kupfer- und Silbersalzen, verwandelt es sich in Cörulignon. Mit Eisenchlorid lässt es sich titriren; so lange noch Hydrocörulignon in Lösung ist, giebt gelbes Blutlaugensalz keine Reaction von Berlinerblau. Seine Zusammensetzung ist $C_{15} H_{16} O_6$. Mit Essigsäureanhydrid und Chlorbenzoyl erhält man den entsprechenden des Cörulignons ähnliche Verbindungen; beim Glühen mit Zinkstaub reichliche Mengen eines Kohlenwasserstoffs. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit orange Farbe, die beim Erwärmen in Fuchsinroth übergeht. Es gelang nicht, das Hydrocörulignon nach Art des Indigweiss in der Küpe zum Färben zu benutzen.

Es unterliegt nach dem Vorerwähnten keinem Zweifel, dass das Hydrocörulignon als das unmittelbar Erzeugende des Cörulignons im Holzessig zu betrachten ist. Beim fabrikmässigen Abdestilliren des Holzessigs nach der Zersetzung des essigsauren Kalks mit Salzsäure geht aber jedenfalls nur ein kleiner Theil des vorhandenen Hydrocörulig-

nons mit über, während die grösste Menge im Destillirgefäss zurückbleibt. Denn wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe, destillirt aus einer Lösung von Hydrocörulignon in Essigsäure dasselbe in grösserer Menge erst dann über, wenn ein Theil der Retortenwandungen überhitzt ist; aber in Folge der Unlöslichkeit des Oxydationsprodukts sammeln sich dennoch in der Fabrikation so bedeutende Mengen Cörulignons an, dass es unbedingt centnerweise gewonnen werden kann.

Die Analysen, sowie das Verhalten des Cörulignons und Hydrocörulignons zeigen, dass Letzteres eine zu den höheren Phenolen gehörende Verbindung $C_{15}H_{16}O_6$ ist, deren „grünes Hydrochinon" $C_{30}H_{30}O_{12}$ oder Chinon $C_{15}H_{14}O_6$ das Cörulignon ist. Zwischen beiden letzteren Formeln kann die Analyse kaum mehr entscheiden. Ich gebe aber auch diese Formeln nur als empirische, der procentischen Zusammensetzung entsprechende. Bei der Formulirung ist hier um so mehr Vorsicht geboten, als das Cörulignon beim Stehen mit concentrirter Schwefelsäure unter schwacher Selbsterwärmung in eine Verbindung übergeht, die aus Alkohol in schönen braunrothen, äusserlich dem Isatin ähnlichen Krystallen erhalten wird, welche dieselbe Zusammensetzung wie Cörulignon zeigen, und bei denen dennoch eine glatte Reduction zu Hydrocörulignon nicht gelingt. Dagegen berechtigen die zahlreichen Derivate dieser reactionsfähigen Verbindungen zu der Hoffnung, dass es bald glücken dürfte, den rationellen Formeln und der Natur dieser interessanten Körpergruppe näher zu treten.

Es scheint mir übrigens schon jetzt unzweifelhaft, dass man es hier mit einem weniger entfernten Zersetzungsprodukt der Holzfaser oder der inkrustirenden Substanz als in den bisher bekannten Destillationsprodukten des Holzes zu thun hat.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

---

203. M. Nencki und E. Ziegler: Die Oxydation des Campher-cymols im Thierkörper.

(Vorgetragen von Hrn. Liebermann.)

In einer in Reichert's und du Bois-Reymond's Archiv*) bereits vor 2 Jahren gedruckten Arbeit, hat der Eine von uns das bemerkenswerthe Verhalten der aromatischen Verbindungen im Thierleibe hervorgehoben. Man konnte nämlich auf Grund der bis dahin

*) M. v. Nencki: Die Oxydation der aromatischen Verbindungen im Thierkörper. Archiv vom Jahre 1870, S. 899.

vorhandenen Versuche die Thatsache konstatiren, dass in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Säuren nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette in Carboxyl oxydirt wird, während der Benzolkern im Organismus der Oxydation vollständig zu entgehen scheint. Wir wollen in Folgendem einen von uns ausgeführten Versuch mittheilen, der wenigstens in diesem Punkte mit den bisherigen Beobachtungen in vollem Einklange steht. —

Von den aromatischen Kohlenwasserstoffen, die kohlenstoffhaltige Seitenketten enthalten, sind bis jetzt nur 2 einem exacten Versuche unterworfen worden: 1) das Toluol, welches im Organismus zu Benzoësäure und 2) das Xylol, welches zu Toluylsäure oxydirt wird. Um diese Thatsachen zu vervollständigen und die etwa vorhandene Gesetzmässigkeit zu constatiren, haben wir mit dem Camphercymol Fütterungsversuche sowohl am Menschen als wie auch an Hunden angestellt. — Das käuflich von Hrn. Marquardt in Bonn unter dem Namen Cymol *e Camphore*, Siedp. 174° aufgeführte Präparat wurde nach dem von Linnemann empfohlenen Verfahren der fractionirten Destillation unterworfen — der grösste Theil des Kohlenwasserstoffes ging dann zwischen 165—170° über. — Er bestand demnach aus einem Gemenge von Pseudocumol und Cymol. — Nach Fittig siedet das reine Pseudocumol bei 166°. Es gelang uns nur einen kleinen Theil des Präparates (etwa den fünften) von constantem Siedepunkte 173° bei 720^{mm} Barometerstand zu isoliren, dessen Analyse gut mit der Formel des Cymols übereinstimmte.

So gaben 0,0928 der Substanz 0,3042 CO_2 und 0,0884 H_2O

	Versuch.		Theorie.	
C	89,40 pCt.		C_{10}	89,55 pCt.
H	10,58 -		H_{14}	10,45 -

Bei der Oxydation unseres Cymols mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erhielten wir hauptsächlich Terephtalsäure, daneben aber auch in kleinen Quantitäten Toluylsäure; eine Beobachtung, die bereits von Kekulé und Dittmar*) gemacht wurde. —

Die Fütterungsversuche wurden zuerst an Hunden, später am Menschen und zwar mit gleichem Resultate angestellt. Dosen von 3 Grm. *pro die* konnten ohne Nachtheil vertragen werden. Der nach Aufnahme von Cymol gelassene Harn wurde mit kleinen zur vollständigen Fällung ungenügenden Quantitäten basischen Bleiacetats versetzt, wodurch mit den Phosphaten auch ein grosser Theil des Pigmentes sich entfernen liess. Der abfiltrirte und zum Syrup eingedampfte Harn wurde mit Alkohol gefällt, das Filtrat verdunstet mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Der abdestillirte

*) Ann. Chem. Pharm. Bd. 162, S. 340.

Aether hinterlässt ein braunes Oel von eigenthümlich widrigem Geruche und saurer Reaction, das in diesem Zustande erst nach wochenlangem Stehen krystallinisch erstarrt. Die Reinigung der Säure geschieht am besten durch Auskochen des Oeles mit Bariumcarbonat unter Zusatz von Thierkohle und Versetzen des Filtrates mit Salzsäure, wodurch ein Filz von Krystallen, die aus feinen rhombischen Säulen bestehen, gefällt wird. — Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin die Säure reichlich löslich ist, kann sie alsbald völlig rein in kleinen weissen Nadeln erhalten werden.

Die Analysen der freien Säure und des Silbersalzes ergaben Zahlen, welche mit der Formel $C_{10} H_{12} O_2$ gut übereinstimmen. —

0,1818 der im Vacuo getrockneten Substanz gaben 0,5006 CO_2 und 0,1264 H_2O

	Versuch.		Theorie.	
C	73,07 pCt.		C_{10}	73,17 pCt.
H	7,51 -		H_{12}	7,31 -
			O_2	19,51 -

0,105 des bei 130° getrockneten Silbersalzes enthielten 0,0416 Grm. Ag oder 39,62 pCt. Die Formel $C_{10} H_{11} Ag O_2$ verlangt 39,85 pCt. Ag.

Die Säure ist leicht flüchtig und unzersetzt sublimirbar. Sie schmilzt bei 115° und erstarrt bei 109° wieder. In Alkohol, Aether und Eisessig ist sie leicht löslich und wird durch Zusatz von Wasser aus letzterem Lösungsmittel gefällt, sie ist sehr wenig in kaltem und viel leichter in heissem Wasser löslich. In nicht ganz reinem Zustande schmilzt sie auf dem Wasser zu Oeltropfen, bevor sie sich darin auflöst. Beim trocknen Erhitzen ihrer Salze entweicht ein Kohlenwasserstoff von eigenthümlichem, dem Kümmelöl ähnlichem Geruch. — Im Organismus scheint sie mit dem Glycocoll keine Verbindung einzugehen — es ist uns wenigstens nicht gelungen trotz aller Sorgfalt eine stickstoffhaltige Säure zu erhalten. —

In Bezug auf ihre Constitution kann man nur zwei Annahmen berücksichtigen und sie entweder als $C_6 H_4 \left\langle \begin{matrix} C_3 H_7 \\ COOH \end{matrix} \right.$ also die der Terephtalsäurereihe entsprechende Propylbenzoësäure oder

$$C_6 H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_2 CH_2 COOH \\ CH_3 \end{matrix} \right.$$

als die Toluolpropionsäure auffassen. Die physikalischen Eigenschaften dieser aus dem Harn erhaltenen Säure stimmen indessen so sehr mit denen der aus Cuminaldehyd von Gerhardt und Cahours erhaltenen Cuminsäure überein, dass an der Identität beider ein Zweifel kaum bestehen kann.

Laboratorium für medicinische Chemie in Bern.

204. A. Ladenburg: Ueber die Reductionsprodukte des Orthoameisenäthers.

(Eingegangen am 7. Aug.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Behandelt man Orthoameisenäther mit Zinkäthyl und Natrium in ähnlicher Weise, wie ich früher für den Orthokieseläther angegeben habe, so tritt eine ziemlich lebhafte Reaction ein, bei der sich brennbare Gase entwickeln und metallisches Zink abscheidet. Um die Zersetzungsprodukte zu isoliren, habe ich etwa 100 Grm. des Aethers mit 40 Grm. Zinkäthyl gelinde am aufsteigenden Kühler erwärmt und nach und nach 20 Grm. Natrium zugesetzt. Nach Beendigung der Einwirkung ward destillirt, das Destillat mehrfach fractionirt und so das über 144° siedende von den früher übergehenden Theilen getrennt. Diese wurden zurückgestellt, während die hochsiedende Portion von Neuem der reducirenden Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium ausgesetzt und wie oben behandelt wurde. Diese Operationen wurden im Ganzen 5 Mal wiederholt und schliesslich das etwa 12 Grm. betragende Produkt wiederholt fractionirt. Dabei trennte es sich zum Wesentlichen in 2 Portionen, von denen die eine gegen 100°, die andere zwischen 142° und 144° siedete.

Die letztere besass noch den Geruch des Orthoameisenäthers, dessen Siedepunkt bei 146° liegt. Sie gab bei der Analyse 58,99 pCt. C und 12,10 pCt. H, während Orthoameisenäther 56,7 pCt. C und 10,9 pCt. H, das erste Reductionsprodukt $CH(C_2H_5)_3O_2$ 63,63 pCt C und 12,12 pCt. H verlangt. Um mich zu überzeugen, ob hier wirklich ein solcher Sauerstoff-ärmerer Körper, das Propional, entstanden sei, habe ich die Flüssigkeit durch wässrige Jodwasserstoffsäure zersetzt und die ersten Tropfen des Destillats aufgefangen. Diese siedeten gegen 54° (Propionaldehyd soll nach Chancel bei 62°, nach Rossi bei 49° sieden), und zeigten die Reactionen eines Aldehyds; sie waren aber jodhaltig (von Jodäthyl) und gaben bei der Oxydation mit Chromsäure eine flüchtige Säure, deren Silbersalz Zahlen lieferte, die sich mehr dem essigsauren als dem propionsauren Silber nähern, so dass ich nicht mit Bestimmtheit die Bildung von Propional behaupten kann.

Dagegen ist es mir gelungen, aus den niedrig siedenden Fractionen eine bestimmte Verbindung, die als Reductionsprodukt des Orthoameisenäthers aufgefasst werden muss, zu isoliren. Eine Verbrennung dieser Flüssigkeit gab 62,95 pCt. C und 15,38 pCt. H. Es lag also offenbar ein Kohlenwasserstoff vor, der durch einen sauerstoffhaltigen Körper verunreinigt war. Zur Trennung habe ich die Substanz mit conc. Schwefelsäure behandelt, worin sie sich nur theilweise löste. Das Unlösliche ward getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt, wo es fast vollständig zwischen 95° und 98° überging. Die-

ser Theil gab bei der Analyse 83,56 pCt. C und 15,64 pCt. H, während der Kohlenwasserstoff $C_7 H_{16}$ 84,0 pCt. C und 16,0 pCt. H verlangt. Die Dampfdichte im Wasserdampf nach Hofmann gab 101,5 während das Molekulargewicht 100,0 beträgt.

Dieses Heptylhydrür, dem seiner Entstehung nach die Formel $CH(C_2 H_5)_3$ zukommt und das man Triäthylmethan nennen kann, ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Petroleumgeruch, die bei 96° siedet und deren spec. Gew. bei 27°: 0,689 beträgt. Es scheint von allen bekannten Heptanen verschieden zu sein, jedenfalls ist es isomer mit dem von Friedel und mir entdeckten Carbdimethyläthyl, das bei 86° siedet.

---

205. A. Ladenburg. Ueber die Anwendung der Elektrolyse zur Molekulargewichtsbestimmung.

(Eingegangen am 7. Aug.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der letzten Correspondenz des Hrn. Schiff (S. 642) bespricht derselbe eine Arbeit von Paterno, welche diesen Gegenstand behandelt. Der Güte des Hrn. Verfassers verdanke ich die Originalabhandlung, welche mich in den Stand setzt, meine entgegenstehende Ansicht hier mitzutheilen.

Die Hypothese, wonach derselbe elektrische Strom eine gleiche Zahl Moleküle verschiedener Substanzen in derselben Zeit zersetzt, ist nicht unhaltbar, sie lässt sich nur einstweilen mit den Thatsachen in keinen directen Zusammenhang bringen und also auch durch diese nicht stützen. Wenn daher Paterno aus den Mengen der abgeschiedenen Elemente einen Schluss zieht auf die Molekulargewichte der zersetzten Verbindungen, so kommt er zu unbrauchbaren Resultaten. Paterno selbst führt an, dass aus Kupferchlorid, Eisenchlorid, Zinnchlorid und Antimonchlorid gleiche Chlormengen abgeschieden werden, die Quantitäten der zersetzten Stoffe also im Verhältniss folgender Formeln:

$$CuCl_2 \ , \ Fe_{\frac{2}{3}} Cl_2 \ , \ Sn_{\frac{1}{2}} Cl_2 \ , \ Sb_{\frac{2}{5}} Cl_2$$

und nicht im Verhältniss der Molekulargewichte stehen. Solcher Beispiele könnte man noch mehrere anführen. Dass in andern Fällen die Thatsachen aus der Auffassung von Paterno sich erklären lassen, beweist nichts. So werden $H_2 O$, $H_2 O_2$, $CuCl_2$ und $Cu_2 Cl_2$ im Verhältniss der Molekulargewichte zerlegt, weil sie dieselbe Atomzahl einwerthiger Elemente enthalten, und weil derselbe Strom in gleichen Zeiten eine gleiche Zahl von Valenzen zu lösen im Stande ist. Diese Auffassung des elektrolytischen Gesetzes umfasst die Thatsachen und ist im Geiste der heutigen Theorie ausgedrückt*).

---

*) Vgl. Salet im *Dict. de Chimie* I, pag. 81.

Paterno scheint zu vergessen, dass das Aequivalent auch in der heutigen Chemie eine sehr wichtige Rolle spielt und keineswegs durch das Molekül verdrängt wurde. Die „moderne Chemie" beruht auf der Trennung der beiden Begriffe, und es kann meiner Ansicht nach die Elektrolyse ebensowenig zur Molekulargewichtsbestimmung benutzt werden, wie die Bildung neutraler Salze. Wenn wir z. B. durch denselben elektrischen Strom gleiche Silbermengen aus dem schwefelsauren und salpetersauren Salz erhalten, so beweist dies ebensowenig die Richtigkeit der Molekularformeln Ag_2SO_4 und $Ag_2N_2O_6$, wie die bekannte Thatsache, wonach die gleiche Silberoxydmenge durch Schwefelsäure und Salpetersäure im Verhältniss der Formeln:

$$H_2SO_4 \text{ und } H_2N_2O_6$$

zu neutralen Salzen gelöst wird.

Heidelberg, August 1872.

---

206. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente (nicht zerlegter chemischer Körper).

(Dritter Auszug aus einer Abhandlung in den „*archives neerlandaises*" B. VI, 1871, nebst neueren Bemerkungen.)

(Eingegangen am 23. Aug.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Kurze Uebersicht der Beziehungen, die zwischen den specifischen Gewichten von Flüssigkeiten und ihren Atomzahlen bestehen:

$$C = 1,\ H = 1,\ O = 1,\ Cl = 4,\ Br = 9.$$

XI. Die specifischen Gewichte sind proportional ihren Atomzahlen. — Dies Gesetz ist allgemein; indessen, wie es bei anderen analogen Gesetzen (der specifischen Wärmen) der Fall ist, muss man die Körper in gewisse Gruppen theilen. Um die Gruppen zu finden, lasse ich mich durch die Aehnlichkeit der empirischen Formeln leiten.

Ich gebrauche diesen Ausdruck in einem mehr als gewöhnlich erweiterten Sinne; daher haben in allen folgenden Beispielen alle Körper, welche man unter sich vergleicht, dieselbe Anzahl von Wasserstoffatomen; diese einzige Bedingung genügt in einer grossen Anzahl von Fällen, um die Aehnlichkeit von zwei oder mehreren Formeln festzustellen. Die Kohlenstoffatome können um eine oder zwei Einheiten differiren, die Sauerstoffatome können gleichfalls differiren oder sogar ganz und gar fehlen; um die Anzahl der Wasserstoffatome vollzählig zu machen, muss man zu derselben die Chlor-, Brom- oder Jodatome, die sich in der Formel befinden, zuzählen. Man stellt so alle Körper, die den Substitutionsprodukten ähneln, gleich.

XII. In der folgenden Tafel bedeuten: *vs* specifisches Volumen beim Siedepunkt s^0; *ds* specifisches Gewicht bei s^0; *a* Atomgewicht

und n Atomzahl. Ich habe im Allgemeinen vs wie in den bekannten Abhandlungen des Hrn. Kopp*) angenommen, die specifischen Gewichte habe ich nach der Formel $ds = \frac{a}{rs}$ berechnet.

Tafel IV.

Nummer der Beispiele		vs	a	ds	n	Verhältniss der flüssigen Dichten
1.	Wasserfreie Essigsäure $C_4 H_6 O_3$	109,9	102	0,9281	13	14
	Oxalsaures Methyl $C_4 H_6 O_4$	116,3	118	1,0146	14	14,21
2.	Bittermandelöl $C_7 H_6 O$	118,4	106	0,8951	14	14
	Benzoësäure $C_7 H_6 O_2$	126,9	122	0,9614	15	15,08
3.	Toluol $C_7 H_8$	120,1	92	0,7661	15	15,06
	Benzoësaures Methyl $C_8 H_8 O_2$	148,5	136	0,9158	18	18
	Salicylsaures Methyl $C_8 H_8 O_3$	157,0	152	0,9680	19	19,03
4.	Buttersaures Methyl $C_5 H_{10} O_2$	127,3	102	0,8013	17	17
	Kohlensaures Aethyl $C_5 H_{10} O_3$	138,8	118	0,8502	18	18,04
5.	Valeriansaures Aethyl $C_7 H_{14} O_2$	175,3	130	0,7415	23	23
	Bernsteinsaures Aethyl $C_8 H_{14} O_4$	209,0	174	0,8325	26	25,82
6.	Amylalkohol $C_5 H_{12} O$	124,4	88	0,7075	18	18
	Valeriansaures Methyl $C_6 H_{12} O_2$	148,7	116	0,7802	20	19,85
7.	Holzgeist $C H_4 O$	42,2	32	0,7582	6	6
	Brommethyl $C H_3 Br$	58,2	95	1,6323	13	12,91
8.	Alkohol $C_2 H_6 O$	61,8	46	0,7432	9	9
	Chloräthyl $C_2 H_5 Cl$	71,2	64,5	0,9059	11	10,97

*) Annalen der Chemie u. Pharmacie. 1855.

Nummer der Beispiele		vs	a	ds	n	Verhältniss der flüssigen Dichten
9.	Butylalkohol $C_4 H_{10} O$	102,8	74	0,7198*)	15	15
	Chlorbutylen $C_4 H_8 Cl_2$	133,7	127	0,9500	20	19,80
10.	Amylalkohol $C_5 H_{12} O$	124,4	88	0,7075	18	18
	Chloramyl $C_5 H_{11} Cl$	137,0	106,5	0,7773	20	19,78
	Bromamyl $C_5 H_{11} Br$	149,2	151	1,0120	25	25,75
11.	Ameisensaures Methyl $C_2 H_4 O_2$	63,4	60	0,9462	8	8
	Einfachgechlortes Chlormethyl $C H_2 Cl_2$	64,5	85	1,3176	11	11,14

XIII. Zu Beispielen habe ich manchmal eine Auswahl unter gegebenen Grössen, die ein wenig abweichen, getroffen, in der Absicht, für meine Gesichtspunkte bessere Resultate zu erreichen; man wird demnach nicht immer so genaue Uebereinstimmungen finden.

XIV. Die Thatsache, dass die specifischen Gewichte von Flüssigkeiten den Atomzahlen proportional sind, ist eine nothwendige Folge von Resultaten, die durch die drei folgenden Beobachtungsreihen erhalten wurden:

1) Die Dampfdichten (bei 0^0 und $0{,}76^{mm}$ Druck) sind den Atomzahlen proportional.

2) Die Beobachtung, wovon ich zahlreiche Beispiele angeführt und welche ich, die specifischen Volumen auf gleiche Grössen reducirt, bezeichnet habe. Sie besteht darin, dass die Siedepunktstemperaturen von zwei Körpern, die bei s^0 und bei s'^0 sieden, (oft) an die specifischen Volumen durch folgende Formel gebunden sind:

$$\frac{vs'}{vs} = \frac{273 + s'}{273 + s} \quad \text{oder}$$

$$vs' \frac{273}{273 + s'} = vs \frac{273}{273 + s} = \text{constant.}$$

*) Lieben und Rossi.

3) Die Beobachtung, die von Hrn. Kopp gemacht ist, dass die isomeren Körper, welche bei sehr verschiedenen Temperaturen sieden, dessen ungeachtet gleiche specifische Volumen haben.

XV. Die Beobachtungen, die folgen, werden dazu dienen können, um die feststehenden Beziehungen unter den verschiedenen Gruppen von Körpern der Tafel IV. aufzufinden.

Nimmt man Körper ein und desselben Beispiels in der Tafel, so hat man folgende Formeln:

$$ds = \frac{a}{vs} \qquad ds = nC,$$

C wäre eine Constante für alle Körper, welche dieselbe Anzahl von Wasserstoffatomen haben.

Setzt man $K = \frac{1}{C}$, so geben die Formeln

$$vs\,\frac{n}{a} = K.$$

Folgende Körper besitzen ein jeder 10 Wasserstoffatome.

	vs	a	n	K
1) Valeralaldehyd $C_5 H_{10} O$	117,3	86	16	21,8
2) Valeriansäure $C_5 H_{10} O_2$	130,2	102	17	21,7
3) Kohlensaures Aethyl $C_5 H_{10} O_2$	138,8	118	18	21,2
4) Aether $C_4 H_{10} O$	105,6	74	15	21,4
5) Chlorbutylen $C_4 H_8 Cl_2$	133,7	127	20	21,0
6) Oxalsaures Aethyl $C_6 H_{10} O_4$	166,8	146	20	22,8

XVI. Nimmt man Körper mit 20 Wasserstoffatomen, so findet man:

	vs	a	n	K
Valeriansaures Amyl $C_{10} H_{20} O_2$	244,1	172	32	45,4.

Sobald der Werth von K sich verdoppelt, verdoppeln sich zugleich auch die Wasserstoffatome, woraus man den Schluss ziehen kann, dass wahrscheinlich K proportional der Zahl der Wasserstoffatome ist.

XVII. Es ist diese Hypothese leicht zu beweisen, wenn man einen Körper mit zwei Wasserstoffatomen nimmt:

	vv	a	n	K
Ameisensäure CH_2O_2	40,9	46	5	4,4.

XVIII. Man sieht hieraus, dass man K durch die Formel: $K = \frac{q}{2} 4{,}4$ ausdrücken kann, wenn q die Zahl der Wasserstoffatome ist.

XIX. Für viele homologe Reihen enthält der erste Körper der Reihe zwei Wasserstoffatome, folglich für den zweiten, dritten Körper u. s. w. wird nothwendig $\frac{q}{2}$ gleich 1, 2, 3, 4, 5, 6 u. s. w., d. h. gleich der Reihe der natürlichen Zahlen, welche zusammenfallen mit den Stellungen der Körper in den homologen Reihen.

XX. Diese Zahlen 1, 2, 3, 4, 5, 6 u. s. w., welche ich mit m bezeichnen werde, scheinen mir eine grosse Rolle in dem Studium der physikalischen Eigenschaften der Körper zu spielen.

XXI. Sowie jeder erste Körper einer homologen Reihe nicht nothwendig Wasserstoff zu enthalten braucht, wird die Formel $m = \frac{q}{2}$ nicht auf jede homologe Reihe anwendbar sein, sondern nur auf einige der ähnlichen Reihen.

XXII. Ueberdiess kommen auch die Zahlen m den Körpern zu, welche ohne jegliche Beziehung zu homologen Reihen sind oder zu sein scheinen; z. B. für die anorganischen Verbindungen RCl_3 und RCl_4 scheinen mir diese Zahlen beziehungsweise gleich 3 und 4 zu sein.

XXIII. In Betreff der Zahlen m habe ich noch einige andere Beobachtungen, welche mir Interesse zu gewähren scheinen, machen können; jedoch sind sie noch nicht reif, hier veröffentlicht zu werden: das Zusammenfallen mit den Stellungen der Körper in den homologen Reihen scheint mir einen besonderen Fall irgend eines allgemeinen Gesetzes auszumachen.

XXIV. Ich erlaube mir hier anzuführen, dass viele Chemiker und Physiker die Existenz der Zahlen 1, 2, 3 u. s. w. bei Versuchen die Eigenschaften der Körper zu erklären vorausgefühlt haben, da sie so oft (und zuweilen mit Recht) in diesen Eigenschaften einfache Verhältnisse wie $\frac{1}{2}$, 2, $\frac{2}{3}$ u. s. w zu erblicken geglaubt haben.

XXV. Man kann die Säuren $C_n H_{2n} O_4$ und die isomeren Aether als Körper einer einzigen Reihe betrachten, weil die isomeren Körper dieselben specifischen Gewichte haben; unter Benutzung aller Beobachtungen, die Hr. Kopp angeführt hat und unter Annahme der mittleren Werthe in denselben habe ich folgende Tafel aufgestellt, welche die Anwendung der gefundenen Verhältnisse zwischen den specifischen Gewichten und den Atomzahlen giebt.

XXVI. Aus meinen obigen Beobachtungen folgt ausser der Formel $K = 4{,}4\,m$ noch die Formel $ds = \frac{n}{m} \times \frac{1}{4{,}4}$. Anstatt 4,4 werde ich 4,3 annehmen, welche Zahl besser die Eigenschaften der Körper der Tafel anzeigt: $\frac{1}{4{,}3} = 0{,}232$; die letzte Formel wird daher

$$\frac{ds}{n} \times m = 0{,}232,$$

wodurch die specifischen Gewichte der Körper verschiedener Gruppen ausgedrückt werden können.

Tafel V.

	K	m	n	$\frac{ds}{n}$	m
$C\ H_2\ O_2$	4,5 = 1 × 4,5		5	0,228 × 1 = 0,228	
$C_2 H_4\ O_2$	8,5 = 2 × 4,2		8	0,119 × 2 = 0,238	
$C_3 H_6\ O_2$	12,6 = 3 × 4,2		11	0,079 × 3 = 0,237	
$C_4 H_8\ O_2$	17,1 = 4 × 4,3		14	0,058 × 4 = 0,232	
$C_5 H_{10} O_2$	21,5 = 5 × 4,3		17	0,046 × 5 = 0,230	
$C_6 H_{12} O_2$	25,7 = 6 × 4,3		20	0,038 × 6 = 0,228	
$C_7 H_{14} O_2$	30,7 = 7 × 4,4		23	0,032 × 7 = 0,224	

Rotterdam, 21. August 1872.

---

207. K. Zulkowsky: Ueber den Einfluss der Kautschukröhren auf die Lichtstärke des Leuchtgases.

(Eingegangen am 29. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einem Berichte über die Methoden der technischen Untersuchung des Leuchtgases, welchen ich nach Aufforderung des mährischen Gewerbevereines an denselben erstattete*), hatte ich dargethan, dass Kautschukschläuche für die Zuleitung des Gases bei Lichtstärke-Messungen unbrauchbar sind.

Die Lichtstärke der Leuchtgasflamme nimmt je nach der Länge des Schlauches mehr oder weniger ab; und ich habe schon damals die Vermuthung ausgesprochen, dass diese unerwartete Erscheinung im Zusammenhange mit der bekannten Thatsache stehen dürfte, nach welcher Kautschuk dem Leuchtgase einige seiner Bestandtheile zu entziehen vermag. So erwähnt Knapp in seinem Lehrbuche der chemischen Technologie S. 596, dass Kautschukringe, welche man

*) Zeitschrift des mährischen Gewerbevereines 1871, S. 186.

versuchsweise zum Dichten der Leitungsröhren angewendet hatte, bedeutend an Gewicht zugenommen und je nach der Reinheit des Gases mehr oder weniger aufgequellt erschienen. Es konnte die Ursache der Lichtverminderung aber auch mit bekannten Diffusionserscheinungen im Zusammenhange stehen, und um hierüber Gewissheit zu erlangen, habe ich mehrere Versuche in dieser Richtung unternommen, welche meine früher angegebene Ansicht zweifellos bestätigten. Es wurden zu diesem Behufe 3 Stück neue mineralisirte Kautschukschläuche, deren Gesammtlänge 4.26 Meter betrug, in drei mit einander communicirende Glasröhren eingeschlossen, welch letztere durch Glas und Bleiröhren mit der Gasleitung für die Gasuhr des Photometers in Verbindung gesetzt wurden.

Der ganze Apparat für diese Versuche war derart beschaffen, dass sich die Gasuhr ein und desselben Photometers einmal mit dem über Kautschuk geleiteten, das andere Mal mit dem normalen Leuchtgase speisen liess.

Dieser Wechsel konnte momentan durch wechselseitiges Oeffnen und Schliessen zweier Hähne bewirkt werden. Durch diese Einrichtung waren jene Versuchsfehler, welche sich sonst bei Benutzung zweier Photometer und zweier Normalflammen eingestellt hätten, ganz eliminirt.

Als Normalkerze wählte ich eine sechser Paraffinkerze bester Qualität und der Consum der zu vergleichenden Gasflammen wurde auf 5 Cbf. engl. in einer Stunde regulirt.

Das Photometer war ein Bunsen'sches mit der von Wright angegebenen Modifikation.

Aus nachfolgender tabellarischen Zusammenstellung einer Reihe von Versuchen, die ich an verschiedenen Tagen unternommen, ergeben sich die Resultate, welche ich mit dem direct und dem über Kautschuk zugeleiteten Leuchtgase erhalten habe:

	Lichtstärke des Leuchtgases *)				
	Direct zugeleitet	Ueber Kautschuk geleitet	Direct zugeleitet	Ueber Kautschuk geleitet	Direct zugeleitet
1. Versuchsreihe	13.2	10.7	12.9	—	—
2.	12.2	9.2	12.1	—	—
3. "	—	7.8	11.2	7.5	11.3
4. "	—	9.8	11.6	9.9	12.0

*) Die Zahlen, welche die Lichtstärke ausdrücken, sind das arithmetische Mittel

Die Lichtverminderung der Flamme des über Kautschuk geleiteten Gases war eine so bedeutende, dass sie ohne Zuhülfenahme eines photometrischen Apparates wahrgenommen werden konnte. Wurde der Röhrenapparat eingeschaltet, so liess sich die Lichtabnahme sofort an dem Düsterwerden der Flamme erkennen; und umgekehrt nahm die Helligkeit derselben zusehends zu.

Es war durch diese Versuche ganz ausser Zweifel gestellt, dass die Lichtabnahme, welche die Flamme des durch Kautschukröhren zugeleiteten Gases erleidet, nicht in einer durch Diffusion erfolgten Einmischung von atmosphärischer Luft zu suchen ist. Sie ist lediglich bedingt durch die zum Theil erfolgte Absorption einiger oder vielleicht auch aller lichtgebenden Bestandtheile desselben. Wie gross das Absorptionsvermögen des Kautschuks ist, ergiebt sich aus folgenden Versuchen.

Es wurden mehrere Stücken schwarzer Kautschukröhrchen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet und nachher in einem Chlorcalciumrohre eingeschlossen. Ueber diese wurde sodann völlig trockenes Leuchtgas geleitet und die Gewichtszunahme derselben, von Zeit zu Zeit bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

Das Gewicht der Kautschukröhrchen betrug		Gewichtszunahme
	Gramme	Gramme
Ursprünglich	11.889	—
Nach 6 stündigem Durchleiten	12.001	0.152
Nach weiteren 6 Stunden	12.125	0.124
dito	12.253	0.128
dito	12.369	0.116
dito	12.505	0.136
Nach weiteren 11 Stunden	12.691	0.186
- 6 -	12.745	0.054
- 6 -	12.816	0.071
- 9 -	12.873	0.057
Summa		1.024

von zehn Einstellungen, bei welchen die beiden Seiten des Papierschirmes abwechselnd der Beobachtung unterzogen wurden.

Wenn a die Lichtstärke für die eine, b die Lichtstärke für die andere Seite des Schirmes ist so ergiebt sich die corrigirte Lichtstärke aus der Formel

$$L = \frac{a_1 + \ldots + a_5 + b_1 + \ldots + b_5}{10}.$$

Richtiger wäre

$$L = \frac{\sqrt{a_1 b_1} + \sqrt{a_2 b_2} + \ldots + \sqrt{a_5 b_5}}{5}.$$

Der Unterschied ist jedoch zu unbedeutend.

Die Absorptionsfähigkeit des Kautschuks ist ohne Zweifel noch nicht erschöpft gewesen, indessen wurden weitere Versuche in dieser Richtung eingestellt. Im Ganzen betrug also die Gewichtszunahme 1.024 Gramm d. h. 8.64 pCt.

Das Aussehen der Kautschukröhrchen war nicht im mindesten geändert, dagegen besassen sie den eigenthümlichen Geruch des Leuchtgases im hohen Grade. Dem Absorptionsvermögen des Kautschuks wirkt die Verminderung des Drucks der Gas-Atmosphäre, in der er sich befindet, und die Diffusion entgegen.

Ich liess die obigen Kautschukröhrchen, nachdem sie tagelang dem Gasstrome ausgesetzt geblieben, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure stehen. Das Quecksilber der Barometerprobe stieg trotz des hermetischen Verschlusses langsam, aber stetig. Die Schwefelsäure wurde hierbei tintenschwarz und ein Häutchen schied sich an der Oberfläche ab.

Die aufgenommenen Leuchtgasbestandtheile werden demnach im luftverdünnten Raume allmälig abgegeben und die schwarze Färbung der Schwefelsäure rührt selbstverständlich von Zersetzungsprodukten dieser Stoffe her.

Die Abgabe derselben lässt sich nicht minder genau mit der Wage verfolgen, denn das ursprüngliche Gewicht der Röhrchen von 12.873 Gramm verminderte sich

nach 7 Tagen bis zu . . .	12.5092	Gramm
nach weiteren 7 Tagen bis zu	12.3443	-
- - - - -	12.3335	-

Eine vollständige Entziehung der Gasbestandtheile in angedeuteter Weise wurde nicht weiter versucht.

So wie der luftverdünnte Raum wirkt gewiss auch die Diffusion, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass Kautschukschläuche die aufgenommenen Gasbestandtheile beim Liegen an der Luft fort und fort abgeben. Es erklärt sich daraus sehr leicht, warum auch durch alte, lang im Gebrauch gewesene Schläuche eine ebenso grosse Lichtverminderung der Leuchtgasflamme eintritt, wie ich dies sehr häufig erproben konnte.

Von einem Sättigungszustand der Schläuche kann in Folge der beständigen Exhalation der aufgenommenen Stoffe keine Rede sein, daher mit deren Gebrauch bei photometrischen Versuchen immer eine Fehlerquelle verbunden ist.

Um die Volumen-Abnahme, welche das Leuchtgas hierbei erfährt, kennen zu lernen, füllte ich das Messrohr eines Schrötter'schen Apparates (wie solcher zur Bestimmung der Kohlensäure des Leuchtgases gebraucht wird) mit Leuchtgas und führte in dasselbe ein 0.11 Meter langes Kautschukröhrchen, welches über einen hakenförmig gebogenen Glasstab geschnürt wurde, ein. Das Gasvolumen von

18.4 C.C. sank bei 18 stündiger Einwirkung bloss auf 18.19 C.C. und die Volumen-Abnahme betrug somit nur 1.1 Vol. pCt.

Diese auffallend geringe Menge, welche der Kautschuk unter diesen Verhältnissen absorbirt hatte, steht in zu grellem Contrast mit der bedeutenden Gewichtszunahme, die ich vorhin gefunden. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich jedoch leicht durch den bekannten Satz erklären, nach welchem bei Gasgemengen eine Gasart niemals unter dem Totaldruck, sondern unter einem Drucke steht, welcher gleich ist dem Totaldruck, weniger dem Drucke, welcher von den übrigen Gasen ausgeübt wird. In Folge des geringen Druckes, den die schweren Kohlenwasserstoffe bei ihrer geringen Menge ausüben, kann der Kautschuk auch nur wenig aufnehmen.

Je grösser die Menge der schweren Kohlenwasserstoffe, desto mehr könnte der Kautschuk absorbiren. Wurde das Messrohr anstatt mit Leuchtgas mit einem Aethylen gefüllt, so stellten sich ganz andere Resultate ein. Bei einem vorgenommenen Versuche betrug das anfängliche Volum des Aethylens 20.5 C.C. und sank durch Einführung des Kautschuks nach mehrtägiger Einwirkung bis auf 18.58 C.C. herab. Der Verlust beträgt somit 9.36 Vol. pCt. Der Kautschuk war hierbei gesättigt; eine weitere Absorption wurde nicht mehr wahrgenommen.

Allem Anscheine nach werden die dampfförmigen Stoffe des Leuchtgases wie z. B. das Benzol kräftiger absorbirt, als die gasförmigen. Ich glaube, diese Voraussetzung findet durch folgenden Versuch ihre Bestätigung: Es wurde das Messrohr des Schrötter'schen Apparates mit Leuchtgas gefüllt, welches über Benzol geleitet wurde. Während bei dem vorhin erwähnten Versuche die Volumen-Abnahme erst nach mehreren Tagen ihr Ende erreichte, geschah dies in diesem Falle schon nach 5 Stunden.

Das anfängliche Gasvolumen von 22.2 C.C. sank auf 20.47 C.C. und die Volumen-Verminderung betrug daher 7.7 Mol. pCt.

Als Ergebniss der vorhin angeführten Versuche stellt sich heraus, dass:

1) Bei Lichtstärke-Bestimmungen des Leuchtgases die Zuleitung desselben niemals mittelst Kautschukröhren erfolgen soll, wenn man richtige Resultate erhalten will.

2) Dass die Ursache der Lichtabnahme in der durch den Kautschuk erfolgten Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe zu suchen ist.

3) Dass bei der Analyse des Leuchtgases oder ähnlicher Gase auf das Verhalten des Kautschuks Rücksicht genommen werden muss.

Laboratorium für chemische Technologie des k. k. technischen Institutes in Brünn, den 25. September 1872.

208. Felix Wreden: Notiz über die Constitution der Camphersäure.

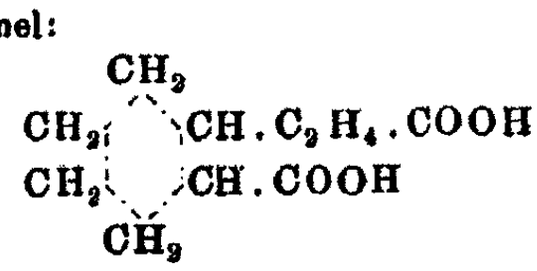
(Eingegangen am 1. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Oxydirt man den von mir aus Camphersäure erhaltenen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} nach Thorpe und Chapman*) im Wasserbade mit einer 3- bis 6procentigen Chromsäuremischung ungefähr 100 Stunden, so wird blos die Hälfte oxydirt; die andere Hälfte wird unter diesen Bedingungen, wie besondere Versuche dargethan haben, nicht angegriffen, wohl aber vom Fittig'schen Oxydationsgemisch über freiem Wasser. Man erhält im ersten Falle Isophtal-, Isotolyl- und Essigsäure; während der ganzen Zeit des Erwärmens entweicht Kohlensäure; desgleichen wurde eine geringe Beimengung von Terephtalsäure constatirt, wahrscheinlich gebildet durch Oxydation des isomeren Kohlenwasserstoffes C_8H_{14}, dessen Formel durch Bestimmung des Siedepunktes, der Dampfdichte und des specifischen Gewichtes bestätigt wurde. Je nach der Dauer der Oxydation variiren die verhältnissmässigen Mengen von Essig- und Isophtalsäure, was auch schon Fittig mit Bezug auf Isoxylol**), Mesitylen***) u.s.w. beobachtet hat. Ein besonders angestellter Versuch zeigte, dass auch reines Isoxylol unter den zu Anfang erwähnten Bedingungen dieselben Oxydationsprodukte liefert. Da nach Baeyer das aus käuflichem Xylol derivirende C_8H_{14} †) als Oxydationsprodukte Tere- und Isophtalsäure liefert und da das von mir erhaltene Gemenge von C_8H_{16} und C_8H_{18} ††) auch anderen Eigenschaften nach zur Reihe von C_8H_{14} (aus Camphersäure) zu gehören scheint, so halte ich letzteren Kohlenwasserstoff für einen von den isomeren Tetrahydrodimeylbenzolen. Es wird diese Annahme als endgültig entschieden zu betrachten sein, falls der aus Camphersäure derivirende Kohlenwasserstoff C_8H_{14} die von Baeyer (l. c.) am Hexahydromesitylen beobachtete Erscheinung zeigen wird, nämlich beim Nitriren ein Nitroprodukt des Dimethylbenzols zu liefern. Thatsächlich habe ich aus meinem Kohlenwasserstoff bei glatter Reaction ein Nitroprodukt erhalten, welches bei Vergleich mit eigens zu dem Zwecke dargestelltem reinem Trinitroisoxylol mit letzterem übereinstimmende Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse zeigt. Doch werde ich nach Beschaffung neuen Materials über das erwähnte Nitroprodukt genauer berichten. Auf Grund obiger Thatsachen betrachte ich die Camphersäure als

*) Jahresb. f. Chemie 1866, 279.
**) Ann. der Chem. u. Pharm. 1868, Oct. 12.
***) Jahresb. f. Chem. 1866, 612.
†) Ann. der Chem. u. Pharm. CLV, 272.
††) Diese Berichte 1872, S. 608.

ein dem Dimethylbenzol entsprechendes Homologon von Baeyer's Hexahydrophtalsäure.

Obgleich ein Feind vorläufiger Notizen glaubte ich doch die vorliegende abfassen zu müssen; weil die von mir erhaltenen Facta zu einer andern Ansicht über die Constitution der Camphersäure führen, als die von Kachler*) jüngst aufgestellte („Ketonähnliche"?) Camphersäureformel:



15./27. September 1872. St. Petersburg.

---

209. E. Fuchs: Zur Geschichte des Bromvinyl's.

(Eingegangen am 10. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der 1869 erschienen Brochüre Kolbe's: „Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe", wird eine Reihe von Säuren aufgeführt, welche als Substitutionsprodukte der Benzoësäure betrachtet werden. Unter diesen findet sich auch die Zimmtsäure und zwar als Vinylbenzoësäure. Abgesehen davon, dass diese Annahme bis dahin noch nicht durch practische Beläge unterstützt war, widersprach sie zugleich der festgestellten Thatsache, dass die Zimmtsäure bei ihrer Oxydation in Benzoësäure übergeht. Auf diese Umstände wurde denn auch kurz nach dem Erscheinen der Brochüre von Glaser**) aufmerksam gemacht und der theoretische Nachweis der Nichtgutdenkbarkeit der Kolbe'schen Auffassung geliefert.

Die Mittheilungen, welche ich nun in Nachfolgendem der Gesellschaft vorlegen möchte, datiren zum Theil aus dem Anfange des Kriegsjahres 1870. Die Arbeit wurde durch den Krieg unterbrochen und erst zu Anfang dieses Jahres war ich im Stande, dieselbe wieder aufzunehmen. Leider verhinderten mich dringende Umstände sie ganz zu Ende zu führen. Die Arbeit bezweckte die Aufbauung des Styrol's aus den, nach Kolbe's Ansichten, dazu nöthigen Bestandtheilen, event. den Nachweis der Unerreichbarkeit dieses Zieles.

Das Styrol ist nach Kolbe als Vinylbenzol aufzufassen und ihm die Formel:

---

*) Ann. der Ch. u. Pharm. CLXIV, 92.
**) Zeitschr. f. Ch. N. F. V. Band, 111.

$$\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_3$$

beizulegen. Es musste sich hiernach auch denken lassen, dass durch die in geeigneter Weise vorgenommene Substitution von Vinyl in den Benzolkern der Körper zu erhalten wäre, wenn die sich mir gleich von vornherein aufdrängenden Bedenken über die leichte Zersetzbarkeit der Vinylverbindungen ungerechtfertigt blieben.

Die Möglichkeit einer solchen Substitution schien am besten durch die Einwirkung von Natrium auf die Bromverbindungen des Benzols und Vinyls herbeigeführt werden zu können. Der Wege, welche ich hierbei verfolgte, sind mehrere, ohne dass indessen alle Möglichkeiten erschöpft sein dürften.

Zur Herstellung des erforderlichen Monobrombenzol's wurde die Methode von Fittig benutzt. Das reine Produkt destillirte zwischen 152 und 156° und war völlig klar und farblos.

Das Bromvinyl wurde auf die gewöhnliche Weise durch Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf reines bei 129° siedendes Aethylenbromid gewonnen und in möglichst wasserfreiem Aether aufgefangen. Aus der Menge des angewandten Aethylenbromids berechnete sich die in 100 Gramm Aether enthaltene Menge Bromvinyl auf ungefähr 20 Gramm. Nach folgender dem Prozess möglicherweise entsprechender Formelgleichung

$$C_6H_5Br + C_2H_3Br + Na_2 = C_8H_8 + (BrNa)_2$$

erforderten diese 20 Gramm Bromvinyl 29, 3 Gramm Monobrombenzol. Zu dieser in einem in Eis stehenden starkwandigen Kölbchen befindlichen Mischung wurden nach und nach 8 Gramm Natrium in kleinen dünnen Scheibchen gefügt, während das Kölbchen mit einem mit Eis und Kochsalz umgebenen, langen, aufrecht stehenden Rohr in Verbindung stand, dessen oberes Ende mit einem anderen in Quecksilber tauchenden langen Rohr zusammenhing. Da auf diese Weise keinerlei Einwirkung zu gewahren war, wurde das das Kölbchen umgebende Eis entfernt und an dessen Stelle ein mit Wasser von 10—12° angefülltes Wasserbad gesetzt. Bald zeigte sich nun eine Reaction, welche sich schnell so sehr steigerte, dass nach Festbindung des Korkes auf dem Kölbchen, das vorgelegte, den Druck einer halben Atmosphäre repräsentirende Quecksilber durch heftig sich entwickelnde Gasblasen von Zeit zu Zeit in die Höhe geschleudert wurde und erst durch anhaltendes starkes Abkühlen mit einer Kältemischung die Einwirkung verlangsamt werden konnte. Das entweichende Gas zeigte die Eigenschaften unveränderten Bromvinyls neben etwas Aetherdampf, sowohl durch den Geruch als auch die blaugeränderte Flamme erkennbar.

Die in dem Kölbchen zurückbleibende Flüssigkeit war nach Beendigung der Reaction bräunlich gefärbt, das Natrium mit einem grauen Ueberzug bedeckt. Der Geruch zeigte nichts Characteristisches. Abdestillirt von dem festen Rückstand, krystallisirten aus der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit bei dem langsamen Verdunsten unter dem Recipienten der Luftpumpe schöne, perlmutterglänzende Täfelchen aus, die sich durch die Analyse und ihre sonstigen Eigenschaften als Diphenyl documentirten. Ausser diesem war in der Flüssigkeit nichts mehr nach zu weisen.

Es blieb hiernach noch übrig, zu versuchen, ob das hier ersichtlich völlig unbenutzt entwichene Bromvinyl durch Einschluss desselben Gemisches in eine zugeschmolzene Glasröhre festgehalten und zur Theilnahme an der Reaction vermocht werden könnte. Ich änderte hierbei nur die ätherische Lösung desselben in das condensirte Bromvinyl um, welches durch mehrmaliges Umdestilliren völlig rein erhalten wurde. Von diesem reinen Produkt, welches in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt wurde, wurde in mehrere Röhren je eine bestimmte Quantität, entsprechend dem obigen Verhältnisse, zu dem schon darin vorhandenen Monobrombenzol und Natrium abdestillirt, schnell zugeschmolzen und die 3 Gemische in einer Bombe, langsam die Temperatur steigernd, beziehendlich auf 60, 100 und 110° erhitzt. Nach Verlauf zweier Tage wurden die Röhren in einer Kältemischung stehend geöffnet, wobei sich ein ungeheurer Druck bemerklich machte. Das Resultat der drei Röhren war aber insofern ein verschiedenes, als das der ersten, auf nur 60° erhitzten, Röhre entströmende Gas wieder unverändertes Bromvinyl, während das der beiden andern ein mit stark leuchtender Flamme brennendes war. Der Rückstand erwiess sich in allen drei Röhren als Bromnatrium und Diphenyl.

Es erschien mir daher offenbar, dass das Vinyl jeder Vereinigung mit dem Benzolrest widerstrebe und die Annahme obiger Constitution des Styrols zu den Idealen zu rechnen sei. Trotzdem mag es aber immerhin noch dahin gestellt bleiben, ob nicht vielleicht die Anwendung der Jodverbindungen der beiden Radicale bessere Resultate ergeben möchte.

Es interessirte mich indessen nun noch zu wissen, in welche Produkte das Bromvinyl in den zwei stärker erhitzten Röhren zerfallen war und versuchte ich, da mir durch die nicht vorhergesehene explosionsartige Entweichung derselben nicht genügend Material zur Verfügung stand, deren Darstellung durch Erhitzen des reinen condensirten Bromvinyls mit überschüssigem Natrium allein.

Die einzige Angabe, welche einen hier einschläglichen Vorgang berührt, ist meines Wissens in Gerhardt's Lehrbuch der organischen Chemie, Band II. S. 245 enthalten, welche besagt, dass Bromvinyl von Kalium unter Feuererscheinung angegriffen werde, während sich S. 236

desselben Bandes angegeben findet, dass Chlorvinyl von Kalium in der Kälte gar nicht angegriffen werde, beim gelinden Erhitzen damit aber in Kohle und etwas Napthalin zerfalle.

Ehe ich das mit Natrium eingeschmolzene Bromvinyl erhitzte, liess ich es Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, und als sich hierbei keine Veränderung wahrnehmen liess, erhitzte ich auf 110° während zweier Tage. Nach diesem war alle Flüssigkeit verschwunden und das Natrium zum grössten Theil zu einem weissen Pulver zerfallen ohne die geringste kohlige Beimischung. Es bestand dieses aus reinem Bromnatrium. Das Oeffnen der Röhre geschah in der Weise, dass dieselbe bis an die Spitze in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz stehend, aufblasen gelassen wurde, wobei aber dennoch eine heftige Explosion die Spitze zum Theil zerschmetterte. Rasch wurde dann über den stehen gebliebenen Rest ein durch eine Klemmschraube abgeschlossener, kurzer Kautschuckschlauch gesteckt, welcher mit einem, unter einer mit Wasser gefüllten Glasglocke mündenden Gasleitungsrohr verbunden war. Bei dem Oeffnen der Klemmschraube strömte das übrig gebliebene Gas in die Glocke, unterstützt durch gelindes Erwärmen der Röhre. Die Menge Gas, welche ich so erhielt, war nicht sehr bedeutend und wurden daher noch zwei weitere Röhren in der gleichen Weise behandelt. Einen Theil des Gases benutzte ich dazu, um qualitativ auf etwaige Bestandtheile zu prüfen, als welche ich hauptsächlich Acetylen und Aethylen, vermischt mit etwas Luft vermuthete, nach folgender Gleichung den Vorgang schätzend:

$$_2(C_2H_3Br) + Na_2 = C_2H_2 + C_2H_4 + (BrNa)_2$$

Acetylen konnte ich denn auch als ziemlich viel vorhanden nachweisen, die Erkennung des Aethylens indessen schien nur noch etwas zweifelhaft. Die quantitative Analyse musste darüber entscheiden, leider aber war ich ausser Stande, dieselbe in der wünschenswerthen Weise auszuführen, da meine mittlerweile neu angenommene Stelle an der Ackerbauschule zu Cappeln meine Gegenwart daselbst erheischte. Die Vollendung der Arbeit ist in andere Hände gelegt und wird darüber seiner Zeit berichtet werden.

Die Arbeit wurde in dem Universitäts-Laboratorium des Hrn. Prof. Carius zu Marburg ausgeführt und ergreife ich die erfreuliche Gelegenheit an dieser Stelle demselben meinen Dank für seine freundlichen Rathschläge auszusprechen.

Cappeln Pr. Schleswig, im October 1872.

210. Julius Thomsen: Ueber die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloiden.

(Eingegangen am 10. October, verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer, an die Annalen der Physik und Chemie eingesandten Abhandlung, habe ich meine Untersuchungen über die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloiden: Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, und Kohlenstoff mitgetheilt. Aehnliche Untersuchungen sind schon früher ausgeführt; da aber mehrere dieser Grössen als Grundlage für thermochemische Berechnungen eine allgemeine Bedeutung haben, und es durchaus nothwendig ist, diese Grössen mit Genauigkeit bestimmt zu haben, bevor man sie für fernere Zwecke verwendet, habe ich mich dieser beschwerlichen Arbeit unterzogen. Ich werde nun hier in aller Kürze die wichtigsten Resultate mittheilen, indem ich bezüglich aller Einzelheiten auf meine genannte Abhandlung verweise.

1. *Chlor.* Die Affinität zwischen Chlor und Wasserstoff wurde durch Verbrennung von trockenem Chlor in trockenem Wasserstoff bestimmt. Die Quantität der gebildeten Chlorwasserstoffsäure betrug in jedem Versuche 12—15 Gramm. Wie ich es schon in diesen Berichten (IV. 941) mitgetheilt habe, ist das Resultat meiner Versuche

$$(H, Cl) = 22001^c,$$

wenn die Atomzahlen für Chlor und Wasserstoff beziehungsweise als 35,457 und 1,0025 und diejenige der Chlorwasserstoffsäure demnach als 36,460 nach Stas angenommen werden. Die Annahme der Zahlen 35,5 und 1,000, wie gewöhnlich der Fall ist, ändern den genannten Werth nur um 6°.

Für die durch die Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser entwickelte Wärme habe ich den folgenden Werth erhalten:

$$(H\,Cl, Aq) = 17314^c,$$

wenn die Wassermenge für jedes Molekül Chlorwasserstoff etwa 400 Moleküle beträgt. Für die Bildung der im Wasser gelösten Chlorwasserstoffsäure erhält man demnach

$$(H, Cl, Aq) = 39315^c.$$

Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass meine Bestimmung der Affinität des Chlors zum Wasserstoff stark von den älteren Bestimmungen abweicht, und dass die älteren Zahlen als ungenau zu betrachten sind.

2. *Brom.* Die Affinität des Broms zum Wasserstoff habe ich aus der Wärmeentwicklung abgeleitet, welche die Zersetzung einer wässrigen Lösung von Bromkalium durch Chlor begleitet. Ich habe für diese Reaction gefunden

$$(K\,Br\,Aq, Cl) = 11478^c.$$

Bei dieser Reaction bleibt das Brom in der Flüssigkeit gelöst. Mit Berücksichtigung folgender von mir bestimmten Grössen

$$(Br, Aq) = 539^c$$
$$(H, Cl, Aq) = 39315$$
$$(\overline{K}Aq, HClAq) = 13740$$
$$(\overline{K}Aq, HBrAq) = 13750$$

berechnet man aus dem obengenannten Resultat folgende Werthe:

$$(BrAq, H) = 27837^c$$
$$(Br, H, Aq) = 28376.$$

Da ich ferner für die Wärme bei der Absorption des Bromwasserstoffs durch Wasser

$$(HBr, Aq) = 19207^c$$

gefunden habe, wird die Affinität zwischen Brom und Wasserstoff in dem trockenen Bromwasserstoffgase

$$(H, Br) = 8440^c.$$

3. *Jod.* Die Affinität des Wasserstoffs zum Jod ist in ganz ähnlicher Art durchgeführt; für die Zersetzung der wässrigen Lösung von Jodkalium, mittelst Chlor, habe ich gefunden

$$(KJAq, Cl) = 26209^c.$$

Es ist ohne Einfluss, ob eine kleinere oder grössere Menge Jod sich bei dieser Reaction ausscheidet; denn die Lösung vom Jod in Chlorkalium und Jodkalium enthaltenem Wasser geschieht ohne Wärmetönung.

Mit Berücksichtigung des folgenden, von mir früher bestimmten Werthes der Neutralisationswärme des Jodwasserstoffs, nämlich

$$(\overline{K}Aq, HJAq) = 13675^c,$$

berechnet sich die Affinität in der wässrigen Jodwasserstoffsäure zu

$$(H, J, Aq) = 13171^c.$$

Da ich ferner für die Absorptionswärme des Jodwasserstoffs

$$(HJ, Aq) = 19207^c$$

gefunden habe, resultirt

$$(J, H) = -6036^c$$

als Ausdruck für die Affinität zwischen Jod und Wasserstoff in dem gasförmigen Jodwasserstoff.

4. *Sauerstoff.* Die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff habe ich durch die directe Verbrennung ermittelt, wie ich es schon in diesen Berichten (IV. 944) mitgetheilt habe. Mein Resultat ist

$$(H^2, O) = 68357^c.$$

Die Quantität des in jedem Versuche gebildeten Wassers betrug etwa 8 Gramm.

5. *Schwefel.* Zur Bestimmung der Affinität zwischen Wasserstoff und Schwefel im Schwefelwasserstoff SH^2 habe ich die

Reaction von gasförmigem Schwefelwasserstoff auf Jod in wässeriger Lösung untersucht. Anstatt ein reines Wasser, worin das Jod nur schwach löslich ist, habe ich eine verdünnte Lösung von Jodwasserstoff verwendet; da aber die Lösung von Jod in verdünnter Jodwasserstoffsäure ohne Wärmetönung stattfindet, ist der numerische Werth der Reaction derselbe, als wäre die Flüssigkeit reines Wasser. Ich habe nun gefunden, dass

$$(J^2, Aq, SH^2) = 21830^c.$$

Da nun nach dem Mitgetheilten

$$(J, H, Aq) = 13171^c,$$

erhält man für die Affinität des Wasserstoffs zum Schwefel den Werth

$$(H^2, S) = 4512^c.$$

In Pogg. Annal. CXL S. 528. habe ich meine Bestimmung der Wärme bei der Absorption von Schwefelwasserstoff durch Wasser mitgetheilt; es ist

$$(H^2S, Aq) = 4754^c,$$

und es resultirt demnach als Ausdruck für die Affinität in den von Wasser gelösten Schwefelwasserstoff

$$(H^2, S, Aq) = 9266^c$$

Da die Zahl für die Affinität im gasförmigen Schwefelwasserstoff nur für Schwefel in dem Zustande, wie er sich bei dieser Reaction aus der Lösung ausscheidet, nämlich als gelber, etwas elastischer Schwefel gilt, wird eine kleine Correction nothwendig, um diese Zahlen auf den rhombischen Schwefel übertragen zu können.

6. *Stickstoff.* Ich habe schon früher mitgetheilt, dass ich die Affinität des Wasserstoffs zum Stickstoff durch Reaction von Chlor auf wässrige Ammoniaklösung bestimmt habe, und dass meine Bestimmung der Wärme bei dieser Reaction stark von den älteren Bestimmungen abweicht. Ich habe gefunden

$$(nNH^3Aq, Cl) = 39871^c,$$

d. h. wenn Chlor auf eine wässrige Ammoniaklösung wirkt, dann ist die Wärme für jedes Atom Chlor 39871°. Nach meiner Bestimmung der Neutralisationswärme für Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak (Pogg. Annal, CXLIII S. 529)

$$(HClAq, NH^3Aq) = 12270^c$$

und der oben mitgetheilten Grösse der Affinität zwischen Chlor und Wasserstoff, leitet sich für die Affinität zwischen Wasserstoff und Stickstoff im Ammoniakwasser folgender Werth ab:

$$(N, H^3, Aq) = 35142^c.$$

Da nun nach meiner Bestimmung die Absorptionswärme des Ammoniaks

$$(NH^3, Aq) = 8435^c$$

beträgt, erhält man als Ausdruck für die Affinität zwischen Wasserstoff und Stickstoff im gasförmigen Zustande

$$(N, H^3) = 26707^c.$$

Durch Verbindung des Ammoniaks mit den Wasserstoffsäuren bilden sich die Ammoniumverbindungen; für diese Verbindung erhält man den Ausdruck für die Affinität ihrer Grundbestandtheile auf folgende Art, z. B.

$$(N, H^4, Cl, Aq) = (N, H^3, Aq) + (H, Cl, Aq) + (NH^3Aq, HClAq)$$

und in ähnlicher Weise für die übrigen Verbindungen. Da ich alle zur Berechnung nöthigen Grössen bestimmt und publicirt habe, lässt sich die Rechnung ausführen; es ist dann

$$(N, H^4, Cl, Aq) = 86730^c$$
$$(N, H^4, Br, Aq) = 75790$$
$$(N, H^4, J, Aq) = 60580$$
$$(N, H^5, S, Aq) = 50600.$$

Da ferner die latente Lösungswärme der ersten drei Verbindungen nach meinen Untersuchungen die folgenden sind

$$(NH^4Cl, Aq) = -3880^c$$
$$(NH^4Br, Aq) = -4380$$
$$(NH^4J, Aq) = -3550,$$

erhält man für die Affinität in den Ammoniumverbindungen im festen krystallisirten Zustande:

$$(N, H^4, Cl) = 90610^c$$
$$(N, H^4, Br) = 80170$$
$$(N, H^4, J) = 64130.$$

7. *Kohlenstoff.* Die Affinität zwischen dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff wird aus der durch Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entwickelten Wärme abgeleitet. Diese Verbrennungswärme ist für das Sumpfgas und das Aethylen schon mehrfach bestimmt worden; ich habe die Untersuchung auf das Acetylen ausgedehnt.

a. Sumpfgas, CH^4. Die Verbrennungswärme dieses Kohlenwasserstoffes ist von Dulong, Andrews, Favre und Silbermann in sehr übereinstimmender Art gefunden; die Abweichungen betragen kaum 1 pCt. vom gemeinschaftlichen Mittel. Ich adoptire dieses Mittel oder 13119^c für die Verbrennungswärme für 1 Gramm Sumpfgas. Die Wärme für jedes Molekül ist demnach

$$(CH^4, O^4) = 16.13119^c = 209900^c.$$

Aus diesem Werth leitet sich die Affinität zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff folgendermaassen ab:

$$(CH^4, O^4) = 209900^c = (C, O^2) + 2(H^2, O) - (C, H^4).$$

Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ändert sich mit dem Zustande desselben; wir wollen desshalb den Graphit als den normalen Kohlenstoff annehmen und den von Favre und Silbermann be-

stimmten Brennwerth desselben 7800^c pro Gramm benutzen. Es ist dann für Graphit

$$(C, O^2) = 93600^c \text{ Favre und Silbermann}$$
$$(H^2, O) = 68357 \text{ Thomsen}$$

und es resultirt dann

$$(C, H^4) = 20420^c.$$

Dass die Zahl sich um etwa 3000^c ändert, wenn man von der Holzkohle anstatt Graphits ausgeht, ist selbstverständlich; wir wollen aber alle künftigen Zahlen ebenfalls auf Graphit als Ausgangspunkt bestimmen.

Die Affinität in dem gesättigten Kohlenwasserstoff CH^4 ist demnach positiv und pr. Molekül 20420^c.

b. Aethylen. Obgleich die Verbrennungswärme des Aethylens schon früher bestimmt worden ist, habe ich doch die hierher gehörigen Versuche selbst wiederholt, um eine sichere Grundlage für die Vergleichung der von mir bestimmten Verbrennungswärme des Acetylens zu gewinnen. Meine Bestimmung giebt

$$(C^2 H^4, O^6) = 334800^c$$

oder für 1 Gramm Aethylen 11958^c, während das Mittel der älteren Untersuchungen 11943^c gegeben hat, oder sehr genau dieselbe Grösse. Weil nun

$$(C^2 H^4, O^6) = 2(C, O^2) + 2(H^2, O) - (C^2, H^4)$$

ist, findet man mit Benutzung der genannten Zahlen

$$(C^2, H^4) = -10880^c.$$

c. Acetylen. Die Verbrennung des Acetylens habe ich ganz in ähnlicher Weise wie diejenige des Aethylens vollzogen. Das Resultat ist

$$(C^2 H^2, O^5) = 310570^c$$

oder für 1 Gramm Acetylen 11945^c. Das Acetylen und das Aethylen besitzen also für gleiche Gewichte dieselbe Verbrennungswärme. Da nun

$$(C^2 H^2, O^5) = 2(C, O^2) + (H^2, O) - (C^2, H^2)$$

ist; resultirt für die Affinität zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff im Acetylen

$$(C^2, H^2) = -55010^c.$$

Den hier mitgetheilten Zahlenresultaten werde ich einige Bemerkungen von allgemeinem Interesse beifügen.

Bekanntlich kann man die Metalloide in natürliche Familien eintheilen, deren einzelne Glieder eine grosse chemische Uebereinstimmung zeigen und deren entsprechende Atomzahlen sich in ähnlicher Art ändern. Für die 4 natürlichen Gruppen der Metalloide lässt sich bezüglich der Affinität zum Sauerstoff folgender allgemeine Satz aufstellen.

Die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloiden ist in den gesättigten Verbindungen für das erste Glied jeder der 4 natürlichen Familien positiv; sie nimmt aber mit dem steigenden Atomgewicht der folgenden Glieder ab, und wird für die höheren Glieder negativ.

Die negative Affinität finden wir beim Jod, ebenfalls nach den Untersuchungen von Hrn. Hautefeuille beim Selen. Ferner zeigt das ganze Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffs, dass auch hier die Affinität negativ sein muss. In der Kohlenstoffgruppe tritt die negative Affinität schon beim zweiten Gliede, dem Silicium hervor.

Es lassen sich verschiedene Hypothesen zur Erklärung dieser Thatsache aufstellen; da wir aber über die Natur der Kraft, welche wir Affinität nennen, fast keine Kenntniss haben, bleibt es noch immer etwas frühzeitig solche Hypothesen aufzustellen. Jedenfalls muss man aber, wenn eine solche Hypothese sich an die Molekulartheorie anknüpfen soll, sich erinnern, dass, wenn z. B. die Verbrennungswärme des Chlors im Wasserstoff durch den Ausdruck

$$(Cl, H) = 22001^c.$$

gegeben wird, dieser Ausdruck eigentlich nicht correct ist; denn es reagiren stets Moleküle auf Moleküle und das Resultat des Versuches ist demnach mehr correct

$$(Cl^2, H^2) = 44002^c.$$

Wollte man den der erstgenannten Formel entsprechenden Werth suchen, dann müsste man die Zersetzung der Chlor- und Wasserstoffmoleküle in die Berechnung hineinziehen, denn es ist in correcter Weise

$$(Cl^2, H^2) = 2\,(Cl, H) - (Cl, Cl) - (H, H),$$

aber über die relative Grösse der einzelnen Glieder der rechten Seite der Gleichung haben wir noch keine Kenntniss.

Ein interessantes Phänomen in dieser Beziehung bietet die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe dar. Es ist nämlich

$$(C^2, H^2) = -55010^c$$
$$(C^2, H^4) = -10880$$
$$(C, H^4) = +20420.$$

Die Bildung des ersten dieser Kohlenwasserstoffe, des Acetylens ist von einer sehr bedeutenden Wärmeabsorption begleitet, und man könnte demnach geneigt sein, hieraus den Schluss zu ziehen, dass die Affinität zwischen dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff negativ sei. Nun ist es aber der Fall, dass die nächsten Moleküle Wasserstoff sich mit dem schon gebildeten niederen Kohlenwasserstoffe unter einer bedeutenden Wärmeentwicklung verbinden, denn es ist

$$(C^2, H^2) = -55010$$
$$(C^2, H^4) - (C^2, H^2) = (C^2 H^2, H^2) = +44130$$
$$2(C, H^4) - (C^2, H^4) = (C^2 H^4, H^4) = +51720$$

und es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass die Affinität zwischen dem Kohlenstoff und Wasserstoff in der That positiv ist, was auch aus der Bestimmung

$$(C, H^4) = +20420^c$$

hervorgeht. Was mag nun die Ursache des eigenthümlichen Phänomens sein, dass der Kohlenstoff sich gegen Wasserstoff selbst bei hoher Temperatur als unwirksam verhält, so dass er erst bei der höchsten bekannten Temperatur unter dem Einflusse des electrischen Flammenbogens, sich mit Wasserstoff verbindet und zwar unter Absorption von einer bedeutenden Wärmemenge, dass aber einmal mit Wasserstoff zu Acetylen verbunden, sich die Affinität zum Wasserstoff als unbefriedigt zeigt, so dass fernere Quantitäten Wasserstoff sich mit dem Acetylen leicht und mit Wärmeentwicklung verbinden!

Betrachtet man das allgemeine Verhalten des Kohlenstoffs etwas näher, dann wird es deutlich, dass das oben besprochene Phänomen als Typus für das Verhalten des Kohlenstoffs gegen alle anderen Körper betrachtet werden kann. Mit keinem Grundstoff verbindet sich der Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur; es bedarf stets einer hohen Temperatur, um ihn mit andern Körpern zu verbinden, wenn überhaupt solche Verbindungen möglich sind. Es verbindet sich z. B. Sauerstoff mit Schwefel direct, mit Kohlenstoff aber erst bei hoher Temperatur, während die übrigen Metalloide mit Ausnahme des Wasserstoffs sich selbst bei sehr hoher Temperatur mit Kohlenstoff nicht verbinden. Wenn aber die Verbindungen einmal gebildet sind, zeigen sie eine grosse Beständigkeit in der Hitze, wie z. B. das Cyan und der Chlorkohlenstoff, und lassen sich auch leicht mit andern Körpern verbinden oder umsetzen, wie z. B. das Kohlenoxyd mit Sauerstoff zu Oxalsäure und Kohlensäure, mit Chlor zu Chlorkohlenoxyd, mit Natronhydrat zu Ameisensäure u. s. w.

Ganz in Uebereinstimmung mit diesem Verhalten des Kohlenstoffs zeigt es sich, dass die Bildung der einfachen Kohlenstoffverbindungen stets, bis auf eine Ausnahme, von einer Wärmeabsorption begleitet ist oder sein würde, falls die directe darstellbar wäre; es ist dieses z. B. der Fall mit den Acetylen, dem Cyan, dem Schwefelkohlenstoff und dem Chlorkohlenstoff. Nur eine Ausnahme ist bekannt: nur mit dem Sauerstoff verbindet sich der Kohlenstoff unter Wärmeentwicklung, selbst wenn sich nur die niedrigste Oxydationsstufe, das Kohlenoxyd bildet. Vergleicht man aber das Wärmephänomen bei der Bildung der beiden Oxydationsstufen des Kohlenstoffes etwas näher, dann zeigt sich das Verhalten zum Sauerstoff nur als eine scheinbare Ausnahme. Es ist nämlich

$$(C, O) = 26800^c$$
$$(CO, O) = 66800.$$

Während demnach das erste Atom Sauerstoff, welcher sich mit dem Kohlenstoff verbindet, nur 26800^c entwickelt, ist die Wärmeentwicklung des zweiten Atom Sauerstoff, welcher das Kohlenoxyd in Kohlensäure umändert, 66800^c oder 2½ mal so gross. Nach Allem, was die Untersuchungen über Oxydation anderer Körper lehren, muss man annehmen, dass das erste Sauerstoffatom die grösste, die folgenden aber eine schwächere Wärmeentwicklung oder wenigstens nicht wie hier, eine bedeutend grössere erzeugen. Es lässt sich desshalb wohl schliessen, dass, wäre die Affinität des Sauerstoffs zum Kohlenstoff überhaupt nicht so gross wie sie ist, dann würde auch hier das erste Oxydationsprodukt mit einer scheinbaren negativen Affinität auftreten.

Das ganze Verhalten des Kohlenstoffs lässt sich einfach dadurch erklären, dass der Kohlenstoff sich in dem Zustande, wie wir ihn als Kohle, Graphit oder Diamant kennen, in einem negativen oder passiven Zustande befindet, aus welchem er erst herausgebracht werden muss, bevor er mit anderen Grundstoffen chemische Verbindungen bilden kann, und dass ein Kraftaufwand erforderlich ist, um die Ueberführung des Kohlenstoffs von dem passiven Zustande in einen demjenigen anderer Grundstoffe entsprechenden zu bewirken. Die Grösse dieses Kraftaufwandes lässt sich aus den bekannten Daten noch nicht genau bestimmen; es scheint aber, dass sie sehr bedeutend, etwa 70000^c für jedes Atom Kohlenstoff sein wird. Es ist demnach eine solche Wärmemenge, welche jedes Atom Kohlenstoff bei der höheren Temperatur, bei welcher er sich mit andern Körpern verbindet, aus seiner Umgebung aufnehmen muss, nöthig, bevor er sich mit diesen vereinigt; dann aber tritt der modificirte Kohlenstoff mit seiner specifischen Affinität in Thätigkeit. Die mit der Temperatur stark wachsende specifische Wärme des Kohlenstoffs (Weber, diese Berichte V. S. 303) spricht auch zum Gunsten der Annahme, dass der Kohlenstoff, bevor er chemische Verbindungen bilden kann, seinen molekularen Zustand bedeutend ändern muss. Ich werde in einer besonderen Mittheilung diese und verwandte Phänomene näher besprechen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, October 1872.

211. A. Faust und H Müller: Ueber (Meta?) Chlorphenol und dessen Nitroderivate.

(Eingegangen am 13. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Das Auftreten zweier isomerer Nitro und Sulpho-Phenole beim Einwirken von Salpetersäure bez. Schwefelsäure auf Phenol machte es in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch bei der Einwirkung von Chlor auf Phenol zwei isomere Monochlorphenole auftreten. Es ist uns auch gelungen, das zweite Monochlorphenol unter den Produkten der Einwirkung von Chlor auf Phenol zu finden.

500 Gramm krystallisirtes, farbloses Phenol wurden geschmolzen und, ohne Abkühlung, so lange trocknes Chlor hineingeleitet, bis das Gewicht des Phenols um 200 Gramm zugenommen hatte; es sind dies einige Gramme Chlor mehr, als zur Bildung von Monochlorphenol erforderlich ist.

Darauf wurde die rothe Flüssigkeit destillirt; sie siedete zwischen 175 bis 220°. Der zwischen 175 bis 200° siedende Theil wurde für sich aufgefangen und wiederholt bis zu einem festen Siedepunkt fractionirt. Dieser lag bei 175,5—177° und das Produkt war das gesuchte Monochlorphenol.

Dieses Monochlorphenol ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die selbst bei —15° nicht fest wird und bei 175,5—177° — also 5 Grade niedriger als seine Muttersubstanz — siedet; es besitzt den eigenthümlichen unangenehmen und anhaftenden Geruch der gechlorten Phenole im Allgemeinen.

Dieses Monochlorphenol ist identisch mit demjenigen, welches Schmitt*) durch Destillation des Platindoppelsalzes des salzsauren Diazophenols (aus flüchtigem Nitrophenol) in kleiner Menge erhalten, aber nicht weiter untersucht hat.

Wir haben diesen Versuch von Schmitt wiederholt und können seine Angaben im Allgemeinen bestätigen. Das erhaltene Rohprodukt siedete zwischen 175—195°; es ist also kein einheitlicher Körper. Doch gelingt es nach einigen fractionirten Destillationen leicht den zwischen 175—177° siedenden Theil zu isoliren. Wir haben auch die Nitroprodukte dieses Chlorphenols und des, durch Einleiten von Chlor in Phenol erhaltenen, Chlorphenols untersucht und beide identisch gefunden.

Dieses neue Chlorphenol enthält also das Chlor an der Stelle, an welcher im flüchtigen Nitrophenol die Nitrogruppe steht. Man nimmt an, dass diese Stellung die Meta-Stellung sei, wofür einige Thatsachen sprechen; wir sind jetzt damit beschäftigt, die Kalischmelze unseres Chorphenols hierauf zu untersuchen.

*) Diese Berichte I, 68.

Mit verdünnter Salpetersäure bildet dies Chlorphenol zwei isomere Mononitrochlorphenole. Hierzu trugen wir es allmälig in Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. ein, die vorher mit gleichen Theilen Wasser verdünnt war, liessen das Gemisch 24 Stunden kalt aufeinander einwirken und verwandelten dann die Nitroprodukte in Baryumsalze. Es war leicht, in den Baryumsalzen zwei verschiedene Krystallformen zu erkennen und diese, durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser, von einander zu trennen.

Das eine Chlornitrophenol ist bis jetzt noch unbekannt gewesen, das andere ist identisch mit den Orthonitrochlorphenol. Wir werden das erste als Chlornitrophenol und das zweite als Chlororthonitrophenol beschreiben.

Das Chlornitrophenol, $C_6 H_4 [NO_2] Cl O$, scheidet sich aus seiner heissen wässrigen Lösung theils als Oel, theils in gelben weichen und feinen Nadeln ab. Es hat einen starken safranartigen Geruch, ist sehr flüchtig mit Wasserdämpfen und schmilzt bei 70° — Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und krystallisirt aus Chloroform in schlecht ausgebildeten gelben, platten Nadeln.

Chlornitrophenol Kalium $C_6 H_3 Cl(NO_2)OK$ krystallisirt in rothen, glänzenden, langen, platten Nadeln und ist leicht löslich in Wasser.

Chlornitrophenol-Calcium, $(C_6 H_3 Cl N O_2 O)_2 Ca + H_2 O$, bildet rothbraune, kurze Prismen, die oft warzig gruppirt sind; ist ziemlich löslich in Wasser.

Chlornitrophenol-Baryum, $(C_6 H_3 Cl N O_2 O)_2 Ba + H_2 O$, bildet kupferbraune, kurze Blätter, die meistens zu kleinen Warzen vereinigt sind. Schwer löslich in kaltem Wasser, in heissem nicht viel löslicher; die heiss gesättigte Lösung setzt nach dem Erkalten nur wenige Krystalle ab.

Chlornitrophenol-Silber, $C_6 H_3 Cl(NO_2) O Ag$, bildet carmoisinrothe, glänzende Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind.

Chlororthonitrophenol, $C_6 H_4 (NO_2) ClO$, scheidet sich aus seiner Lösung in heissem Wasser theils als allmälig erstarrendes Oel, theils in milchweissen, seidegläuzenden Nadeln ab. Es ist etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmilzt bei 110—111°. Es ist identisch mit dem zuerst von dem Einen von uns*) aus dem bei 111° schmelzenden Chlordinitrophenol, durch Herausnahme einer Nitrogruppe, erhaltenen β Chlornitrophenol. Später**) erhielt es auch Armstrong durch Einführen von 1 Atom Chlor in Orthonitrophenol. Wir können diese Angabe von Armstrong bestätigen.

Chlororthonitrophenol-Baryum $(C_6 H_3 Cl NO_2 O)_2 Ba + 7 H_2 O$, krystallisirt aus heissem Wasser in dunkelgelben, glänzenden, langen Nadeln und ist leicht löslich in heissem Wasser.

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 339.
**) Chem. Soc. J. 10, 12. Zeitschrift für Chemie 1871, 591.

Chlororthonitrophenol-Calcium $(C_6 H_3 Cl NO_2 O)_2 Ca + 4H_2 O$, krystallisirt aus heissem Wasser in reingelben, langen, fächrig gruppirten Nadeln. Dieses schöne Salz ist nicht ganz leicht löslich in Wasser.

Durch Eintragen unseres Chlorphenols in Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. erhielten wir nur ein Chlordinitrophenol. Es krystallisirt aus Chloroform in irregulären sechsseitigen Tafeln, die bei 111° schmelzen und ist identisch mit dem zuerst von Faust und Saame*) beschriebenen β Chlordinitrophenol. Darauf erhielt dieses Chlordinitrophenol Faust**) wieder 1. durch Einführen von Chlor in Dinitrophenol von 114° Schmelzpunkt; 2. durch Reduction der Pikrinsäure zu Amidodinitrophenol, Verwandeln dieses in die Diazoverbindung und Zersetzen durch Kochen mit Salzsäure und 3. durch Einleiten von Chlor in ein Gemenge von Para- und Meta-Sulfophenol und späteres Nitriren.

Später stellte Armstrong***) dieses Chlordinitrophenol dar 1. durch Einführen von Chlor in Dinitrophenol von 114° Schmelzp. bei Gegenwart von Antimonpentachlorid, 2. durch Nitriren von Dichlorphenolparasulfosäure, 3. durch weiteres vorsichtiges Nitriren von Orthonitrodichlorphenol Schmelzp. 125° und 4. durch Nitriren von Orthonitrochlorphenol.

Chlordinitrophenol-Baryum $(C_6 H_2 Cl (NO_2)_2 O)_2 Ba + 9-10 H_2 O$. Krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen gelben Prismen, die nach dem Austreiben des Krystallwassers ziegelroth werden. Dies Salz scheint mit 10 Atomen Wasser zu krystallisiren und etwas davon an der Luft leicht zu verlieren; wir erhielten bei vielen Krystallwasserbestimmungen Zahlen, die für 9, 9½ und 10 Atome Krystallwasser stimmen.

Mitunter erhält man dieses Baryumsalz auch in dicken, schweren, gelben Prismen mit 14,5 pCt. Krystallwasser. Versetzt man eine Lösung dieses Chlordinitrophenols in Ammoniak mit einer Lösung von Chlorbaryum, so fällt ein schwer lösliches, in kurzen blassgelben Nadeln krystallisirendes Ammondoppelsalz heraus, welches nach der Formel $(C_6 H_2 Cl (NO_2)_2 O)_2 Ba + 2C_6 H_2 Cl (NO_2)_2 O NH_4 + 12 H_2 O$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Göttingen, 11. October 1872.

---

*) Annalen Chemie Ph. 7. Suppl.-Band, 196.
**) Zeitschrift für Chemie 1871, 389.
***) Chem. Soc. J. 10, 12. Zeitschrift für Chemie 1871, 590—592, 516—522 und 677—679. Chem. Soc. J. (2) 9, 1112 und 10, 98.

212. A. Emmerling: Ueber die chemischen Vorgänge in der Pflanze.

(Eingegangen am 13. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die chemischen Processe, welche sich in der Pflanze vollziehen, sind unserer Erkenntniss noch beinahe völlig verschlossen. Wir kennen zwar eine Reihe von Beziehungen, welche zwischen diesen und jenen Stoffwechselprodukten stattfinden — ich erwähne nur jene, welche man zwischen Chlorophyll und Stärkemehl festgestellt hat — sowie manche Beziehungen zwischen den in der Pflanze erzeugten organischen Stoffen zu gewissen Aschenbestandtheilen derselben, wie jene, welche zwischen Kalium und Stärkemehl durch die schöne Arbeit von Nobbe auf's evidenteste nachgewiesen wurde — auch soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich in den neueren Forschungen der organischen Chemie öfters das Bestrebungen kund giebt, das Dunkel, welches über den synthetischen Vorgängen in der Pflanze noch schwebt, aufzuhellen; allein trotz aller Bemühungen der Chemiker und Physiologen sind uns die wahren chemischen Vorgänge noch verhüllt, und für keine Bildung oder Zersetzung in der Pflanze ist es gelungen, den Reactionsverlauf mit Sicherheit festzustellen.

Der Grund hiervon liegt in der grossen Schwierigkeit des pflanzen-physiologisch chemischen Experiments. Die chemischen Reactionen der Pflanze vollziehen sich grossentheils in dem Plasma der Zellen, welches wir als ein Gemenge vieler meist unbekannter Stoffe zu betrachten haben, die unter dem Einflusse physikalischer Kräfte einer fortwährenden Umwandlung unterworfen sind. Wir besitzen noch keine Methoden, mit einem solchen Gemenge zu experimentiren, einzelne Stoffe daraus zu isoliren oder in allen Umwandlungsphasen zu verfolgen und es blieb daher der mikroskopischen Forschung bisher allein vorbehalten, die Vorgänge im Protoplasma, soweit sich solche dem Auge wahrnehmbar machen, zu beobachten. Die Chemie dagegen suchte auf einem anderen Wege sich der Lösung der Aufgabe zu nähern; sie ermittelte die Abhängigkeit der Wachsthumserscheinungen von der Gegenwart bestimmter Mineralstoffe und suchte dadurch die physiologische Bedeutung der letzteren festzustellen, wie es neuerdings in der erwähnten Untersuchung von Nobbe geschehen ist.

Hat diese Methode nun auch in der angedeuteten Richtung die interessantesten und mannichfaltigsten Resultate zu Tage gefördert, und uns über die Nothwendigkeit und die allgemeinen physiologischen Functionen einiger Aschenbestandtheile die schönsten Aufschlüsse gegeben, so vermochte sie uns doch nicht die wahren chemischen Vorgänge, d. h. die Art und Weise, wie die einzelnen Mineralstoffe in den Bildungsprocess der organischen Substanzen eingreifen, aufzuklä-

ren. Jeder Versuch in dieser Richtung scheitert immer wieder an den oben angedeuteten Schwierigkeiten des Experiments und die mikroskopische Forschung bleibt immer nur ein sehr ungenügender Ersatz für die chemische. Um auf diesem Gebiete Fortschritte zu machen, handelt es sich vor Allem darum, neue Methoden zu finden, die ein tieferes Eindringen in das verwickelte Problem gestatten.

Ich habe versucht nach einer Methode zu operiren, welche meines Wissens auf dem bezeichneten Felde noch neu ist und welche sich von anderen Methoden wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie aus bekannten Thatsachen, sowie mit Hülfe neuer Versuche ausserhalb der Pflanze, Schlüsse zu ziehen sucht auf die Vorgänge, welche innerhalb derselben stattfinden.

Ich ging von der Ueberlegung aus, ob es nicht möglich sei, gewisse Reactionen in der Pflanze von vorn herein festzustellen, aus gewissen gegebenen Anfangszuständen der in der Pflanze wirksamen Agentien deren weitere Umwandlungen oder gegenseitige Einwirkungen deductiv abzuleiten. Indem ich mich bemühte, das für meine Schlussfolgerungen erforderliche Material an chemischen Thatsachen zu ergänzen, kam ich zu der Untersuchung einiger einfachen chemischen Reactionen, deren Hauptresultate ich in Folgendem mittheilen werde.

Ich richtete mein Augenmerk zunächst auf gewisse primäre Vorgänge in der Pflanze; ich überlegte, welche Umwandlungen die von der Pflanzenwurzel aufgesaugte Lösung von Mineralsalzen bei ihrem Verweilen in der Pflanze erleiden müsse. Jene Lösung kommt in Berührung mit den sauren Säften welche die Pflanze producirt und welche stets einen gewissen Gehalt an freien Pflanzensäuren (Oxal-, Wein-, Aepfelsäure etc.) enthalten. Indem ich diese organischen Säuren, wenigstens bezüglich der Wirkung auf Mineralsalze, als die chemisch activsten Bestandtheile der Säfte betrachtete, stellte ich mir die Aufgabe: die Einwirkungen der Pflanzensäuren auf diejenigen Mineralsalze zu studiren, welche für die Pflanzenernährung von Bedeutung sind.

Der grossen Ausdehnung dieses Untersuchungsgebietes wegen musste ich mich für den Anfang auf wenige specielle Fälle beschränken, und ich wählte dazu solche, deren Eintreffen in der Pflanze mir zweifellos erschien.

Es kann als feststehend bezeichnet werden, dass die Pflanzen allgemein salpetersaure Salze aus dem Boden aufnehmen, und ebenso sicher ist die Oxalsäure, eine in den meisten Pflanzen verbreitete Säure; ich untersuchte daher zunächst: die Einwirkung der Oxalsäure auf die salpetersauren Salze des Kalks, Kalis, Natrons.

Sehr einfach waren die Versuche mit dem Kalksalze darzustellen. Im Allgemeinen wandte ich nur sehr verdünnte Lösungen an, um den

Verhältnissen, wie sie allein für die Pflanze Geltung haben können, einigermaassen zu entsprechen. Ich untersuchte nur die Reaction zwischen Oxalsäure und salpetersaurem Kalk unter allen möglichen Bedingungen; ich bestimmte den Einfluss der Zeit, der Concentration, des Ueberschusses an dem einen oder andern Agens, der Gegenwart fremder Salze — kurz ich stellte den Verlauf der Reaction nach allen Richtungen hin fest.

Die letztere besteht nun darin, dass die Oxalsäure einen Theil des Kalkes in krystallinischer Form abscheidet, während Salpetersäure in Freiheit tritt. Die Quantität des ausgefällten Kalkes hängt ab von den Bedingungen des Versuchs. Sie ist um so geringer, je grösser die Verdünnung und je kürzer die Dauer der Einwirkung. Die Menge des Niederschlags ist jedoch selbst bei grossen Verdünnungen relativ bedeutend und nähert sich bei hinreichender Dauer der Einwirkung vollständiger Fällung. Ein Beispiel möge hinreichen, dies zu beweisen:

Bei einer Verdünnung entsprechend 1 Aequivalent = 28 Kalk (in Form des salpetersauren Salzes) und 1 Aeq. Oxalsäure in 200,000 C.C. Wasser, wurde von obigen 28 Kalk ausgefällt:

nach 15 Min.	—13.2	oder	47.1	pCt.
- 18 St.	—20.8	-	74.2	-
- 70 St.	—22.4	-	80.0	-
- 168 St.	—22.8	-	81.4	-

Die Entstehung eines Niederschlags hört erst bei ungeheuren Verdünnungen auf, wo der Abscheidung schon durch die Löslichkeit des oxalsauren Kalkes eine Grenze gesetzt wird.

Das weitere Studium der Reaction ergab noch manche beachtenswerthe Thatsache. So fand ich, dass die Abscheidung des oxalsauren Kalkes nicht allein durch einen Ueberschuss von salpetersaurem Kalk, sondern auch von Oxalsäure vermehrt wird, während Salpetersäure lösend wirkt. Die hieraus entspringende Vermuthung, dass die Lösungsfähigkeit der Salpetersäure durch Zusatz von Oxalsäure herabgedrückt werden könne, fand ich bestätigt, so dass gewissermaassen die eine Säure durch die andere abgestumpft wird. In Bezug auf weitere Details muss ich auf die demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung verweisen.

Das Hauptresultat, zu welchem mich diese Untersuchungen führten, ist also Folgendes: Unter allen Umständen wirken salpetersaurer Kalk und Oxalsäure in verdünnten Lösungen so aufeinander ein, dass sich unter Freiwerden von Salpetersäure krystallinischer oxalsaurer Kalk abscheidet. Da die genannten Stoffe nun jedenfalls auch in den Säften der Pflanze zusammentreffen, so muss hier dieselbe Reaction stattfinden, woraus hervorgeht, dass die Pflanzensäfte freie Salpetersäure enthalten müssen.

Der sich abscheidende oxalsaure Kalk spielt in der Pflanze die Rolle eines Nebenprodukts; er wird an geeigneten Orten, sei es in Pflanzenzellen oder zwischen Membranen aufgespeichert. Eine wesentliche Stütze für meine Ansichten ergab die mikroskopische Untersuchung der bei meinen Versuchen erhaltenen Niederschläge. Der feinkörnige Niederschlag erscheint unter dem Mikroskope in deutlichen, wohlausgebildeten Krystallen, deren Grösse und Gruppirung von dem Grade der Verdünnung abzuhängen scheint. Die Formen dieser Krystalle stimmen nun genau überein mit denjenigen, in welchen der oxalsaure Kalk in der Pflanze am häufigsten erscheint. Es sind monoklinoëdrische Prismen von Orthoklasform, die eine ausserordentliche Neigung zur Zwillingsbildung besitzen und sich häufig zu jenen complicirten Krystallaggregaten vereinigen, die man auch in den Pflanzen so oft zu beobachten Gelegenheit hat und welche der Botaniker ihrer eigenthümlichen Gestaltung wegen als Morgensterne bezeichnet. Raphiden habe ich dagegen auf künstlichem Wege noch nicht erhalten können, zweifle jedoch nicht, dass mir dies durch geeignete Veränderung der äusseren Bedingungen des Versuchs noch gelingen wird.

Viel schwieriger als die Untersuchung der Zersetzung des Kalksalzes war die Entscheidung der Frage, ob der Kali- oder Natronsalpeter eine analoge Umwandlung erleide. Wenn auch bekannt war, dass durch Destillation von Kalisalpeter mit Oxalsäure bei Gegenwart von wenig Wasser Dämpfe von Salpetersäure entweichen, so wäre es doch völlig unberechtigt gewesen, einen Schluss hieraus zu ziehen auf die Vorgänge in sehr verdünnten Lösungen. Ich musste mich daher nach einer Methode umsehen, welche jene Wechselzersetzungen nicht allein in verdünnter Auflösung, sondern auch mit Ausschluss eines jeden chemischen Reagens, durch dessen Zusatz sich die Bedingungen der Einwirkung ändern würden, nachzuweisen erlaubte. Ich war so glücklich, eine Methode zu finden, welche diesen Anforderungen auf's beste entsprach und mir — wenn auch auf etwas umständlichem Wege — die gewünschten Thatsachen lieferte. Zugleich hat die Methode den Vortheil allgemeiner Anwendbarkeit, und Fragen, wie die über die Wechselzersetzung von Salzen, z. B. von Chlornatrium und schwefelsaurer Magnesia in Lösung, werden sich mit ihrer Hülfe erfolgreich bearbeiten lassen.

Die neue Methode beruht auf der Diffusion. Folgende Betrachtung möge das Princip derselben veranschaulichen. Denken wir uns die Lösung eines Salzes, von dem wir voraussetzen, dass es durch die chemischen Kräfte des Wassers keine Veränderung erleide, direct (ohne Anwendung einer Membran) in reines Wasser diffundirend, indem man auf die Salzlösung vorsichtig eine Schicht Wasser bringt und das Ganze dann an einem ruhigen Orte sich selbst überlässt.

Nach einiger Zeit werden sich in Schichten verschiedener Höhe wechselnde Mengen von Salz befinden, aber das Verhältniss zwischen Säure und Base wird überall dasselbe sein, da das Salz keine Zersetzung erlitt.

Denken wir uns nun aber der diffundirenden Salzlösung von vornherein einen zweiten Körper zugesetzt, der eine zersetzende Wirkung auf das Salz ausübt, so werden die neuen Componenten, von denen der eine die Säure, der andere die Base des Salzes enthält, ein verschiedenes Diffusionsvermögen besitzen und sich nach einiger Zeit in verschiedener Schichtenhöhe die beiden Bestandtheile des Salzes, daher nicht mehr in dem constanten Verhältniss der Aequivalente, sondern in einem variablen Verhältniss vorfinden. Indem man also die Diffusion rechtzeitig unterbricht und die in verschiedenen Schichten gelösten Stoffe durch genaue Analysen ermittelt, wird man aus den Resultaten der letzteren mit Sicherheit schliessen können, ob eine Zerlegung des Salzes stattfand. Die Einwände, welche sich etwa gegen die Anwendbarkeit dieser Methode erheben lassen, werde ich in der ausführlichen Mittheilung besprechen.

Nach dem beschriebenen Verfahren ist es mir nun gelungen, die Frage nach der Zersetzbarkeit salpetersaurer Alkalien in entscheidender Weise zu beantworten. Von den vielen Versuchen, die ich anstellte, will ich hier nur ein Beispiel vorführen. Ich liess etwa 1 Liter einer Lösung, welche auf 200,000 C.C. Wasser 1 Aeq. Oxalsäure und 1 Aeq. Kalisalpeter enthielt, in einem Cylinder vier Wochen lang in 1 Liter vorsichtig darüber geschichtetes Wasser diffundiren, und untersuchte hierauf die Flüssigkeit in zwei Hälften, einer oberen und einer unteren Schicht.

Hätte keine Zersetzung des Kalisalpeters stattgefunden, so würde ich nun in beiden Schichten äquivalente Verhältnisse zwischen Kali und Salpetersäure gefunden haben; ich fand jedoch in der oberen Schicht einen Ueberschuss über die dem gefundenen Kali äquivalente Menge Salpetersäure, in der unteren Schicht eine negative Abweichung. Hieraus konnte geschlossen werden, dass in der That eine Zersetzung stattgefunden hatte und eine Controle für die Richtigkeit der Analyse lag darin, dass die positive und negative Differenz der oberen und unteren Schicht bis auf die Versuchsfehler gleiche Werthe besitzen mussten. Die Differenz betrug

in der oberen Schicht = +0.020
in der unteren Schicht = —0.032.

Bei der geringen Menge Substanz, die der grossen Verdünnung der Lösung wegen nur zu Gebote stand, bei der Schwierigkeit der Salpetersäurebestimmung und dem constanten Einfluss der Versuchsfehler, durch welche die positive Differenz verkleinert, die negative vergrössert wird, konnte eine grössere Uebereinstimmung kaum er-

wartet werden. Uebrigens wurde das Resultat durch Wiederholungen des Versuchs bestätigt und die entsprechenden Versuche auch mit Natronsalpeter mit dem gleichen Erfolge durchgeführt.

Es kann hiernach keinem Zweifel mehr unterliegen, dass auch die salpetersauren Alkalien durch Oxalsäure in sehr verdünnten Auflösungen unter Freiwerden von Salpetersäure theilweise zersetzt werden.

Es fehlen nun freilich noch quantitative Ermittelungen über die relativen Mengen von freier Salpetersäure, welche hierbei entstehen solchen Bestimmungen scheinen jedoch ganz unüberwindliche Schwierigkeiten im Wege zu stehen, und ich musste mich daher vorläufig damit begnügen, die einfache Thatsache festgestellt zu haben. Uebrigens ist es wahrscheinlich, dass die salpetersauren Alkalien nur theilweise, und bei weitem nicht so vollständig als der salpetersaure Kalk, zerlegt werden, da sämmtliche Produkte der Reaction in Lösung bleiben und daher nach den bekannten Principien von dem chemischen Einfluss der Massen ein Gleichgewichtszustand eintritt, mit welchem die Reaction ihr Ende erreicht.

Durch diese Untersuchungen erhalten wir also das Bild eines bestimmten chemischen Vorgangs, wie er in der Pflanze stattfindet. Wir sehen, welchen Processen der so häufig in Pflanzen beobachtete oxalsaure Kalk, sowie auch das saure oxalsaure Kali, seinen Ursprung verdankt und gelangen zu der wichtigen Thatsache, dass die freie Salpetersäure ein in der Pflanze thätiges Agens ist, dem bei der Bildung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen jedenfalls eine bedeutsame Rolle zufällt. So verlockend es auch sein möchte, hieran weitere Speculationen zu knüpfen, so halte ich dies doch noch für verfrüht, so lange unsere Kenntnisse von den ersten Produkten der Kohlensäurereduction sich nicht über ihre jetzige Dürftigkeit erhoben haben. Sehr wahrscheinlich ist mir indessen, dass die Salpetersäure sich nicht lange unverändert erhält, sondern alsbald durch das mächtig reducirende Agens der Pflanze ergriffen, in Ammoniak oder Hydroxylamin übergeführt wird, die im nascirenden Zustande auf die gleichfalls im Entstehen begriffenen Reductionsprodukte der Kohlensäure einwirken, und so zur Bildung organischer Stickstoffverbindungen führen.

Kiel, chem. Lab. des landw. Generalvereins, den 11. Oct. 1872.

---

213. A. Franchimont: Ueber Heptylsäure aus dem Hexylalkohol des Heracleum-Oels.

(Eingegangen am 14. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Als Verfolg aus früheren Arbeiten, in Gemeinschaft mit Th. Zincke in diesen Berichten IV. S. 822. u. V. S. 19 mitgetheilt, über den, im ätherischen Oel von *Heracleum giganteum* vorkommenden, und aller Wahrscheinlichkeit nach normalen, Hexylalkohol und die aus ihm entstehende Capronsäure, sowie über die, aus dem ebenfalls in diesem Oel vorkommenden Octylalkohol dargestellte, Nonylsäure, habe ich nun auch den erwähnten Hexylalkohol in eine Säure mit sieben Kohlenstoffatomen verwandelt, und damit, wie ich hoffe, unsere Kenntnisse der normalen Fettsäuren vervollständigt.

Im Allgemeinen habe ich dieselbe Darstellungsmethode, wie früher für die Nonylsäure, auch jetzt wieder befolgt. Der Alkohol wurde also, mit rothem Phosphor und Jod, in Jodid verwandelt, dieses, nach fractionirter Destillation, mit Cyankalium und Alkohol erhitzt und das Gemenge schliesslich destillirt; das Destillat wurde ohne weitere Reinigung mit Kali gekocht und aus dem so erhaltenen Kalisalz die Säure durch Schwefelsäure abgeschieden, mit Phosphorsäure-Anhydrid getrocknet und destillirt.

Die Heptylsäure bildete, bei gewöhnlicher Temperatur, eine farblose, ölige Flüssigkeit von sehr schwachem Fettgeruch. Sie siedete unter einem auf 0° reducirten Barometerstand von 762,7 Mm, als der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf der Flüssigkeit war, bei 223°—224° C. Sie erstarrte in einem Gemisch von Kochsalz und Eis, dessen Temperatur — 18° C betrug, sofort zu einer blättrig krystallinischen Masse, welche bei — 8° C wieder völlig flüssig war; ebenso verhielt sich auch die aus dem krystallisirten Baryumsalz ausgeschiedene Säure. Ihr spec. Gew. beträgt 0,9212 bei 24° C.

Der Aethylaether $C_7 H_{13} (C_2 H_5) O_2$, mit absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure aus der Säure dargestellt, ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehmem Fruchtgeruch, welche bei 24° C. das spec. Gew. 0,874 hat und unter dem auf 0° reducirten Druck von 761,13 Mm. bei 187°—188° C. kocht (Thermometer ganz in Dampf). Er blieb bei —18° C. noch vollkommen flüssig.

Heptylsaures Natron krystallisirt aus Wasser in dünnen, flachen, vollkommen durchsichtigen, sternförmig vereinigten Nadeln.

Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes verliert beim Erwärmen Ammoniak und gesteht dann beim Erkalten zu einer milchigen Gallerte.

Heptylsaurer Baryt $(C_7 H_{13} O_2)_2 Ba$ durch Sättigen der Säure mit Barytwasser dargestellt, krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in glänzenden, sehr dünnen Blättchen, welche kein

Krystallwasser enthalten und bei 240° C. schmelzen. In absolutem Alkohol ist das Salz schwer löslich, aus der heiss gesättigten Lösung setzen sich beim Erkalten feine Nadeln ab. Die kalt gesättigte wässrige Lösung, über Schwefelsäure verdunstet, lieferte kleine, spitz rautenförmige, ziemlich dicke Tafeln, welche, nach dem Trocknen an der Luft, kein Wasser enthielten.

Heptylsaurer Kalk $(C_7 H_{13} O_2)_2 Ca + H_2 O$ durch Fällen einer Chlorcalciumlösung mit der Ammoniaksalzlösung der Säure und Krystallisiren aus heissem Wasser erhalten, bildete sehr dünne, flache, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die, getrocknet, wie atlasglänzende Blättchen aussehen. Durch Kochen mit Wasser scheint das Salz zersetzt zu werden, indem ein Theil der Säure sich verflüchtigt und ein Gemenge basischer Salzen entsteht. In siedendem, absolutem Alkohol ist est ziemlich leicht löslich und beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt es in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Heptylsaures Zink $(C_7 H_{13} O_2)_2 Zn + \frac{1}{2} H_2 O$ durch Fällen einer Zinksulfatlösung mit dem Ammoniaksalz stimmte mit dieser Formel. Aus warmen, absolutem Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt, enthielt es zwei Moleküle Alkohol. Diese Krystalle schienen unter der Flüssigkeit sternförmig vereinigte kurze Prismen, nach dem Trocknen atlasglänzende Schuppen. Der Schmelzpunkt dieses an der Luft getrockneten Salzes liegt bei 132° C. In Wasser ist es sehr schwer löslich und kann deshalb nicht daraus krystallisirt erhalten werden, beim Kochen mit Wasser und auch mit Alkohol wird es zersetzt, indem eine basische in Wasser und Alkohol so gut wie unlösliche Verbindung entsteht.

Heptylsaures Cadmium $(C_7 H_{13} O_2)_2 Cd + \frac{1}{2} H_2 O$, wie das Zinksalz dargestellt, ist in Wasser, selbst in siedendem, schwer löslich. In kaltem, absolutem Alkohol ist es leicht löslich und liefert beim Verdunsten dieser Lösung schöne, atlasglänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 96° C. liegt. Beim Kochen mit Wasser oder mit Alkohol wird es nicht zersetzt.

Heptylsaures Blei $(C_7 H_{13} O_2)_2 Pb$. durch Fällen einer neutralen Bleiacetatlösung mit dem Natron- oder Ammoniaksalz der Säure erhalten, bildete ein weisses Pulver, bei 79°—80° C. schmelzend. Es löst sich, obgleich schwer, in siedendem Wasser auf und beim Erkalten krystallisirt es in langen, dünnen, seideglänzenden Blättchen. Von siedendem Alkohol scheint es zersetzt zu werden.

Heptylsaures Kupfer $(C_7 H_{13} O_2)_2 Cu$ scheidet sich beim Vermischen der wässrigen Lösungen eines Kupfersalzes und des Ammoniaksalzes der Säure als grüne, weiche bald körnig werdende Masse aus, welche in Wasser unlöslich ist. In Alkohol ist das Salz leicht löslich, beim Verdunsten scheidet es sich flüssig aus, erst nach längerer Zeit erstarren die Tropfen zu Gruppen von kurzen Prismen.

Heptylsaures Silber $C_7 H_{13} Ag O_2$ durch Fällen aus Silbernitrat und Krystallisiren aus siedendem Wasser, worin es aber sehr wenig löslich ist, erhalten, bildete dünne Krusten, welche sich unter dem Mikroskop als aus kurzen, dicken Prismen bestehend, erweisen. Das Salz enthält kein Wasser. Da der Alkohol, aus welchem ich die hier beschriebene Säure dargestellt habe, wie wir früher zeigten*), wahrscheinlich der normale ist, so kommt auch dieser Säure die normale Structur zu. Ob sie identisch ist mit der von Schorlemmer, aus normalem Heptan, dargestellten Säure ist vorläufig nicht zu entscheiden, da Schorlemmer fast keine Eigenschaften seiner Säure angiebt und destoweniger, weil er seine Säure identisch erklärt mit der Oenanthylsäure aus Ricinus-Oel, über welche eine ausführliche Untersuchung von Filley existirt, dessen Resultate aber in fast allen Punkten verschieden sind von den meinigen. Eigentlich sollte man erwarten, dass die hier beschriebene Säure mit derjenigen aus normalem Heptan identisch sei; der geringe Unterschied zwischen den Siedepunkten hat vielleicht seinen Grund in nicht völliger Reinheit von Schorlemmer's Säure oder in einer verschiedenen Bestimmungsmethode. Zu einer vergleichenden Untersuchung der aus Ricinus-Oel angeblich darstellbaren Oenanthylsäure fehlt mir vorläufig die Gelegenheit, und es bleibt also eine offene Frage, ob diese Säure verschieden ist von der hier beschriebenen Heptylsäure.

Auf zwei Punkte möchte ich hier indessen noch die Aufmerksamkeit lenken. Die Schmelzpunkte des heptylsauren und nonylsauren Zinks und Cadmiums sind genau dieselben, und es liegt also in diesen Zahlen kein Anhaltspunkt zur richtigen Beurtheilung der Reinheit dieser Salze.**) Betrachtet man die spec. Gew. der normalen Fettsäuren, von der Buttersäure an bis zur Nonylsäure, bei etwa derselben Temperatur oder wenigstens innerhalb solcher engen Grenzen, dass durch eine Correction keine Aenderung in der zweiten Decimale stattfinden würde, so fällt es auf, dass in der zweiten Decimale ein Unterschied von etwa einer Einheit zwischen zwei auf einander folgenden Säuren stattzufinden scheint, während zwischen Buttersäure und Propionsäure der Unterschied schon vier, zwischen Propionsäure und Essigsäure etwa sechs und zwischen Essig- und Ameisensäure noch mehr Einheiten zu betragen scheint. Ob dies mit der Structur dieser Säuren im Zusammenhang steht, hierüber lässt sich noch nichts sagen.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXIII. S. 193 u. f.

**) Später werde ich noch einige capronsaure Salze darstellen und deren Schmelzpunkte mit diesen vergleichen, um zu sehen, ob diese Uebereinstimmung noch allgemeiner vorkommt.

214. A. Ladenburg: Die Pentachlorbenzole.

(Eingegangen am 14. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bekanntlich haben die Versuche von Jungfleisch und Otto die Existenz zweier Pentachlorbenzole dargethan, was mit der Gleichwerthigkeit der H-Atome im Benzol und der darauf gegründeten Theorie Kekulé's im Widerspruch steht. Nichts destoweniger hat diese allgemeine Anerkennung gefunden und selbst diejenigen, welche neben Kekulé über die Constitution aromatischer Verbindungen Material zu liefern bemüht waren, haben fast durchgängig die oben erwähnte Thatsache einfach ignorirt, so dass Niemand bis jetzt versucht hat, dieselbe einer eingehenden Kritik zu unterwerfen. Mich beschäftigt dieser Gegenstand schon lange, doch habe ich geglaubt, meine Ansichten darüber nicht eher mittheilen zu dürfen, bis ich durch eigne Versuche mit den betreffenden Verbindungen vertraut wäre.

Ich habe dieselben nach der Methode von Jungfleisch darzustellen versucht, doch will ich gleich hier bemerken, dass ich mir dabei insofern eine Modification des Verfahrens erlaubt habe, als ich Monochlorbenzol der Einwirkung von feuchtem (nicht von trockenem) Chlor ausgesetzt habe und zwar aus dem Grunde, weil das andere Verfahren ausserordentlich zeitraubend und mühsam gewesen wäre. Die erhaltenen Chloradditionsprodukte wurden dann nach Jungfleisch weiter verarbeitet d. h. nach der Behandlung mit alkohol. Kali wiederholt destillirt. Dabei konnte kein konstanter Siedepunkt beobachtet werden, wenn auch bei gewissen Temperaturen grössere Mengen übergingen als bei anderen. Zur weitern Trennung der entstandenen Chlorbenzole wurde die verschiedene Löslichkeit derselben in Alkohol und Benzol benutzt, indem jede bei der Destillation erhaltene Fraction mit diesen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen behandelt und so in mehrere Theile gespalten wurde, deren Schmelzpunkte ich bestimmte. Die Portionen von annähernd gleichem Schmelzpunkt wurden zusammengebracht und einer abermaligen Trennung durch factionirte Krystallisation ausgesetzt, wobei natürlich keine Mutterlauge vernachlässigt wurde. Auch die so erhaltenen Krystalle wurden wieder nach ihren Schmelzpunkten vereinigt und wie oben getrennt. Damit wurde so lange fortgefahren, bis Alles auf wenige annähernd gleiche Schmelzpunkte zurückgeführt war.

Ich erhielt so

1) eine von 28°—34° schmelzende Substanz,
2) - - 78°—84° - -
3) - - 218°—226° - -

Diese Produkte stellten noch keine chemischen Individuen dar, namentlich und merkwürdigerweise war das niedrigst schmelzende das am wenigsten homogene. Sie wurden nach gewöhnlichen Methoden d. h.

durch Destillation, Krystallisation, Pressen etc. gereinigt, bis Körper von constantem Siede- und Schmelzpunkt erhalten wurden, nämlich:

	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.
$C_6 Cl_4 H_2$	245—248	27°—28°
$C_6 Cl_5 H$	275—277	85 —86
$C_6 Cl_6$	—	225°

Zur Vergleichung lasse ich die Angaben einiger früherer Beobachter hier folgen:

	$C_6 Cl_4 H_2$		$C_6 Cl_5 H$		$C_6 Cl_6$		
	Jungfleisch.	Otto.	Jungfleisch.	Otto.	Jungfl.	H. Müller.	Basett.
Siedep.	253°	—	272°	—	326°	—	—
Schmelzp.	35°	33°	74°	85°	226°	220°	231° (corr)

Aus meinen Versuchen folgt mit grosser Sicherheit, dass bei der Einwirkung von feuchtem Chlor auf Monochlorbenzol im Sonnenlicht nur ein Pentachlorbenzol entsteht. Daraus schliessen zu wollen, dass das andere nicht existirt, wäre voreilig.

In Erwägung aber:

1) dass die Angaben von Jungfleisch und Otto, der beiden einzigen Chemiker, welche sich bisher mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, nicht ganz übereinstimmend und bei der Schwierigkeit des Gegenstands kaum zureichend sind;
2) dass nach Jungfleisch das in Frage stehende Pentachlorbenzol einen zwischen 175° und 198° schwankenden Schmelzpunkt hat;
3) dass bei der Einwirkung von feuchtem Chlor gerade diese eine Verbindung nicht entsteht, während die andern durch trocknes Chlor gebildeten auch hier auftreten;
4) dass Kekulé's Theorie, welche den Thatsachen in so umfassender Weise Rechnung trägt, die Existenz dieses zweiten Pentachlorbenzols nicht zu erklären vermag; —

glaube ich an der Existenz dieses Körpers zweifeln zu sollen und bin der Ansicht, dass diejenigen, welche weiter die Annahme zweier Pentachlorbenzole aufrecht erhalten wollen, diese durch neue und entscheidende Versuche nachweisen müssen.

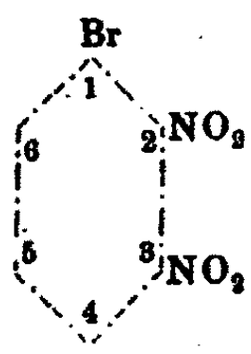
Heidelberg, im October 1872.

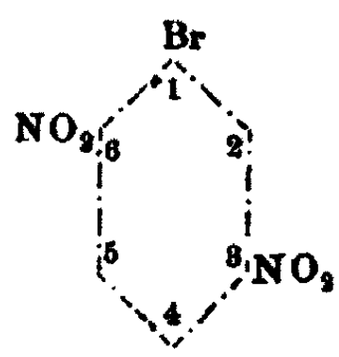
215. Th. Zincke und Fr. Sintenis: Ueber Dinitrobrombenzol und Phenylendiamin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 20. October.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit F. Walker*) gezeigt, dass die beiden beim Nitriren des Brombenzols entstehenden Nitrobrombenzole bei weiterer Nitrirung ein und dasselbe Dinitrobrombenzol von 72° Schmelzpunkt liefern. Aus diesen Thatsachen lässt sich, wenn man für die beiden Nitrobrombenzole in Betreff der Stellungen von einer bestimmten Voraussetzung ausgeht, ein Schluss auf die Stellung des Broms und der beiden Nitrogruppen in der Dinitroverbindung ziehen.

Nimmt man für das bei 125° schmelzende Nitrobrombenzol die Stellung 1.2, für das andere bei 37—38° schmelzende die Stellung 1.3 an, wie es den meisten der jetzt bekannten Thatsachen zufolge geschieht, so sind für das Dinitrobrombenzol nur zwei Stellungen möglich. Dasselbe muss entweder der Stellung 1.2.3 oder der Stellung 1.3.6 entsprechen, wobei vorausgesetzt wird, dass 1.2 = 1.6 ist und dass das Brom den Platz 1 einnimmt.





Andere Fälle sind bei der gegebenen Voraussetzung nicht möglich.

Um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Alternativen auf experimentellem Wege zu treffen, musste es genügen, das Dinitrobrombenzol auf ein Biderivat des Benzols zurückzuführen, über dessen Stellung man schon zu einer bestimmten Ansicht gekommen ist. Am nächsten lag es, das Dinitrobrombenzol durch Austausch des Broms gegen Wasserstoff in ein Dinitrobenzol überzuführen, oder es durch Reduction der beiden Nitrogruppen zu Amidogruppen und Ersetzen des Broms durch Wasserstoff in ein Phenylendiamin umzuwandeln. Dieser letztere Weg schien uns vor der Hand der interessanteste zu

*) Walker & Zincke d. Bericht V. 114.

sein; er musste auch einige Anhaltepunkte zur Beurtheilung der Constitution der Phenylendiamine, welche in der letzten Zeit wieder der Gegenstand von Discussionen geworden sind, liefern. Die Bildung des Griess'schen Phenylendiamins würde z. B. zu dem Schluss berechtigt haben, dass demselben nicht die Stellung 1.3 zukommen könne.

Die erwähnte Ueberführung des Dinitrobrombenzols in Phenylendiamin gelingt leichter, als man es a priori erwarten kann.

Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure werden nicht allein die beiden Nitrogruppen amidirt, es wird auch zugleich das Brom durch Wasserstoff ersetzt und man erhält beim Eindampfen der zinnhaltigen Lauge direct das Zinndoppelsalz eines Phenylendiamins und zwar des aus Dinitrobenzol dargestellten Paraphenylendiamins. Merkwürdigerweise haben wir bei verschiedenen Darstellungen immer ein Zinnchloriddoppelsalz erhalten, niemals ein Zinnchlorürsalz.

Das salzsaure Phenylendiamin-Zinnchlorid $C_6H_4(NH_2)_2, 2HCl + SnCl_4$ scheidet sich beim Eindampfen des Rohproduktes in kleinen Krystallen aus, die durch Auswaschen mit Salzsäure von der Mutterlauge befreit werden. Löst man die Krystallmasse in wenig Wasser, fügt concentrirte Salzsäure zu und lässt ruhig stehen, so scheidet sich das Salz in gut ausgebildeten, gelblichen, glänzenden Prismen ab. Es ist in Wasser löslicher wie das Zinnchlorürdoppelsalz. Aus dem Zinnsalz wurde zunächst das salzsaure Salz dargestellt und durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit concentrirter Salzsäure gereinigt.

Das salzsaure Paraphenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2, 2HCl$ krystallisirte beim Verdunsten der wässerigen Lösung in compacten concentrisch gehäuften Krystallen, die Lösung färbt sich jedoch während des Verdunstens sehr dunkel; Salzsäure fällt das Salz in Gestalt feiner weisser Nadeln. Mit Zinnchlorür (Zinn- und Salzsäure) erwärmt, entsteht das bekannte Doppelsalz des Paraphenylendiamins, welches in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Das Platindoppelsalz bildet glänzende Nadeln.

Um die freie Base aus dem salzsauren Salz abzuscheiden, wurde dasselbe in wenig Wasser gelöst, mit der hinreichenden Menge kohlensauren Kalis versetzt und die klare Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten die Base in Gestalt eines dicken, braun gefärbten Syrups; sie wurde durch wiederholte Destillation gereinigt und besass alsdann alle Eigenschaften des Paraphenylendiamins. Sie blieb nach der Destillation lange flüssig und wurde an der Luft rasch braun; war sie aber einmal erstarrt, so wurde sie nach dem Schmelzen und selbst nach dem Destilliren wieder rasch fest. Der Schmelzpunkt lag bei 61—62°, der Siedepunkt bei 276—277° (Thermometerkugel im Dampf: Barometerstand

nahezu normal), also nur einige Grade niedriger, wie ihn A. W Hofmann gefunden.*)

Um jeden Irrthum in Betreff der Identität unseres Phenylendiamins mit dem aus Dinitrobenzol dargestellten auszuschliesen, haben wir letzteres dargestellt und mit unserem Präparat vergleichen. Die aus Dinitrobenzol dargestellte Base schmolz bei 63° und kochte bei 276° unter den oben angegebenen Bedingungen; in ihrem übrigen Verhalten stimmte sie ebenfalls genau mit der unsrigen überein.

Ein Zweifel an der Identität beider ist sonach nicht möglich, und man muss daher, wenn man dem Paraphenylendiamin resp. dem Dinitrobenzol die Stellung 1 . 4 zuerkennt, für das bei 72° schmelzende Dinitrobrombenzol die Stellung 1 . 3 . 6 (Br an Platz 1) annehmen.

Gegen diese Schlussfolgerungen lässt sich, wenn man den Ausgangspunkt der Betrachtungen zugiebt, Nichts einwenden. Allerdings ist es fraglich, ob derselbe der Wahrheit entspricht, ob nicht doch in einem der Nitrobrombenzole die Stellung 1 . 4 anzunehmen ist. Schon früher hat der Eine von uns (Zincke) darauf aufmerksam gemacht**), dass die Beziehungen des Bromnitrobenzols vom Schmelzpunkt 125° zum Bibrombenzol für das erstere die Stellung 1 . 4 fordern, sobald für letzteres dieselbe Stellung angenommen wird. Denn will man jene Annahme nicht machen, so bleibt nur übrig zu sagen, dass bei dem Durchgang durch die Diazoverbindung eine Umlagerung von 1 . 2 zu 1 . 4 stattgefunden habe, eine Annahme, die wohl nicht ohne Weiteres gestattet sein dürfte***).

Lässt man es nun unentschieden, welche Stellung den beiden Nitrobrombenzolen zukommt, stellt sich also auf einen ganz allgemeinen Standpunkt, so kommen für die beiden Nitrobrombenzole die folgenden Combinationen in Betracht:

	Br.	NO_2		Br.	NO^2
1.	1	2	und	1	3
2.	1	2	und	1	4
3.	1	3	und	1	4.

Thatsache ist, dass bei weiterer Nitrirung nur ein einziges Dinitrobrombenzol erhalten wird, welches ein dem Dinitrobenzol ent-

*) Jahresb. f. 1861. 512.

**) Dies. Bericht. V. 114.

***) In vielen Fällen wird sich dieses experimentell entscheiden lassen und das Resultat würde dann allgemeinere Schlüsse erlauben. Das Paranitranilin giebt z. B. mit der Griess'schen Reaction ein bei 56° schmelzendes Bromnitrobenzol; lässt sich dieses wieder rückwärts in Paranitranilin verwandeln, so ist eine Umlagerung der Atome nicht anzunehmen. Hr. Hermes (S. J.) hat im hiesigen Laboratorium nach dieser Richtung hin Versuche angestellt, aber das erwähnte Bromnitrobenzol lässt sich nicht mit der Leichtigkeit in Nitranilin verwandeln, wie die beiden andern; die Versuche sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Th. Z.

sprechendes Phenylendiamin giebt. Dem Dinitrobrombenzol können seiner Entstehung nach aber nur die folgenden Stellungen zukommen:

	Br.	NO_2	NO_2		Br.	NO_2	NO_2
Aus 1 kann entstehen:	1	2	3	oder	1	3	6;

	Br.	NO_2	NO_2		Br.	NO_2	NO_2
aus 2 nur	1	2	4	und aus 3 nur	1	3	4.

Die beiden letzteren Modificationen können bei der Reduction kein Phenylendiamin von der Stellung 1 . 4 liefern; sie sind daher ausgeschlossen, sobald man dem Dinitrobenzol, wie jetzt allgemein üblich, die Stellung 1 . 4 giebt und damit fällt auch die Möglichkeit der Stellung 1 . 4 für eins der Nitrobrombenzole fort.

Ganz unabhängig von allen Ortsbestimmungen ergaben unsere Versuche, dass die beiden Nitrogruppen im Dinitrobrombenzol den beiden Nitrogruppen des Dinitrobenzols entsprachen, mit andern Worten, dass der successive Eintritt der Nitrogruppen in das Brombenzol in derselben Weise erfolgt, wie der Eintritt in das Benzol selbst.

Für das Griess'sche Phenylendiamin ist in neuerer Zeit auf Grund von Versuchen von V. Meyer und Wurster*), sowie von Salkowsky**) die Stellung 1 . 2 angenommen worden. Ist dieses thatsächlich der Fall, so wird die Complication noch grösser, denn dann bleibt für das α Nitrobrombenzol (Schmelzp. 125°) nur die Stellung 1 . 3 übrig, da es weder das Griess'sche, noch das Paraphenylendiamin liefert. V. Meyer und Wurster, welche die Griess'sche Base aus Nitrobibrombenzol***) darstellten, sind von der Stellung 1 . 4 für das Bibrombenzol und der Annahme, dass das der NO_2-Gruppe zunächst stehende Brom gegen NH_2 ausgetauscht wird; ausgegangen, während Salkowsky, welcher von der Nitranissäure ausging für diese die Stellung 1 . 4 und für die daraus darstellbare Amidobenzoësäure die Stellung 1 . 3 (früher 1 . 2) annimmt. Ob diese Annahmen auf sicherer Grundlage beruhen, können wir hier nicht entscheiden, jedenfalls müssen die vielen Widersprüche, welche noch zu lösen sind, einigermaassen zur Vorsicht mahnen. Uns scheint es wahrscheinlich, dass das Griess'sche Phenylendiamin dem Metanitranilin, also auch dem γ Nitrobrombenzol (37—38° Schmelzp.), für welches oben die Stellung 1 . 3 angenommen wurde, entspricht, und wir sind im Begriff,

---

*) Dies. Bericht. V. 682.

**) Ibid. V. 722.

***) Ich will hier bemerken, dass ich mit Walker zusammen dieselben Versuche unternommen hatte, nach Meyers Publication aber fallen gelassen habe. Wir haben dann versucht, aus Dinitrobrombenzol durch Reduction mit Schwefelammonium ein Bromnitroamidobenzol zu erhalten, aber vergebens. Das Ammoniak scheint das Brom sehr rasch zu eliminiren und die Base sich leicht zu zersetzen.

Th. Z.

diese Ansicht experimentell zu prüfen. Wir werden ferner das Dinitrobrombenzol in Dinitrobenzol überzuführen suchen und mit dem bekannten, mit welchem es unserer Voraussetzung nach identisch sein müsste, vergleichen.

---

216. William H. Doer: Ueber einige Abkömmlinge des Diphenylmethans.

(Mittheilungen aus dem chem. Institut der Universität Bonn; eingegangen am 20. October.)

Das Diphenylmethan, welches als Material für die folgende Untersuchung diente, wurde nach Zincke's *) Methode durch Einwirkung von fein vertheiltem Zink auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Benzol bei Siedehitze dargestellt. Es stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, nach Orangen riechende krystallinische Masse dar, welche bei 26° zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit schmilzt. Als hauptsächliches Nebenprodukt wurde ein noch nicht näher untersuchter farbloser Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher aus Alkohol in kleinen glänzenden Prismen krystallisirte und bei 83°.5 schmolz.

Dinitro-Diphenylmethan $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$ wurde durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs in kalter rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. = 1.5 erhalten. Die Säure erwärmt sich stark und es muss daher gut gekühlt werden. Nach vollendeter Reaction wurde in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete Nitroprodukt in gelblichen Flocken ausschied, welche mit Alkohol ausgekocht und darauf aus heissem Benzol umkrystallisirt wurden. Das Dinitro-Diphenylmethan krystallisirt in langen spröden, irisirenden Nadeln, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Aetherweingeist und Aether, leichtlöslich in heissem Benzol und Eisessig. Es schmilzt bei 183° und lässt sich nicht sublimiren.

Isodinitro-Diphenylmethan $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$ entstand bei längerer Digestion von Diphenylmethan mit Salpetersäure vom spec. Gew. = 1.4 auf dem Wasserbade. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen strohgelben, blau reflectirenden Nadeln und schmilzt bei 172° C. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Tetranitro-Diphenylmethan $C_{13}H_8(NO_2)_4$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung eines Gemisches von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf Diphenylmethan. Die Reaction ist bei gewöhnlicher Temperatur so heftig, dass man stark kühlen muss, um eine tiefer

---

*) Diese Berichte 1872, 298.

gehende Zersetzung zu vermeiden. Neben dem neuen Nitroprodukt entsteht dabei noch etwas Dinitro-Diphenylmethan vom Sp. 183°. Das Tetranitro-Diphenylmethan ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerlöslich in Benzol, etwas leichter in Eisessig, aus welchem es beim Erkalten in hellgelben, stark glänzenden, harten Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei 172° und lässt sich nicht sublimiren.

Diàmido-Diphenylmethan $C_{13}H_{10}(NH_2)_2$ durch Reduction des Dinitroproduktes vom Sp. 183° erhalten, krystallisirt aus Alkohol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche dem Benzidin täuschend ähnlich sehen und bei 85° schmelzen. Das Chlorhydrat dieser Base ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in kleinen weissen Blättchen. Das Sulfat krystallisirt aus Wasser in glänzenden Krystallblättchen und ist sehr schwerlöslich in Alkohol.

Das Amidoprodukt des Isodinitro-Diphenylmethans zeigt eine so leichte Zersetzlichkeit, dass es nicht gereinigt und analysirt werden konnte. Seine Salze sind sehr löslich und zersetzen sich ebenso leicht wie die freie Base.

Diphenylmethan-Disulfosäure bildet sich beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes mit einem starken Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung. Die klare Lösung wurde in viel Wasser gegossen und die überschüssige Schwefelsäure mit Kreide neutralisirt. Der gelöste Gyps wurde dann mit Barythydrat zersetzt und freier Kalk und Baryt durch Kohlensäure ausgefällt. Das Filtrat enthielt nun das Baryum- und Calciumsalz der Sulfosäure; es wurde durch genaue Zersetzung mit reinem Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz übergeführt, die wässerige Lösung des letzteren stark eingedampft und mit absolutem Alkohol versetzt, wodurch eine Ausfällung des Kaliumsalzes bewirkt wurde. Das Kaliumsalz der Disulfosäure $C_{13}H_{10}(SO_3K)_2 + H_2O$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen farblosen, glänzenden Prismen. Das Baryumsalz $C_{13}H_{10}(SO_3)_2Ba$ ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in sehr kleinen weissen Schüppchen; in Alkohol ist es unlöslich. Das Kupfersalz $C_{13}H_{10}(SO_3)_2Cu$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, grünschimmernden Blättchen, welche im Wasser mit saftgrüner Farbe löslich sind.

Die freie Disulfosäure $C_{13}H_{10}(SO_3H)_2$ krystallisirt aus Wasser in kleinen zerfliesslichen Blättchen, aus Alkohol in baumförmig gruppirten Nädelchen, in Aether ist sie unlöslich. Sie zeigt den Sp = 59°.

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf eine ätherische Lösung von Diphenylmethan lebhaft ein, erzeugt aber nur schmierige Produkte, aus welchen sich erst nach monatelangem Stehen Krystall-

krusten abscheiden, die aus absolutem Aether in grossen farblosen, anscheinend rhombischen Tafeln krystallisiren. Da die vorhandene Substanz nur zu einer Brombestimmung ausreichte, so konnte nur bestimmt werden, dass ein Tetrabromprodukt vorlag, während es unentschieden bleiben musste, ob dasselbe Substitutions- oder Additionsprodukt sei.

Zincke*) hatte bei der Oxydation des Diphenylmethans Benzophenon erhalten; es war also anzunehmen, dass durch Oxydation der beiden Dinitro-Diphenylmethane zwei isomere Dinitro-Benzophenone entstehen würden. Der Versuch hat diese Annahme auch bestätigt; von den beiden resultirenden Dinitro-Benzophenonen ist das Eine identisch mit einem bereits bekannten, während das Andere neu ist.

Dinitro-Benzophenon $C_{13}H_8(NO_2)_2O$ bildet sich beim längeren Kochen von Dinitro-Diphenylmethan mit einem ziemlich concentrirten Chromsäure-Oxydationsgemisch. Es entsteht auch beim directen Nitriren von Benzophenon in der Kälte und ist identisch mit Linnemann's**) Dinitro-Benzophenon, welches er durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzhydrol gewonnen hatte. Es krystallisirt aus Aether-Alkohol in kleinen glänzenden, farblosen Nadeln, welche bei 129°5 schmelzen.

Isodinitro-Benzophenon $C_{13}H_8(NO_2)_2O$ ist das Oxydationsprodukt des Isodinitro-Diphenylmethans und lässt sich nicht direct aus Benzophenon darstellen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig und krystallisirt aus Alkohol in kurzen glänzenden, strohgelben Nadeln, welche bei 118° schmelzen. Beim längeren Stehen scheidet die alkoholische Lösung kleine honiggelbe Prismen aus, welche jedoch mit den Nadeln identisch sind. Löst man sie nämlich wieder in Alkohol, so krystallisiren zuerst wieder Nadeln aus, und erst nach einigem Stehen erscheinen wieder die Prismen.

Diamido-Benzophenon, durch Reduction des Dinitro-Benzophenons entstanden, ist identisch mit dem Flavin v. Laurent & Chancel***). Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt in langen, hellgelben Nadeln, welche den auffallend hohen Sp. = 165° haben.

Das Isodinitro-Benzophenon giebt kein analysirbares Amidoprodukt.

Bonn, im Juli 1872.

*) Diese Berichte 1871, 509.
**) Ann. Chem. Pharm. 183. 1 ff.
***) Journ. pract. Chem. 46, 509.

Correspondenzen.

217. A. Pinner: Die Chemie auf der 45. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte (12.—18. August).

Die Wandergesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte, welche in diesem Jahre das Jubiläum ihres funfzigjährigen Bestehens feierte, war nach Leipzig berufen worden, wo 1822 eine kleine Zahl von Fachgenossen um Oken sich vereinigte, um in alljährlich wiederkehrenden Zusammenkünften persönliche Bekanntschaft und somit directesten Gedankenaustausch unter einander zu ermöglichen. Kein Wunder also, wenn die Jubiläumsfeier und das im Herzen Deutschlands so günstig gelegene und gerade jetzt wissenschaftlich mächtig aufblühende Leipzig zusammenwirkten, um eine so stattliche Versammlung von Naturforschern herbeizuziehen, dass dieselbe nur einmal (von der Wiener Versammlung 1856) an Mitgliederzahl übertroffen worden ist. Auch die chemische Section war so zahlreich besucht, dass schon in der ersten Sitzung, welcher der Einführende, Hr. Prof. Kolbe, präsidirte, der Beschluss gefasst wurde, die Sectionsversammlungen aus dem uns angewiesenen Auditorium des Universitätsgebäudes in den grossen Hörsaal des Laboratoriums zu verlegen. Ausser seiner grösseren Räumlichkeit aber gewährte dieser Hörsaal für die mit Experimenten verbundenen Vorträge grossen Vortheil und bot den mit den vortrefflichen Einrichtungen des Leipziger Laboratoriums nicht vertrauten Theilnehmern Gelegenheit, nach den Sitzungen sich eingehend mit der wahrhaft genialen Anlage und Ausstattung aller zu chemischen Studien dienenden Räume bekannt zu machen. Dabei wurde der Eifer und die Wissbegier der Fremden durch die liebenswürdige Zuvorkommenheit des Hrn. Prof. Kolbe nicht nur unterstützt, sondern angefeuert.

Erst in der zweiten Sitzung, für welche Hr. Prof. Fresenius zum Präsidenten erwählt wurde, begann die wissenschaftliche Thätigkeit der Section. Der Reigen wurde eröffnet durch einen Vortrag des Hrn. Dr. Michaëlis über die Constitution der Phosphorverbindungen. Dieselbe Arbeit ist inzwischen von Hrn. Michaëlis in den Annalen der Chemie (164. 9.) ausführlich veröffentlicht worden, und wir beschränken uns deshalb darauf, zu erwähnen, dass Redner nach einer längeren theoretischen Einleitung über die Werthigkeit des Phosphors die von ihm dargestellten Verbindungen $P_2S_3Br_4$, $P_2S_3(OH)_4$ und $P_2S_3(OC_2H_5)_4$, endlich PS_2Br und $PSBr_3$ vorführte.

Nach ihm berichtete Hr. Dr. Rathke über die Fortsetzung seiner Untersuchung über das Perchlormethylmercaptan CCl_4S (diese Ber. III. 858). Man erhält diesen Körper leicht durch Einleiten von trockenem Chlor in mit etwas Jod versetzten Schwefelkohlenstoff.

Nebenher entsteht ausser CCl_4 und SCl_2 wenigstens noch eine Verbindung, welche nach dem Abdestilliren der flüchtigeren Produkte und etwa der Hälfte des CCl_4S beim Erkalten auskrystallisirt, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt die Zusammensetzung $C_2Cl_6S_3$ $= \begin{matrix} CCl_2(SCl) \\ CCl_2(SCl) \end{matrix} > S$ besitzt, farblose glänzende Prismen bildet und bei versuchter Destillation sich in $CSCl_2$ und SCl_2 zersetzt. Die Verbindung $CSCl_2$ (das von Kolbe 1845 entdeckte Sulfocarbonylchlorid) erhält man leichter als nach dem eben erwähnten Verfahren durch Behandeln des CCl_4S mit pulverförmigem Silber. Sie stellt eine gelbrothe, bei 66—68° siedende Flüssigkeit dar. Redner hat auch, jedoch ohne Erfolg, versucht, die Chlorentziehung aus CCl_4S zu Ende zu führen, um so zu CS zu gelangen; die angewandten Reductionsmittel bemächtigten sich auch des Schwefels und führten eine vollständige Zerstörung des CCl_4S herbei.

Hr. Rathke hat endlich auch die Einwirkung des $CSCl_2$ und $CSCl_4$ auf Anilin untersucht. Bei nicht überschüssigem Anilin entsteht durch $CSCl_2$ Phenylsenföl, bei überschüssigem Anilin Diphenylsulfoharnstoff, welcher seinerseits durch $CSCl_2$ in Phenylsenföl umgewandelt wird. Dagegen wird bei der Einwirkung des $CSCl_4$ (in ätherischer Lösung) auf nicht überschüssiges Anilin (2 Mol.) die Verbindung $CCl_3S(NH.C_6H_5)$ erzeugt, ein dickflüssiges, leicht zersetzbares Oel, welches schon im Wasserbade unter Salzsäureentwickelung sich zersetzt. Durch alkoholische Kalilauge wird es in $CHCl_2S(O.C_6H_5)$ übergeführt, einen in langen Prismen krystallisirenden Körper. Auf überschüssiges Anilin (mehr als zwei Mol.) wirkt $CSCl_4$ anfangs in gleicher Weise ein, aber nach Verdunstung des Aethers erstarrt der Rückstand und es entsteht Triphenylguanidin. Der Schwefel scheidet sich theils als solcher, theils in Form eines goldgelben amorphen kohlenstoffhaltigen Körpers aus.

Hierauf theilt Hr. Dr. Zincke die Resultate seiner fortgesetzten Untersuchung über die Einwirkung von Benzylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit. Redner hat Benzylchlorid auf Isoxylol und Paraxylol (wie stets bei Gegenwart von Zink) einwirken lassen und so Benzylisoxylol und Benzylparaxylol dargestellt, beide $C_{15}H_{16}$ oder $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. Das Benzylisoxylol ist eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 295—296° siedet. Das ihm ähnliche Benzylparaxylol siedet bei 293.5—294.5°. Das Benzylisoxylol geht durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure in Benzoylisophtalsäure über: $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$, eine in Wasser, Benzol und Chloroform schwer, in Alkohol, Aether und Eisessig leich-

ter lösliche Säure, die bei 278—280° schmilzt. Ihr Barium- und ihr Kalksalz sind in kaltem Wasser weit löslicher als in heissem. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure liefert sie nicht, entsprechend der Benzoylbenzoësäure, die Benzhydrylisophtalsäure

$$C_6H_5 \quad CH(OH).C_6H_3(CO_2H)_2,$$

sondern eine Säure $C_{15}H_{10}O_4$, welche in langen, glänzenden, bei 206° schmelzenden Prismen krystallisirt und durch HJ zersetzt wird. Der Vortragende fasst diese Säure vorläufig als Aldehydsäure auf

$$C_6H_5.CO.C_6H_3\begin{cases}CHO\\COOH\end{cases}$$

und erregt eine kurze Discussion, in welcher Hr. Prof. Carstanjen die Vermuthung ausspricht, die Säure könne auch $C_6H_5.C.C_6H_3(CO_2H)_2$ constituirt sein, der Ketonsauerstoff der Benzoylisophtalsäure sei demnach durch den nascirenden Wasserstoff ohne Ersatz eliminirt worden. Hr. Zincke entgegnet, dass eine derartige Wirkung des Wasserstoffs *in stat. nasc.* bis jetzt mit Sicherheit nicht constatirt worden sei.

Hr. Prof. Neubauer spricht über den Saftdruck in der Rebe, der im Frühjahre eine Quecksilbersäule 40—60 Cm. zu heben vermag. Er knüpft daran eine kurze Mittheilung seiner Untersuchung über die Bestandtheile der Weinblätter, nach welcher er Quercetin, Quercitrin, Gerbstoff, Inosit, Aepfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Zucker und Proteinkörper nachgewiesen hat. Hr. Prof. Hlasiwetz macht darauf aufmerksam, dass Quercetin und Quercitrin schon verschiedenfach (von ihm in den Theeblättern, von Rochleder in den Blättern der Rosskastanie) in Pflanzenblättern aufgefunden worden und wahrscheinlich allgemein verbreitet seien und dass die Blattfärbung vielleicht zum Theil von ihnen herrühre.

Daran schliesst Hr. Hlasiwetz zugleich einen Vortrag über die Ergebnisse der von ihm mit Hrn. Habermann gemeinschaftlich fortgesetzten Untersuchung über die Zersetzungsprodukte der Proteïnstoffe (s. Ann. 159. 304), aus welchem wir nur kurz hervorheben wollen, dass es beiden Forschern gelungen ist, durch Zersetzung thierischer Eiweissstoffe (Caseïn und Albumin) durch Salzsäure und noch besser durch Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür, also durch reducirende Mittel, die von Ritthausen (Journ. f. pr. Ch. 99. 454) unter den Zersetzungsprodukten des Klebers entdeckte Glutaminsäure $C_5H_9NO_4$, eine der Asparaginsäure homologe Säure, aufzufinden, welche von Kreussler (Journ. f. pr. Ch. 107. 244) vergebens unter den durch Schwefelsäure erzeugten Zersetzungsprodukten der thierischen Proteïnstoffe gesucht worden war. Neben der Glutaminsäure entsteht bei der Behandlung der Proteïnstoffe mit Salzsäure und Zinnchlorür nur noch Tyrosin und Leucin, es scheint demnach diese Umsetzung von allen bisher angeführten die glatteste und der Zahl der

auftretenden Produkte nach einfachste zu sein, so dass sie nach dem Vortragenden für die Auffassung der Zusammensetzung der Eiweisskörper einen grossen Werth erlangen dürfte.

Hr. Dr. Tollens giebt darauf eine Notiz über eine zweckmässige Methode zur Darstellung der Parabansäure. Harnsäure wird mit wenigstens der doppelten Menge Salpetersäure abgedampft, bis am Rande rothe Krystalle erscheinen. Er berichtet auch über ein schön krystallisirendes Hydrat der Parabansäure $C_3 H_2 N_2 O_3 + H_2 O$.

Damit ist das Material für diese Sitzung erschöpft, und man schreitet zur Wahl eines Präsidenten für die nächste Sitzung. Hr. Prof. Kolbe wird vorgeschlagen, lehnt jedoch ab, worauf Hr. Prof. Heintz gewählt wird.

Die zweite Zusammenkunft der Chemiker, am 14. August, begann mit einem Vortrag des Hrn. Dr Scheibler über Phosphorwolframsäuren. Redner hebt zuerst hervor, dass seine frühere Vermuthung, die Fähigkeit der mit Phosphorsäure gekochten Lösungen der gewöhnlichen wolframsauren Salze, aus sauren Flüssigkeiten organische Basen niederzuschlagen, beruhe auf der Bildung von Metawolframsäure, sich nicht bestätigt habe, dass vielmehr in diesem Falle neue Säuren entständen, welche Phosphorsäure und Wolframsäure enthalten und sich zur Fällung organischer Basen noch weit besser eigneten, als die Metawolframsäure selbst. Löst man das sog. zweifach wolframsaure Natrium ($Na_6 H_8 W_7 O_{26} + 12 H_2 O$) unter Zusatz der Hälfte seines Gewichts Phosphorsäure in kochendem Wasser und lässt es kurze Zeit sieden, so krystallisirt nach einiger Zeit ein Natriumsalz in schönen Krystallen aus, dessen Zusammensetzung Redner unter Vorbehalt als $Na_5 H_{11} P_2 W_6 O_{31} + 13 H_2 O$ angiebt. Die durch Zersetzung des entsprechenden schwerlöslichen Bariumsalzes erhaltene freie Säure, welche in prachtvollen diamantglänzenden, an der Luft leicht verwitternden Octaëdern krystallisirt, soll die Zusammensetzung $H_{15} P W_{11} O_{43} + 18 H_2 O$ besitzen.

Geht man dagegen von dem käuflichen einfach sauren wolframsauren Natrium aus, indem man dasselbe mit Phosphorsäure kocht, die alkalisch reagirende Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt aus derselben das Bariumsalz fällt und dieses zerlegt, so erhält man eine scheinbar in Würfeln krystallisirende Säure von der Zusammensetzung $H_{11} P W_{10} O_{38} + 8 H_2 O$. Redner vergleicht die beiden von ihm erhaltenen Phosphorwolframsäuren mit den von Marignac beschriebenen Silicowolframsäuren $H_8 Si W_{12} O_{42} + 29 H_2 O$ und $Si W_{10} O_{32} + x H_2 O$. Die Phosphorwolframsäuren, besonders die in Würfeln krystallisirende, erscheinen wichtig wegen ihres ausgezeichneten Verhaltens gegen organische Basen. So werden aus Flüssigkeiten, welche z. B. $\frac{1}{200000}$ Strychnin oder $\frac{1}{100000}$ Chinin enthalten, die Basen noch niedergeschlagen. Die Niederschläge sind flockig, voluminös, werden

nach längerem Verweilen unter der Flüssigkeit etwas dichter und können bequem filtrirt und mit angesäuertem Wasser ausgewaschen werden. Zur Reindarstellung der Basen eignet sich diese Methode nicht, da Farbstoffe, leim- und peptonartige Körper und etwas Kalisalze mitgefällt werden. Man kann jedoch durch fractionirte Fällung die Basen ziemlich rein erhalten, da die ersten Niederschläge alle Farbstoffe etc. enthalten. Aus diesen Niederschlägen gewinnt man die Basen durch Zersetzung derselben mit Aetzkalk oder Aetzbaryt, welche mit der Phosphorwolframsäure unlösliche Verbindungen bilden und die Basen frei machen. Redner, welcher mit der Untersuchung der Salze dieser Säuren noch beschäftigt ist legt der Phosphorwolframsäure für gerichtlich chemische Untersuchungen, vielleicht sogar als Gegengift in Vergiftungsfällen mit organischen Basen hohen Werth bei. Zugleich zeigt er das von ihm aus Rübenzuckermelasse durch Fällen mit Phosphorwolframsäure erhaltene Betaïn und Präparate daraus in den prachtvollsten Krystallen der Versammlung vor.

Hr. Dr. Scheibler empfiehlt demnächst die schön krystallisirende, luftbeständige, weder verwitternde noch hygroscopische Traubenzucker-Chlornatium-Verbindung $2C_6H_{12}O_6 . NaCl + H_2O$ zur Titrestellung der Fehling'schen Lösung. Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man die concentrirte (aber möglichst dextrinfreie) Kochsalz-Traubenzuckerlösung lange Zeit stehen lässt. Es bildet sich eine Schimmeldecke und zum Theil an Pilzfäden schwebend und nach allen Seiten ausgebildet, zum Theil an die Wände des Gefässes sich ansetzend, schön, wenn auch nicht allseitig ausgebildet, krystallisirt die Verbindung in den glänzendsten Krystallen aus.

Im Anschluss daran theilt Hr. Prof. Schwarz eine einfache Methode zur Darstellung chemisch reinen und zur Titrestellung geeigneten Traubenzuckers mit. Man löst Rohrzucker in Weingeist von 80 pCt., zu dem man etwas Salzsäure gesetzt hat. Der Zucker löst sich allmälig auf, und nach einiger Zeit scheidet sich chemisch reiner Traubenzucker aus.

Hr. Prof. Hlasiwetz berichtet über einige Abkömmlinge der Sulfocarbaminsäure, welche er in Gemeinschaft mit Hrn. J. Kachler dargestellt hat. Durch gegenseitige Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf einander bei Gegenwart eines dritten Körpers (Campher, Phenol etc.), welcher nach dem Vortragenden nur eine katalytische Wirkung äussern kann, entstehen grosse, fast farblose, leicht zersetzbare Krystalle, welche die Zusammensetzung $C_2H_{10}N_4S_3$ (*A*) besitzen:

$$2CS_2 + 4NH_3 = C_2H_{10}N_4S_3 + H_2S.$$

Metalllösungen erzeugen mit dieser Verbindung weisse, schnell schwarz werdende Niederschläge; nur mit Kupfer entsteht eine haltbare gelbe Verbindung von der Formel $C_2H_9N_2S_3Cu$ (*B*), so dass die ursprüngliche Verbindung ein Ammoniumsalz ist:

$$C_2 H_2 N_2 S_3 (NH_4)_2.$$

Durch schwache Oxydationsmittel (am besten Eisenchlorid) entsteht daraus neben Eisenchlorür, Salmiak und Rhodanammonium ein Körper $C_2 H_4 N_2 S_4$ (*C*), welcher in glänzenden Schuppen krystallisirt, in kaltem Wasser fast unlöslich ist, durch Kochen mit Wasser aber in Rhodanammonium, Schwefelkohlenstoff und Schwefel zersetzt wird. Vermischt man Anilin mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, so entsteht ein der ersten Verbindung entsprechendes Anilinsalz

$$C_{14} H_{18} N_4 S_3 = C_2 H_2 N_2 S_3 (H . C_6 H_7 N)_2 \ (D).$$

Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt in Sulfocarbanilid, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak.

In ihrer Constitution schliessen sich diese Verbindungen nach dem Vortragenden der Sulfocarbaminsäure an, und wenn er auch die der Ammonium-, Kupfer- und Phenylammoniumverbindung zu Grunde liegende Wasserstoffverbindung noch nicht isolirt hat, so nimmt er doch mit vollem Recht dieselbe zum Ausgangspunkt seiner Betrachtungen. Dieselbe ($C_2 H_4 N_2 S_3$) verhält sich zur Carbaminsäure wie das Aethylsulfid zum Mercaptan. Um nun einen gemeinschaftlichen Namen für alle diese Verbindungen zu gewinnen, schlägt Redner für den Rest der Sulfocarbaminsäure $NH_2 - - CS - -$ die Bezeichnung „Thiuram" vor. Alsdann wäre

$$\left.\begin{matrix} NH_2 - - CS \\ H \end{matrix}\right\rangle S \quad \text{Thiuramsulfhydrat (Carbaminsäure).}$$

$$\left.\begin{matrix} NH_2 - - CS \\ NH_2 - - CS \end{matrix}\right\rangle S \quad \text{Thiuramsulfid (nicht isolirt).}$$

$$\left.\begin{matrix} NH . NH_4 - - CS \\ NH . NH_4 - - CS \end{matrix}\right\rangle S \quad \text{Ammoniumthiuramsulfid (}A\text{).}$$

$$Cu\left\langle\begin{matrix} NH - - CS \\ NH - - CS \end{matrix}\right\rangle S \quad \text{Kupferthiuramsulfid (}B\text{).}$$

$$\left.\begin{matrix} NH(NH_3 . C_6 H_5) - - CS \\ NH(NH_3 . C_6 H_5) - - CS \end{matrix}\right\rangle S \quad \text{Phenylammoniumthiuramsulfid (}D\text{).}$$

$$\left.\begin{matrix} NH_2 - - CS \\ NH_2 - - CS \end{matrix}\right\rangle S_2 \quad \text{Thiuramdisulfid (}C\text{).}$$

$$NH_2 - - CS - - NH_2 \quad \text{Thiuramamin (Schwefelharnstoff).}$$

In entfernterer Beziehung zu diesen Verbindungen ständen noch

$$\left.\begin{matrix} NH_2 - - CO \\ NH_2 - - CO \end{matrix}\right\rangle NH \quad \text{Biuret.}$$

$$\left.\begin{matrix} NH_2 - - CS \\ NH_2 - - CS \end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \quad \text{Thiuramcarbomethyl, Carbothialdin (aus } CS_2, NH_3 \text{ und Aldehyd).}$$

Hr. Prof. Weber theilte darauf kurz die Resultate seiner Untersuchung über die Darstellung des Salpetersäureanhydrids mit. In auf 0° abgekühlte möglichst concentrirte und von Untersalpetersäure freie Salpetersäure wird Phosphorsäureanhydrid in kleinen Portionen eingetragen und das erhaltene Produkt vorsichtig destillirt. Es gehen zwei nicht mischbare Flüssigkeiten über, von denen die obere im Wesentlichen aus Anhydrid besteht, die untere aus einem, wie der Vortragende meint, neuen Hydrat der Salpetersäure mit halb so viel Wassergehalt, als HNO_3 besitzt (also $2HNO_3 + N_2O_5$). Aus der oberen Schicht scheidet sich das Anhydrid beim Erkalten in Krystallen aus. Es greift Metalle nicht an, oxydirt aber Schwefel, Phosphor etc. mit grosser Energie. Das Anhydrid löst sich in bestimmter Menge in concentrirtester Salpetersäure auf. Beim Erkalten krystallisirt daraus die schon oben erwähnte Verbindung ($2HNO_3 + N_2O_5$) aus.

Ausserdem zeigte der Vortragende krystallisirtes Phosphorsäureanhydrid, welches durch Sublimation in einer Glasröhre dargestellt worden war.

Zum Schluss zeigte und erläuterte Hr. Prof. Lothar Meyer einen Apparat zur Regulirung des Luftdruckes bei Destillationen (unter vermindertem Druck). Ohne Zeichnung lässt sich dieser schöne, aber etwas complicirte Apparat nicht beschreiben, und wir müssen daher auf die hoffentlich binnen Kurzem erscheinende Abhandlung des Vortragenden verweisen.

Damit schliesst die Sitzung, um am folgenden Tage unter dem Präsidium des Hrn. Prof. Hlasiwetz fortgesetzt zu werden.

Zuerst spricht Hr. Prof. Schmitt über die Einwirkung von Chlorkalklösung auf eine wässerige Lösung von salzsaurem Orthoamidophenol. Dieses (aus nicht flüchtigem Mononitrophenol dargestellt) wird durch Chlorkalklösung in Dichlorazophenol $C_{12}H_6Cl_2(OH)_2N_2$ übergeführt. Ebenso gelingt es, Anilin in Dichlorazobenzol zu verwandeln.

Sodann berichtet Hr. Dr. Grüneberg über den Deacon'schen Chlorprocess (Ann. Chem. Pharm. 162. 343), welchen er gemeinschaftlich mit Hrn. Hasenclever in zwei englischen Fabriken in Ausführung gesehen hat. Es sei dabei wesentlich massgebend die genaue Innehaltung einer Temperatur von etwa 385° und die vollständige Austrocknung des Chlors für Bereitung des Chlorkalks, weil die Hochgrädigkeit des Chlorkalks davon abhänge. Zur Zeit der Besichtigung sei ein Chlorcalciumapparat zur Trockenen des Gases angewendet, später aber, wie Hr. Hasenclever bemerkt, durch einen Schwefelsaureapparat ersetzt und Chlorkalk mit 30 pCt. Chlorgehalt erzielt worden. Hr. Dr. Grüneberg machte am Schlusse seines Vortrags auf die hohe Wichtigkeit des Deacon'schen Processes in nationalöconomischer und in gesundheitlicher Beziehung aufmerksam, da ja

die Verwendung von Braunstein bei der Chlorkalkdarstellung nicht mehr nöthig sei und ausserdem das Entweichen von Salzsäure- und Chlorgas in die Luft umgangen werden könne. Er empfiehlt ihn daher zur Einführung in Deutschland. Hr. Hasenclever erwähnte darauf, dass die deutschen Chlorkalkfabrikanten durch die höchst kostspielige Anlage von der Einführung des Deacon'schen Verfahrens sich abhalten liessen; denn die in den Fabriken vorhandenen Einrichtungen seien vollständig unbrauchbar, sowohl die Tröge für die Chlorentwickelung seien werthlos, als auch die Kalkkammern, welche wegen der Absorption von verdünntem Chlor eine zehnmal grössere Oberfläche haben müssten. Indessen sei dieser Process in England bereits in grossartigem Maassstabe durchgeführt und habe sich bis jetzt bewährt. Hr. Dr. Kempf bemerkt, dass in der Kuhnheim'schen Fabrik in Berlin bereits eine Anlage für den Deacon'schen Process zur Darstellung von chlorsaurem Kalium im Bau begriffen sei. Jedoch macht Hr. Dr. Glaser darauf aufmerksam, dass die Einführung des Deacon'schen Processes für Deutschland kaum empfehlenswerth sei, weil neben der grossen Complication der Apparate, der Schwierigkeit der Temperaturregulirung auch der grosse Kohlenverbrauch ihr im Wege stehe. Es müsste ja auch bei einer Störung des Chlorbetriebs der Sulfat- und mit ihm der Sodabetrieb unterbrochen werden. Trotzdem hält Hr. Hasenclever die Einführung dieses Processes für vortheilhaft, denn dem grossen Kohlenverbrauch (200 Klgr. auf 100 Klgr. Chlorkalk) stehe die Ersparniss für Braunstein entgegen, und dann sei der Arbeitslohn bei diesem Process sehr gering.

Hr. Dr. Tollens berichtet über die Acrylsäure und einige Aether derselben, welche er in Gemeinschaft mit Hrn. Caspary dargestellt hat. (Eine Notiz darüber haben beide Herren schon in diesen Berichten [V. 560] gegeben.) Die Acrylsäure wurde, wie dort beschrieben, durch Bromirung des Allylalkohols, Oxydation des so gewonnenen Bibrompropylalkohols und Entbromung der Bibrompropionsäure bereitet und ist eine bei 140° siedende, bei sehr niederer Temperatur erstarrende Flüssigkeit. Durch Behandeln der Bibrompropionsäure-Aether mit Zink und Schwefelsäure wurden die verschiedenen Acrylsäure-Aether dargestellt. Sie sind alle durchdringend riechende Flüssigkeiten. Der Methyläther siedet bei 87—90°, der Aethyläther bei 100—101°, der Allyläther bei 117—125°. Der Allyläther verwandelt sich beim Destilliren in eine Gallerte, welche in hoher Temperatur wieder den flüssigen Aether giebt. Redner weist auf die Bedeutung dieser Thatsachen für die der Acrylsäure zuertheilte Formel $CH_2 = CH - - COOH$ hin. Gleichwohl, giebt er an, hätten seine Versuche, den Allylalkohol direct zu oxydiren, keine genügenden Resultate geliefert. Die Frage des Hrn. Dr. Zincke, ob Redner auch Silberoxyd oder Platinmohr zur Oxydation des Allylalkohols (vergl.

übrigens diese Ber. IV. 806) versucht habe, verneint derselbe, ebenso verneint er die Frage des Hrn. Prof. Geuther, ob er aus seiner Acrylsäure auch Salze dargestellt und dieselben mit den bekannten Salzen der Acrylsäure verglichen habe, um so jeden Zweifel an der Identität der von ihm dargestellten und der aus Acrolein entstehenden Acrylsäure zu beseitigen.

Hr. Prof. Fittig macht Mittheilungen über einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheer, der bei 98—99° schmilzt und bedeutend höher als Anthracen siedet. Die Zusammensetzung desselben ist $C_{16}H_{12}$. Bei der Oxydation liefert er eine zweibasische Säure $C_{14}H_{10}O_4$, woraus der Vortragende den Schluss zieht, der Kohlenwasserstoff sei Phenyl-Naphtalin $C_6H_5 . C_{10}H_7$ und die aus ihm dargestellte Säure Phenyl-Phtalsäure $C_6H_5 . C_6H_3(CO_2H)_2$. Zugleich zeigte er einige andere Abkömmlinge dieses Kohlenwasserstoffs der Versammlung vor. Im Anschluss an diesen Vortrag berichtet er ferner über die Synthese des Allylbenzols, welches er durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Zimmtalkohol erhalten hat. Hr. Dr. Tollens erwähnt, dass er in Gemeinschaft mit Hrn. Wagner Versuche zur Synthese des Allylbenzols nach der gewöhnlichen Methode, durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol und Bromallyl, gemacht habe. Es sei ihm bisher nicht gelungen, reines Allylbenzol zu erhalten. Es zersetzt sich bei Gegenwart von Benzol das Gemenge von C_6H_5Br und C_3H_5Br leicht mit Na, und man erhält neben styrolartig riechenden Flüssigkeiten, welche mit Brom sich verbinden, bei der Destillation unter den flüchtigsten Produkten Diallyl, welches als Diallyltetrabromid nachgewiesen worden ist.

Hr. Dr. Weddige macht sodann der Gesellschaft eine Mittheilung über den Cyankohlensäureäther, welchen er durch Destillation von 2 Th. Oxamethan mit 3 Th. Phosphorsäureanhydrid dargestellt hat. Dieser Aether $CO(OC_2H_5)CN$ ist eine in Wasser unlösliche, bei 115° ohne Zersetzung siedende, wasserhelle Flüssigkeit, die bei längerer Berührung mit Wasser in Blausäure, Kohlensäure und Alkohol zerfällt. Mit alkoholischem Ammoniak liefert er einen in grossen Prismen krystallisirenden Körper, welchen der Vortragende für das Amid der Cyankohlensäure hält, und aus welchem er durch Chlorkohlenoxyd den Körper $CO\left\{\begin{matrix}NH\,CO\,CN\\NH\,CO\,CN\end{matrix}\right.$ zu erhalten hofft, welcher seinerseits durch Wasserstoffaddition in einen mit der Harnsäure isomeren Körper übergehen könnte.

Darauf theilt Hr. Dr. Clemens Winkler ein Verfahren zur technischen Untersuchung von Gasen mit, von welchem er hofft, dass es für die in der Technik so nothwendige quantitative Bestimmung von Gasen das werden könnte, was die Maassanalyse für die Bestimmung der festen und flüssigen Stoffe geworden ist. Er zeigt einen

Apparat vor, welcher grosse Aehnlichkeit mit den von Hofmann construirten U-Röhren besitzt. Die Röhre ist an der unteren Biegung zerschnitten und durch einen Kautschukschlauch verbunden, so dass sie eigentlich aus zwei getrennten Theilen besteht. Der eine Theil besitzt oben in dem verjüngten Theile der Röhre einen einfachen Hahn zum Einlassen der Gase, dann unten an der Biegung einen doppelt durchbohrten Hahn, der sowohl das vollständige Abschliessen dieser Röhre als auch ihre Communication mit dem anderen Theile der U-Röhre und (bei einer Drehung des Hahns um 90°) mit der Luft gestattet. Man lässt, nachdem man beide Theile der Röhre mit einander verbunden hat, das zu untersuchende Gas hindurchströmen, bis man sicher ist, dass die Röhre vollständig damit gefüllt ist; alsdann giesst man, nachdem man beide Hähne geschlossen, die zur Absorption eines Bestandtheils im Gasgemenge bestimmte Flüssigkeit in den offenen Schenkel der Röhre, lässt sie bis an den unteren Hahn treten und öffnet nun den unteren Hahn. Es steigt jetzt Flüssigkeit hinein, die durch Absorption eines Theiles der Gase einen verdünnten Raum schafft und neue Mengen nachtreten lässt. Durch Schütteln des Apparates bei geschlossenen Hähnen wird die Absorption beschleunigt. So hat er eine verdünnte Kalilauge für CO_2 und SO_2, Pyrogallussäure für O etc. Der Vortheil des Apparates besteht darin, dass Quecksilber unnöthig ist, sein Nachtheil in der grossen Zerbrechlichkeit (der Fabrikarbeiter soll damit umgeben) und in dem lästigen Reinmachen desselben. Vortragender verhehlt auch nicht, dass die vorgeführte Methode noch in der Kindheit liege und des Ausbaues sehr bedürfe, und bittet die Vertreter der Wissenschaft, der Methode der technischen Gasbestimmung ihr Interesse zuzuwenden. Hr. Dr. Scheibler erinnert bei dieser Gelegenheit an einen von ihm schon vor Jahren construirten sehr einfachen Apparat zur Kohlensäurebestimmung in Gasgemengen.

Hierauf referirte Hr. Prof. Kolbe mit wenigen Worten über einige in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchungen. Hr. Pfankuch hat Cyanoform, wenn auch nicht in reinem Zustande, so doch in der Verbindung $CH(CN)_3 . HgI_2$, erhalten und aus diesem $CH(CO_2H)_3$ dargestellt. Derselbe hat eine neue Bildungsweise von Kohlenwasserstoffen und eine neue Wirkungsweise des Schwefels aufgefunden. Hr. Saytzeff hat die Wirkung des Palladiumwasserstoffs untersucht und Hr. Prof. Kolbe sein Nitrocarbol (Nitromethan) weiter studirt.

Die folgende Sitzung, am 16. August, welcher Hr. Prof. Fittig präsidirte, begann mit einem Vortrag des Hrn. Dr. Michaëlis über Versuche, die er in Betreff des Erstarrens verflüssigter Körper angestellt hat. Er zeigte das Erstarren einer Mischung von PCl_3 und Br beim Hineinbringen eines Krystalls der festen Verbindung $PCl_3 Br_4$. Da dieses Erstarren nicht durch einen festen spitzen Körper, noch

durch Hinzufügen von PCl_5 oder PBr_5 eintritt, durch Erkalten auf -15^0 zwar ein Erstarren eintritt, die entstandenen Krystalle aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder zerfliessen, so ist der Vertragende geneigt, die flüssige Verbindung für isomer mit der festen PCl_3Br_4 zu halten. Er zeigte ferner das plötzliche Erstarren des geschmolzenen Phosphorsulfobromids beim Hineinbringen einer kleinen Menge der festen Verbindung und empfahl diesen Versuch für Vorlesungen. Hr. Prof. Weber bemerkte dazu, dass auch das Glycerin nach Gladstone's Beobachtungen über festem Glycerin beim Abkühlen bis -5^0 leicht erstarre, während sonst das flüssige Glycerin bekanntlich auch bei sehr niederer Temperatur flüssig bleibe.

Hr. Salomon zeigt darauf, nachdem er eine Uebersicht über die theoretisch möglichen Sulfokohlensäureäther gegeben, den von ihm dargestellten, noch nicht bekannten Aether $CO\begin{cases}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ vor, welchen er durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriummercaptid erhalten hat. Dieser Aether siedet bei 155—156°, während der mit ihm isomere $CS\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ bei 161° siedet. Durch alkoholische Kalilauge wird der neue Aether in Kaliumcarbonat, Mercaptan und Alkohol zerlegt, der schon früher bekannte $CS(OC_2H)_2$ in äthylmonosulfocarbonsaures Kalium $CS(OC_2H_5)OK$ und Alkohol zersetzt. Ebenso zerlegt Ammoniak den neuen Aether in Urethan $CO(OC_2H_5)NH_2$ und Mercaptan. Die Einwirkung von Ammoniak auf $CS(OC_2H_5)_2$ ist noch nicht studirt. Zum Schluss giebt Redner eine Uebersicht über die Siedepunkte der Sulfokohlensäureäther und führt die bei denselben auftretenden kleinen Unregelmässigkeiten auf ungenaue Bestimmungen zurück.

Hr. Prof. Landolt trägt über die Refractionsäquivalente der Elemente C, H und O vor. Werden dieselben aus Verbindungen der Fettkörperreihe berechnet, so ergeben sie sich bei Anwendung auf die aromatischen Substanzen als erheblich zu klein. Dagegen leiten sich aus verschiedenen Benzolderivaten für das Refractionselement des Kernes C_6 ganz übereinstimmende Zahlen ab, wenn den Berechnungen Constitutionsformeln zu Grunde gelegt werden und für die durch eine Affinität mit dem Kerne verbundenen C der Seitenketten, sowie für deren H und O die nämlichen Werthe angenommen werden, wie für die Fettkörper. Redner weist auf die Wichtigkeit dieser Untersuchungen für die Feststellung der Constitution der Körper hin und bittet um leihweise Ueberlassung flüssiger aromatischer Verbindungen zur Bestimmung der Brechungsindices und specifischen Gewichte derselben. Eine Quantität von 5 C.C. genügt hierzu.

Darauf bespricht Hr. Dr. H. Salkowski ausführlich die Einwirkung des Ammoniaks auf Nitranissäure und ähnliche Körper. Wir müssen es uns jedoch versagen, einen Auszug aus diesem auch an theoretischen Betrachtungen reichen Vortrage zu geben, da der Vortragende dieselbe Arbeit, wenn auch nur kurz, bereits in diesen Berichten (V. 722) publicirt hat.

Darauf machte Hr. Prof. Hübner einige Mittheilungen. Gemeinschaftlich mit Hrn. Majert hat er durch Einwirkung von Chlor auf mit Jod versetztes Toluol Para- und Orthochlortoluol erhalten. Das Gemisch der Chlortoluole gab bei der Oxydation Parachlorbenzoësäure. Redner theilt ferner mit, dass er in der Fortsetzung seiner mit Hrn. Schreiber ausgeführten Versuche über Fumarsäure und Maleïnsäure beobachtet habe, Maleïnsäureanhydrid gebe mit Wasserstoff gewöhnliche Bernsteinsäure. Von den möglichen gesättigten und ungesättigten Formeln für diese Säuren blieben daher mit Berücksichtigung der Entstehung von Bibrombernsteinsäuren aus denselben nur entweder

$$\begin{array}{l} CH\cdots COOH \\ \vdots\!\!\vdots \\ CH\cdots COOH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \cdots CH\cdots COOH \\ \vdots \\ \cdots CH\cdots COOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} \equiv C\cdots COOH \\ \vdots \\ CH_2\cdots COOH. \end{array}$$

Es würde daher das Vorhandensein neuer ungesättigter Verbindungen nachgewiesen sein, z. B.

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \vdots\!\!\vdots \\ C(COOH)_2 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} \equiv CH \\ \vdots \\ CH(COOH)_2. \end{array}$$

Endlich bemerkt Hr. Hübner, dass Hr. Spezia beobachtet habe, das salpetersaure Thalliumoxydul eigne sich zu genauen Trennungen des Jodes vom Chlor, wenn auch das eine von beiden in sehr grossem Ueberschuss vorhanden sei. Die Ausführung des Verfahrens werde bald in der Zeitschr. f. anal. Ch. mitgetheilt werden.

Zum Schlusse zeigte Hr. Dr. Geisler aus Bonn einige neue von ihm construirte Apparate der Gesellschaft vor, von denen ein sehr sinnreich eingerichtetes Barometer hervorzuheben ist.

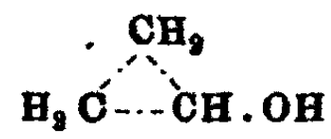
Der letzten Sitzung, welche am Sonnabend den 17. August stattfand präsidirte Hr. Prof. Limpricht. Zuerst theilt Hr. Dr. Zincke einige Beobachtungen mit, welche er in Bezug auf die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Benzylchlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen gemacht hat. Das Zink äussert bei dieser Reaction keine chemische Wirkung, es bleibt unverändert, dagegen leitet es die Reaction ein und kann, ohne dass die Reaction auch nur an Intensität Einbusse erlitte, nach begonnener Salzsäureentwickelung aus dem Gemisch entfernt werden.

Hr. Dr. Liebermann spricht sodann über die von ihm Cöru-

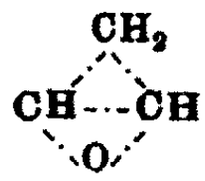
lignon genannte blaue, krystallisirende Substanz, welche in diesem Hefte (S. 746 f.) beschrieben ist.

Hr. Prof. Carstanjen referirt sodann über eine Arbeit des Hrn. Prof. Schulze in Rostock über die Transpiration von Salzlösungen. Hr. Schulze hat gefunden, dass die Verschiebbarkeit der Flüssigkeitstheile gegen einander oder die Consistenz der Flüssigkeit in einem bestimmten Zusammenhange mit den Atomgewichten der gelösten Stoffe steht. Hr. Prof. Schulze hat vorläufig die Geschwindigkeit des Stromlaufs in Capillarröhren untersucht. Lässt man K, Na, Li, ebenso Ba, Sr, Ca, Mg Lösungen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck durch Capillarröhren fliessen, so ist bei den Stoffen der beiden Kategorien der Stromlauf um so schneller, je grösser das Atomgewicht des betreffenden Metalls ist, während bei Haloïdsalzen desselben Metalls es nur einen geringen Unterschied macht, ob das Metall mit Cl, Br oder J verbunden ist. Hr. Dr. Scheibler beschreibt im Anschluss an diesen Vortrag einen von ihm zu Transpirationsversuchen construirten Apparat, Hr. Prof. Fresenius erinnert daran, dass ähnliche Unterschiede in der Transpirationsgeschwindigkeit von NaCl und KCl Lösungen bereits von Poiseuille beobachtet worden seien. Hr. Prof. Kolbe glaubt, dass die nähere Untersuchung der Transpirationsverhältnisse von Wichtigkeit sein könne für die Entscheidung der Frage, ob in einer gemischten Lösung zweier Salze von verschiedenen Säuren und Basen 2 oder 4 Salze enthalten sind.

In seinem eigenen Namen spricht darauf Hr. Prof. Carstanjan über die Constitution des Allylalkohols, und schlägt dafür die Ringformel

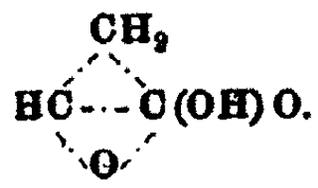


vor, welche der Bildung desselben aus Glycerin und Dichlorhydrin am besten Rechnung trägt, gleichzeitig auch die Entstehung von Crotonaldehyd aus Aldehyd erkläre. Einen Beweis für diese neue Constitutionsformel glaubt Vortragender zu finden in einer von ihm beobachteten Reaction, nach welcher Epichlorhydrin, mit Na und Jodmethyl behandelt, neben CH_4 Acrolein lieferte. Dadurch sei für Letzteres die Formel



sehr wahrscheinlich gemacht. Dagegen sei die von Tollens bewirkte Ueberführung des Allylalkohols in Acrylsäure (s. diese Ber. IV. 806) kein Beweis gegen diese Formel, da nur durch Bromirung des Allyl-

alkohols, aber niemals durch directe Oxydation desselben Acrylsäure gewonnen worden sei. Die Acrylsäure hätte dann die Constitution



Die weit vorgeschrittene Zeit verhindert eine längere Discussion über diesen Vortrag, nur Hr. Prof. Fittig und Hr. Dr. Tollens machen einige kurze Bemerkungen gegen die Auffassung des Hrn. Carstanjen.

Hr. Dr. Christomanos aus Athen macht schliesslich noch eine kurze Bemerkung über die Darstellung von Diphenyl aus Chlorbenzol durch electrisch erregtes Natrium, und eine andere über die Analyse von Chromeisenstein. Damit ist die Reihe der Vorträge geschlossen, und Hr. Prof. Limpricht spricht vor Aufhebung der Sitzung dem Hrn. Prof. Kolbe den Dank der Versammlung aus für die Bereitwilligkeit, mit welcher derselbe sein Auditorium der chemischen Section zur Verfügung gestellt habe.

Die wissenschaftlichen Sitzungen der chemischen Section, welche jeden Tag in den Vormittagsstunden abgehalten wurden, liessen den Theilnehmern für den Nachmittag vollauf Gelegenheit, in gemüthlichen Zusammenkünften sich kennen zu lernen und in ungezwungener Unterhaltung die brennenden Tagesfragen ihrer Wissenschaft zu discutiren. Wohl mancher wird hier *inter pocula* Anregung zu neuen Versuchen heimgebracht und vielleicht schon inzwischen die bejahende oder verneinende Antwort der Natur auf seine Fragen erhalten haben.

Die Abende waren durch die Liberalität der Stadt Leipzig, welche der Naturforscherversammlung zu Ehren Tag für Tag ein anderes Fest arrangirt hatte, dem Vergnügen geweiht. Da nun jeder Tag von Morgens bis spät in die Nacht hinein so viel des Nützlichen und Angenehmen brachte, wird wohl kein Theilnehmer der diesjährigen Versammlung unbefriedigt über die Woche, welche er in Leipzig verlebt hat, heimgekehrt sein. Den Meisten aber wird diese Woche als schöne Erinnerung dauernd im Gedächtnisse fortleben.

218. R. Gerstl: Die Chemie auf der 42. Versammlung der British Association in Brighton.

Gesundheitliche Rücksichten haben es Ihrem Correspondenten nicht erlaubt der heurigen Versammlung der British Association, die in dem vornehmsten und elegantesten aller englischen Seebäder stattfand, persönlich Theil zu nehmen. Gleichviel bin ich aber durch freundliche Mittheilungen seitens der Vortragenden und durch die Berichte localer Journale in die Lage gesetzt Ihnen einige Notizen zukommen zu lassen.

Des Präsidenten, Dr. Carpenter's, Anrede, eine Art metaphysischer Speculation über die Wege, auf denen wir zur Kenntniss gewisser Wahrheiten im Gebiete der Naturforschung gelangen, enthielt nichts für diese Blätter zu Berichtendes.

Die Ansprache, mit welcher Section *B.*, die der Chemiker, von ihrem diesjährigen Vorstande, Dr. Gladstone, eröffnet wurde, begann mit einem Hinweis auf die Schwierigkeit dem Fortschritte der Chemie in ihrer mit jedem Tage riesiger werdenden Entwicklung aufmerksam zu folgen; widmete besondere Würdigung dem, in England eben jetzt viel discutirten Thema der Wichtigkeit des Studiums der Naturwissenschaften, und schloss mit einigen Betrachtungen über die spärliche Zahl wissenschaftlicher Original Untersuchungen, die aus englischen Laboratorien stammten. Die übliche Revue der im Laufe des Jahres in chemischer Forschung gewonnenen Resultate unterblieb ganz und gar, — wahrscheinlich aus demselben Grunde, aus dem Professor Sanderson, der Vorsitzende der physiologischen Abtheilung, keine gab nämlich, weil „eine solche Revue nichts weiter als eine Aufzählung der im Auslande und zumal in Deutschland errungenen Triumphe wäre.“ Als muthmassliche Ursache des Verfalles originaler Forschung in der englischen chemischen Welt bezeichnete Dr. Gladstone den Mangel an Anerkennung für rein wissenschaftliche Arbeiten einerseits, und anderseits den Mangel an geeigneten Laboratorien.

Ich glaube in dieser letztern Andeutung ist die wahre Ursache zu finden. Die wenigen grössern Laboratorien, die hier zu Lande existiren, sind so ausschliesslich für die couranten Unterrichtszwecke reservirt, dass für die Verfolgung unabhängiger Forschung kaum irgend welche Möglichkeit geboten ist. Mit Seufzen blickt man auf die In-

stitutionen Deutschlands, wo der Forscherlust so viel besserer Vorschub geleistet wird. Allein, ich will es wagen, anzudeuten, dass noch weiterer Fortschritt möglich ist. Warum soll es nicht Laboratorien geben, die ganz und gar von aller Lehrthätigkeit abgesondert sind? Laboratorien, in welche man so leicht Zutritt finden könnte, wie in eine öffentliche Bibliothek? Einst waren Bibliotheken ebenso exclusiv nur gewissen Classen zugänglich, wie es heute Laboratorien sind, — hoffen wir, dass es in nicht ferner Zukunft öffentliche Werkstätten für experimentelle Forschung geben wird, eben wie es jetzt Bibliotheken und Museen giebt.

Die in unserer Section zum Vortrage gekommenen Mittheilungen waren:

„Ueber Schmelzen metallischen Arseniks" von Dr. Mallet. Das Material, grob gepulvert, wurde in eine Barometerröhre gebracht, und diese, an beiden Enden zugeschmolzen, in eine an beiden Enden fest verschliessbare eiserne Röhre gesteckt; der Zwischenraum zwischen den beiden Röhren wurde mit feinem, trockenem Kiessande ausgefüllt. Die ganze Vorrichtung ist sodann zur Rothgluth erhitzt worden, gleichzeitig mit einer zweiten eisernen Röhre, welche mehrere kleinere mit verschiedenen Metallen gefüllte Glasröhrchen enthielt, — diese letztere Einrichtung zur Bestimmung des Temperaturgrades dienend, bei dem der Arsenik geschmolzen wäre. Es zeigte sich, dass dieser Grad zwischen den Schmelzpunkten des Antimons und des Silbers liegt. Nach dem Abkühlen erschien der Arsenik in schönen, stahlgrauen Krystallen von 5.709 sp. Gewichts bei 19° C., besass grössere Cohäsionskraft als sublimirtes Metall und sogar Spuren von Dehnbarkeit. Der Luft ausgesetzt verlor es nach und nach all diese Eigenschaften und nahm den Charakter sublimirten Arseniks an. Der Verfasser bemerkt, dass Landolt's Versuche über denselben Gegenstand ihm bekannt wurden, erst als er seine eigenen Experimente beendet hatte.

„Schmiedbarkeit von Meteoreisen, das zur Roth- oder Weissgluth erhitzt worden" von Demselben. Drei Stücke eines in der Grafschaft Augusta, Virginien, gefallenen Meteoreisens wurden der Section vorgewiesen. Das eine ist mittelst Hobelmaschine aus der ursprünglichen Masse geschnitten und mit Leichtigkeit zu einer Messerklinge gehämmert worden; das zweite Stück wurde in luftverdünntem Raume auf Rothgluth erhitzt, — es liess sich nur schwer zu einer Klinge ausbämmern und die Klinge zeigte Sprünge und Risse; das dritte Stück, das bis auf Weissgluth gleichfalls im Vacuo erhitzt worden war, liess sich ganz und gar nicht hämmern, — es zerfiel unter dem Hammer in lose Stückchen.

„Ueber die brittische Goldmünzlegierung" von W. C. Roberts. Es wurde nachgewiesen, dass die Legirung der Praxis (in den Pro-

portionen der Metalle) der durch das Gesetz vorgeschriebenen Münzwährung höchst nahe komme.

„Seewasser aus grossen Tiefen" von W. L. Carpenter war eine nachträgliche Bemerkung zu den Analysen jener Wassermuster, welche 1869 und 1870 während der Forschungsfahrt des Schiffes „Porcupini" gesammelt wurden, welche hervorhebt, dass Muster aus der Tiefe nicht, wie allgemein erwartet worden, grössere Mengen von Gasen gelöst enthielten als solche von der Oberfläche.

„Ueber den Röhren-Ozonometer" von Dr. Moffatt, regte eine lebhafte Discussion über den Werth von mit Jodkali getränktem Papier an. Die Mehrheit der Sectionsmitglieder verwarf den Gebrauch solchen Papiers für Zwecke der Ozonbestimmung, ohne aber dass an dessen Stelle etwas anderes vorgeschlagen worden wäre.

„Ueber einige electrolytische Experimente" von Gladstone und Tribe. Dass Zink im Vereine mit einem negativeren Metalle im Stande ist Wasser zu zerlegen, ist schon bei einer frühern Gelegenheit gezeigt worden*). Die Verfasser erklären dies so, als ob die Tension des Wassers für Dissociation durch das Hinzutreten der electrischen Kraft zur chemischen vermehrt worden wäre. Durch Verbinden der ins Wasser gesenkten Metalle mit einem Thomson'schen Galvanometer konnte die Menge der Reaction bestimmt und manche interessante Wahrnehmungen gemacht werden. So ergab sich z. B., dass die Action langsam zunahm, wenn man die zwei Platten (Kupfer und Zink) bis auf etwa ein Zoll Entfernung an einander brachte, dass aber bei weiterer Annäherung der Metalle die Thätigkeit in ungemein beschleunigendem Verhältnisse wuchs; ferner dass das Erhöhen der Temperatur des Wassers vermehrte electrische Wirkung zur Folge hatte. Wurde die Zersetzung des Wassers mitttelst eines aus einer Batterie stammenden Stromes vorgenommen, so konnte die Thätigkeit dadurch verstärkt werden, dass man für die beiden Electroden nicht ein Metall wählte, sondern zwei, etwa Platin und Zink, — das Letztere natürlich für den negativen Pol.

„Ueber specifische Wärme bei hohen Temperaturen" von J. Dewar. Die Experimente wurden im Wesentlichen nach bekannten calorimetrischen Methoden ausgeführt. Die angewandten Temperaturen lagen zwischen dem Siedepunkte des Zinks, 1040° C., und dem Hitzegrade der Knallgas-Flamme, welcher, vom Verfasser nach den Methoden von Poulet und von Deville und Troost bestimmt, ungefähr 2200° C. ist. Zwischen 0° und 1040° betrug die mittlere specifische Wärme für Kohle 0.32, zwischen 0° und 2000° und höher: 0.4. Im Ganzen stimmen Hrn. Dewar's Resultate mit den von

*) Diese Berichte V. 299.

Weber erhaltenen*) überein. Aus dem Unterschiede zwischen der Combinationswärme des Kohlenoxydes und jener der Kohlensäure und mit Rücksichtnahme auf die latente Wärme der Kohle leitet der Verfasser den Schluss ab, dass der Siedepunkt der Kohle nicht über 8000° C. hinaus liegen könne, dass er sehr wahrscheinlich bei etwa 7000° C. sei.

„Darstellung von Chlor" von W. Weldon. Salzsäure und Magnesia-Manganit werden in solchen Mengen mit einander vermischt, dass man eine neutrale Flüssigkeit erhält. Die Flüssigkeit wird verdampft und der bleibende Rückstand, Magnesiumchlorid und Manganchlorid, unter Zutritt von Luft erhitzt; es wird hierbei alles Chlor ausgetrieben, — theils als solches, theils als Salzsäure, und mangansaure Magnesia wird reproducirt. In diesem Processe kommt alles, in der ursprünglich angewandten Salzsäure enthaltene, Chlor zu Verwendung; es ist hier kein Verlust, mit Ausnahme einer äusserst kleinen Menge, wie solche in allen mechanischen Operationen stattfinden muss. Das Manganit wird durch Neutralisiren einer sauren Lösung von Chlormangan mit Magnesia bereitet.

„Ueber Bleichkalk-Analyse." C. Calvert zeigte, dass die mittlere Zusammensetzung dieser Substanz 1 Theil unterchlorigsaurer Kalk auf 2 Theile Chlorid ist.

„Ueber Niederschlagen von Silber durch Kupfer" von A. Tribe. Silber, aus einer Lösung seines Nitrates durch Kupfer niedergeschlagen, ergab sich als mit Kupfer vermischt. Bei näherer Untersuchung fand sich, dass die Ursache hievon die Absorption von atmosphärischem Sauerstoff durch die Lösung, während und nach der Präcipitation, ist. Einleiten von Kohlensäure während der Reaction verminderte sehr bedeutend die Menge des niedergerissenen Kupfers. Es wurde ferner beobachtet, dass im Anfange der Reaction, wenn die Lösung noch reich an Silber war, nur höchst geringe Spuren von Kupfer dem niedergeschlagenen Silber beigemengt waren; dass aber mit der Abnahme des gelösten Silbers grössere Mengen von Kupfer sich im Niederschlage vorfanden.

„Ueber vulkanischen Staub" von George Gladstone. Während der Eruption des Vesuvs im vergangenen Frühlinge wurde die umliegende Gegend mit einem feinen schwarzen Staube bedeckt. Er bestand aus krystallischem Quarze mit Magneteisen, — das Letztere war ebenfalls krystallinisch und besass starken Metallglanz. Die Sandkörner waren ziemlich gleichförmig in Grösse und passirten durch ein Drathsieb, dessen Oeffnungen nicht grösser als ein 16,000tel eines Quadratzolles betrugen. Nach Kochen des Sandes mit Salzsäure hinterblieb reiner, weisser Quarz. Von Titan, das in vulka-

*) Diese Berichte V. 308.

nischem Sande von Neu-Seeland auftritt, fand sich keine Spur in dem neapolitanischen Sande.

„Ueber die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um einfache Körper vom absoluten Nullpunkte zum Schmelzen zu bringen," von Dr. Schenk. Aus den Zahlen für die spec. Wärme eines Körpers in allen drei Zuständen, der latenten Wärme desselben, den Schmelz- und Siedepunkten, leitet Verfasser für mehrere Substanzen eigenthümliche Coïncidenzen ab, welche er in Tabellen arrangirt hat.

„Ueber eine neue Darstellungsmethode der Stearin- und Palmitinsäure" von W. L. Carpenter. Die Methode rührt eigentlich von Prof. Bock in Kopenhagen her, — Verfasser hat dieselbe in einige englische Fabriken eingeführt und war somit in der Lage eine detaillirte Schilderung derselben zu geben. Prof. Bock hatte beobachtet, dass die meisten neutralen Fette aus Kügelchen beständen, welche mit Albuminhüllen umgeben wären. Diese Hüllen zu zerstören, räth er, das Fett für eine kurze Zeit mit einer sehr kleinen Menge starker Schwefelsäure zu behandeln. So zubereitetes Fett kann dann durch Kochen mit Wasser in offenen Kesseln zerlegt werden. Das gelöste Glycerin wird durch Verdampfen der Lösung ganz rein erhalten. Die abgeschiedenen Fettsäuren, welche 94 pCt. des ursprünglichen Fettes betragen, müssen von den anhaftenden Hüllen befreit werden; man bewerkstelligt dies durch Behandlung mit dünnen Lösungen eines der bekannten Oxdationsmittel, wodurch die Hüllen und die Farbstoffe zu Boden gerissen werden, und nun sind die Fettsäuren rein genug, um nach ein- oder zweimaligem Waschen in gewöhnlicher Weise gepresst zu w den. Nach dieser Art erzeugtes Stearin ist reiner, von höherm Schmelzpunkte, und grösser in Menge als andere Sorten, und die Oelsäure ist besonders gut geeignet für Seifenbereitung. Eines der grössten Vortheile des Verfahrens ist aber, dass alle Operationen in offenen Gefässen ausgeführt werden.

„Ueber Guaranin" von J. Williams. Die Frucht der *Paulina Sorbilis*, von den Indianern Südamerika's *Guarana* genannt, enthält ein Alkaloïd, das von Stenhouse schon vor mehreren Jahren untersucht und für identisch mit Theïn und Caffeïn erklärt worden ist. Verfasser räth zur Isolirung desselben die folgende Methode an: Die gerollte und getrocknete Frucht wird pulverisirt, mit einem Drittel ihres Gewichtes Kalkhydrat vermengt und angefeuchtet. Nach etwa zwei Stunden wird die Mischung getrocknet und mit kochendem Benzol ausgezogen. Der Benzolauszug wird filtrirt, das Filtrat destillirt, der bleibende Rückstand mit Wasser vermischt, bei 100° digerirt, bis jede Spur von Benzol abgetrieben worden und nun auf ein befeuchtetes Filter gebracht, welches das Wasser durchlässt, den öligen Körper aber zurückhält. Das wässerige Filtrat, durch Eindampfen concentrirt, scheidet nach etwa 24 Stunden das Guaranin weiss und rein ab.

„Ueber quantitative Bestimmung von Aetherarten" von Dr. Wanklyn. Verfasser hat vor mehreren Jahren gezeigt, dass man Aether verseifen und den in der Operation gebildeten Alkohol quantitativ bestimmen kann*). Er schlug damals eine wässerige Lösung von Aetzbaryt zur Zerlegung des Aethers vor; gegenwärtig wendet er für denselben Zweck Jodwasserstoffsäure an. Die letztere Methode eignet sich besonders für Glycerinsalze, welche Erlenmeyer's Isopropyljodid geben sollten, und es dürfte hierdurch möglich sein, die Menge des aus irgend einem Fette erhaltbaren Glycerins zu bestimmen; allein bisher herrscht noch einige Ungewissheit über das Verhalten der aus dem Fette entstehenden Säure gegen den Ueberschuss des Jodwasserstoffs.

„Ueber die Bildung fadenförmigen Silbers" von Dr. Gladstone. Bekanntlich findet sich an manchen Stellen ein metallisches Silber in langen Fäden, die aller krystallinischen Structur entbehren. Genau dieselben Fäden, jedoch bloss in sehr minutiöser Grösse, bilden sich beim Zerlegen einer Silbernitratlösung durch Kupferoxydul. Es ist ungemein hübsch diese Zersetzung unter dem Mikroskope zu beobachten.

„Ueber freie Schwefelsäure in Quellwasser" von Dr. Mallet. In einigen Localitäten des östlichen Texas findet sich ein Wasser, das ziemliche Mengen freier Schwefelsäure enthält. In einem Muster traf Verfasser 5.290 Grm. im Liter an. Das umgebende Terrain enthält freien Schwefel und ein dickes, theerähnliches Steinöl, und ziemliche Quantitäten von Gas (Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Sumpfgas) steigen auf aus den kleinen Lagunen, welche das Wasser hier und da bildet. Südstaatliche Officiere erzählen, dass während der Blokade der südlichen Häfen die Telegraphen-Batterien mit diesem Wasser in Wirkung gesetzt wurden. Es dürfte von Interesse sein zu erwähnen, dass etwa 50 engl. Meilen ostwärts von den sauren Quellen ein an 100 Fuss dickes Lager von Schwefel sich vorfindet. Es ruht auf einer Gypsschicht und ist mehr oder weniger mit kohlensaurem Kalk vermengt.

„Ueber das Vorkommen von Fichtelit," von Demselben. Dieser bisher nur in Fossilien angetroffene Kohlenwasserstoff ist von Dr. Mallet in der Spalte eines der Species *Pinus Australis* angehörigen Stammes gefunden worden. Die Substanz schmilzt bei 45°, löst sich in kochendem Alkohol und noch mehr in Aether, krystallisirt im monoklinoëdrischen Systeme und besitzt sonst die chemischen und physikalischen Eigenschaften des von Bromeis und Clark beschriebenen Fichtelits. Die Analyse gab 87.82 Kohlenstoff und 11 91 Wasserstoff, welche Zahlen der Formel $x\,(C_5 H_8)$ entsprechen.

*) Dr. Dupré reclamirt diese Methode als die seine.

„Ueber chemische Nomenclatur" von Dr. Crum Brown war ein Vorschlag zu einer systematischeren Bezeichnung von Verbindungen als die derzeit herrschende ist. Mit Ausnahme der trivialen und der willkührlich gegebenen Eigennamen gehören die Benennungen chemischer Substanzen zwei Systemen an, die man bezüglich Compositions- und Functionssystem heissen könnte. Ein ins erstere System gehöriger Name deutet die in einer Verbindung enthaltenen Elemente oder Radikale, und zuweilen auch die Verbindungsverhältnisse, wie z. B. Chlornatrium, Chlorjod, Dreifach-Chlorjod. Die functionellen Namen hingegen zeigen das gegenseitige Verhältniss gewisser Substanzen an, wie z. B. Anhydrid, Amid, Aldehyd der Essigsäure. Die ältere Nomenclatur der Salze, die compositionell gemeint war, dürfte nun in functionellem Sinne recht wohl beibehalten werden. Der Vorwurf, den man z. B. gegen „salzsaures Natron" bringt, dass es weder Salzsäure noch Natron enthalte, fiele dann weg, insofern man vom Amid der Benzoësäure spricht, das ja doch auch keine Benzoësäure einschliesst. Ferner bedienen sich Chemiker der Ausdrücke Sulfat, Nitrat u. s. w., die sicherlich nicht mehr Anspruch haben als Hydrochlorat. Die Beibehaltung speciell dieses letztern Namens wäre schon desshalb wünschenswerth, weil es ein Klasse von Chloriden, die man etwa durch Phosphorchlorid repräsentiren dürfte, giebt, die nichts gemein hat mit jenen Verbindungen, als deren Vertreter man Natriumchlorid ansehen könnte. Schliesslich schlägt Dr. Crum Brown noch vor, die Säuren und die Basen in eine Reihe zu fügen, die ersteren als negative Glieder, die letzteren als positive, und zwischen beiden einen willkürlich gewählten Nullpunkt zu markiren.

„Ueber spontane Verbrennung von mit Oel getränkter Baumwolle," von J. Galletly. Verfasser fand, dass je nach der Verschiedenheit des Oeles oder Fettes ein verschiedener Temperaturgrad erforderlich ist, um die Wolle zur Selbstentzündung zu bringen, ferner dass für ein und dasselbe Oel der Temperaturgrad stets der gleiche ist. Aus diesem Grunde sollte man diese Art von Entzündung nicht spontan nennen, wenn man nicht gleichzeitig die Entzündung des Schwefels beim Erhitzen an der Luft ebenso bezeichnen wolle.

Noch einige andere Mittheilungen kamen zum Vortrage, wie „Ueber Einwirkung von Phosphor auf Metalle in alkalischen Lösungen," von Dr. Oppenheim, „Ueber das krystallographische System des Leucits„ von v. Rath, „Ueber Dinitrobrombenzin," von J. F. Walker. u. s. w., allein ich kann über dieselben nichts sagen in Folge ungenügender Auskunft.

Aus dem Berichte über die Verwerthung der Cloakenstoffe wäre hervorzuheben, dass sorgfältigen Analysen zufolge etwa 40 pCt. des in den Wässern enthaltenen gebundenen Stickstoffs in die auf Irrigationsfeldern wachsenden Pflanzen tritt, und dass die abfliessenden

Wässer nicht mehr als 10 pCt. fortführen. Was aus den übrigen 50 pCt. Stickstoff wird, ist nicht bekannt, — das Comité denkt seine Aufmerksamkeit demnächst auf diese Frage zu richten. Die Gegner des Irrigationssystems deuten auf diesen scheinbaren Verlust, um die geringe Vortheilhaftigkeit des Systems zu beweisen; allein man muss nicht vergessen, dass, was immer für Dünger man anwendet, nie mehr als höchstens 60 pCt. des Stickstoffs von der Pflanze assimilirt werden.

In der physikalischen Section gab es einige Mittheilungen, die für den Chemiker von Interesse sind, und deren ich desshalb in Kürze Erwähnung thun will.

„Ueber das Spektrum des Wasserstoffs" von A. Schuster. Sorgfältig angestellte Experimente zeigten, dass dem Wasserstoffe nur ein Spektrum zukomme, und nicht wie von Wüllner und von Pflücker angegeben worden, mehrere Spektra. Hr. Schuster meint, dass in den Untersuchungen beider Forscher Kohlenwasserstoffe — theils von den die Gase führenden Kautschukröhren, theils von dem Schmierfette der Zuflusshähne herrührend — dem Wasserstoffe beigemengt waren, dass das Spektrum des Wasserstoffs, erhalten durch die Entladung des electrischen Funkens, eigentlich aus zwei successiven Spektren besteht, und dass eines dieser identisch mit dem des Acetylens sei, ist bereits durch Angström's sinnreiches Experiment dargethan worden. Da der Versuch mit freiem Wasserstoffgas zu grosse Schwierigkeiten bot, so wurde das Spektrum durch die electrolytische Zersetzung eines Wassertropfens hervorgerufen. Es wurde so ein sehr blasses continuirliches Spektrum erhalten. Da, trotz sorgfältigen Auspumpens der Röhre, in welcher das Wasser durch den Funken zerlegt ward, Spuren von Luft zurückgeblieben sein mochten, so wurde der Vergleichung halber das Spektrum von Ammoniak, das allein in einem solchen Falle entstehen könnte, untersucht. Es erschien bloss continuirlich in Gelb und Grün, abgeschnitten bei Blau und Roth; im Ganzen nicht unähnlich dem Spektrum des Natriums, wenn dessen Linien sich bei höherer Temperatur erweitern.

„Ueber Kesselexplosionen" von W. F. Barrett. Verfasser bemerkte, dass eine weissglühende Metallkugel in Wasser, das etwas Seife, oder Glycerin, oder Eiweiss gelöst enthält, gesenkt, sich mit einer Dampfhülle umgiebt, und weder beim Einsenken, noch einige Zeit nachher irgend eine Geräusch erzeugt. Nach und nach mit Abnahme der Wärme in der Kugel, wird die Dampfhülle dünner, bis sie schliesslich zusammenfällt, in welchem Momente durch plötzliche Dampfentwicklung eine kleine Explosion, oft das Glasgefäss zerschmetternd, stattfindet. Wasser, das einige Oeltropfen enthielt, zeigte ähnliches Verhalten. Hieraus schliesst Verfasser, dass unreines Wasser in Dampfkesseln oft zu solchen hohlen Dampfkugeln sich gestalten

konne, welche beim Zerplatzen eine grössere als die gewöhnliche Spannung auf die Kesselwände ausüben müssen.

J. T. Taylor fand, dass Uransalze die Empfindlichkeit photographischer Platten erhöhen. C. Dewar glaubt durch seine Berechnungen die Temperatur der Sonne auf 10,000°, die des electrischen Funkens auf 10,000 bis 15,000° C. ansetzen zu können. T. Gaffield constatirt, dass gefärbte Gläser durch das Sonnenlicht Veränderungen erleiden, zumal solche, die Mangan enthalten.

219. J. Myers, aus Amsterdam am 12. September.

In verschiedenen Aufsätzen hat Hr. H. C. Debbits seine Untersuchungen über Dissociation in Lösung einiger Ammonsalze und Acetate mitgetheilt. Schon Fittig *) zeigte, dass Salmiak beim Kochen seiner wässerigen Lösung zersetzt wird; Verf. hat nun auch andere Ammonsalze, nämlich Ammoniumnitrat, -sulphat, -oxalat und -acetat der Untersuchung unterzogen und für alle diese nachgewiesen, dass sie Ammoniak verlieren, sowohl beim Kochen ihrer Lösungen, als bei der gewöhnlichen Temperatur, ja selbst bei 0° C wurde bei Anwendung eines reinen Wasserstoffstromes durch eine gesättigte Lösung diesem Salze Ammoniak entzogen. **) Fittig hat sich aber getäuscht, wenn er glaubte, dass keine Salzsäure entwich; denn es war dem Verf. immer möglich, namentlich in dem letzten Theile des Destillates, Salzsäure nachzuweisen. Beim Ammonium-Nitrat -oxalat und sulfat fand sich im Destillate keine Säure; jedoch bei den anderen Salzen war dies immer der Fall, sogar trat ein Punkt ein, wobei die Reaction von alkalisch neutral, und bald nachher sauer wurde. Verf.'s Untersuchungen haben nun ergeben, dass die Menge des freien Ammoniaks im Destillate der Concentration der Lösung proportional ist. Jedoch scheint die Wassermenge nicht ohne Einfluss zu sein, z. B.: 1 Grm. Chlorammonium gelöst in 200 C.C. — davon abdestillirt 150 C.C, enthaltend soviel freies Ammoniak, als 0.35 pCt. Salz entsprach; dieselbe Salzmenge gelöst in 800 C.C. — davon abdestillirt 750 C.C, enthaltend soviel freies Ammoniak, als 0.97 pCt. des Salzes entsprach.

Gleiches war der Fall bei allen den untersuchten Salzen.

Bisulfat, Bioxalat und Quadroxalat von Ammonium gaben zwar beim Kochen ihrer Lösungen Ammoniak ab, wie Nessler's Reagens zeigte,

---

*) Ann. Chem. Pharm. CXXVI.. S. 189.

**) Schon Gerner C. R. LXIV pag. 606 hat Versuche angestellt über Dissociation in Lösung beim Durchleiten eines Gasstromes. J. M.

jedoch in so geringer Menge, dass sie quantitativ nicht bestimmt werden konnte.

Verf. hat ferner einige essigsaure Salze auf gleiche Weise untersucht, und ein ähnliches Resultat erhalten. Zunächst hat er nun die Menge des Salzes, welche in der Lösung dissociirt ist, berechnen wollen. Wusste er nur, wieviel Essigsäure oder Ammoniak aus reiner Lösung dieser Substanzen beim Kochen entwichen, und nahm er von einer Lösung der Ammonsalze oder Acetate nur die ersten 10 C.C des Destillats, so konnte er die dissociirte Salzmenge berechnen. Er stellte dazu, sich stützend auf die Proportionalität zwischen der Menge des überdestillirenden Ammoniaks oder Essigsäure und der Concentrationsgrade der Lösung, die empirische Formel auf:

$$e = Aa \text{ Nep} \log \frac{b}{b-w}$$

wo

a = die Menge freien Ammoniaks oder Essigsäure } beim Anfang des
b = - - Wasser } Versuches
e = die Menge freien Ammoniaks oder Essigsäure } nach einiger Zeit
w = - - Wasser } im Destillate

und A eine Constante bezeichnet, die sich ergiebt aus einer ähnlichen Formel für ein Gemenge von Wasser und Essigsäure oder Ammoniak, nämlich:

$$\log \frac{a-e}{a} = A \log \frac{b-w}{b},$$

in der die Buchstaben dieselbe Bedeutung haben, wie oben.

Die Constante A fand Verf. für Essigsäure = 0.64 für Ammoniak = 14.4, und mittelst dieser Formel hat er berechnet, dass in Lösung dissociirt ist von

Natrium-Acetat	0.14 pCt.	bei $100^0 - 102^0$ C	
Baryum -	0.064 -	- $100^0 - 101\frac{1}{2}^0$ C	
Blei -	5.0 -	- 100^0	
Silber -	0.72 -	- 100^0	
Chlor-Ammonium	0.062 -	bei 100^0 C. Durch die geringe Concentration der angewandten Lösungen soll die Siedetemperatur des Wassers gar nicht gesteigert sein.	
Ammonium-Nitrat	0.072 -		
- Sulfat	1.1 -		
- Oxalat	6.7 -		
- Acetat	7.0 -		

Für die Ammonsalze, bei denen Säure mit überdestillirt, sind diese Zahlen nur als Maxima zu betrachten.

In zwei Aufsätzen hat Prof. J. W. Gunning der Section seine Untersuchungen über den Einfluss der Hefen auf Zuckerlösung vorgelegt. Erstens hat er sich bemüht, den Hefen ihr Gährungsvermögen zu entziehen, und benutzte dazu, wie Wittich zu ähnlichen

Zwecken, Glycerin. Frische Hefen wurden sehr fein in Wasser zertheilt, durch ein feines Sieb geschlagen und nachher so lange decantirt, bis das überstehende Wasser nicht mehr gefärbt war. Sie wurden dann in einem Tuch ausgepresst, in reinem Glycerin zertheilt und einige Tage an einem mässig erwärmten Ort aufbewahrt. Bisweilen entstand in dieser Flüssigkeit eine geringe Gährung und sie färbte sich alsdann gelblich; sie liess sich mittelst einer Bunsen'schen Wasserpumpe, durch eine dünne Schicht Bimmstein mit Filterpapier überdeckt, klar abfiltriren.

Das Filtrat enthält keine unter dem Mikroskop erkennbaren Zellen, kann, ohne dass Reduction eintritt, mit Fehling's Probeflüssigkeit erwärmt werden und setzt schnell Rohrzucker in Glycose um. Es reagirt sauer, doch daher rührt die Umsetzung nicht; denn auch nach geschehener Neutralisation mittelst Kalkwasser geht sie gleich schnell von statten. Das Ferment in dem Filtrate gehört wahrscheinlich zu den Albuminaten, denn die Lösung coagulirt beim Erwärmen, Alkohol präcipitirt es vollständig daraus und das Präcipitat, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, stellt ein gelbliches, in Wasser unlösliches und Rohrzucker gegenüber unwirksames Pulver dar. Es enthält viel Stickstoff und Phosphorsäure und zeigt die Schwefelreaction und weiter alle bekannten Reactionen der Eiweisskörper.

Zur Bestimmung der Menge dieses Ferments in den Hefen und zur Entscheidung der Frage, ob es ganz daraus entzogen werden konnte, hat Verf. kleine Mengen mittelst einer Bunsen'schen Wasserpumpe so lange mit Glycerin behandelt, bis die abfliessende Flüssigkeit und die zurückbleibenden Hefen ganz ohne Wirkung auf Rohrzucker bleiben. Die Zellen haben alsdann, wie das Mikroskop lehrt, keine wesentlichen morphologischen Aenderungen erfahren. Frische, ausgewaschene Bierhefen, getrocknet bei 110° C. enthielten 9.57 bis 10.13 pCt. Stickstoff und 10.33 pCt. Säure, wovon 5.42 pCt. Phosphorsäure; nach Ausziehung mittelst Glycerin 8.34 bis 8.82 pCt. Stickstoff und 7.72 pCt. Säure, wovon 4 pCt. Phosphorsäure.

Die ausgezogenen Hefenzellen sind ganz unwirksam, nicht allein auf eine Rohrzuckerlösung, sondern auch auf eine Glycoselösung, und erlangen ihre Haupteigenschaft erst wieder, wenn etwas von der Fermentlösung zu ihnen gesetzt wird.

Quantitative Versuche, vom Verf. angestellt, haben ergeben, dass die ausgezogenen Hefen*) nur eine geringe Gährung hervorrufen, und

*) Für diese Versuche werden sie mittelst Decantation ausgewaschen, die 3 bis 4 mal grössere Menge Glycerin zugesetzt und einige Tage an einem warmen Ort aufbewahrt. Mittelst eines Asiprators wurde filtrirt, die glycerinhaltenden Hefen in viel Wasser zertheilt, die trübe Flüssigkeit durch einige Tropfen Alaunlösung geklärt, und die Hefen auf diese Weise so lange gewaschen, bis sie in einer Rohrzuckerlösung, bei 30° bis 38° C, in 10 bis 20 Minuten keine erkennbare Glycose bilden.

dass, wenn etwas von der Fermentlösung zugesetzt ist, erst nach 4 Tagen kräftige Gährung eintritt, wobei neue Hefenzellen gebildet werden, die mittelst Mikroskop nachzuweisen waren. Die Vermehrung betrug 30 — 49 pCt., wobei der Einfluss der zugesetzten Menge der Fermentlösung nicht zu verkennen war. Aehnliche Versuche mit sogenannten todten (ausgegohrenen) Hefen gaben dasselbe Resultat, auch hier trat erst nach einigen Tagen kräftige Gährung ein, die Vermehrung der Hefen betrug etwa in zwei Proben 41.20 und 69.78 pCt., und es war mit dem Microskop kein Unterschied zu erkennen zwischen mit Glycerin extrahirten und zweimal ausgegohrenen Hefen.

Schliesslich hat Verf. den Einfluss einiger Salze, namentlich der Ammonsalze und der Salze des Meerwassers auf die Gährung studirt. Folgendes ist kurzgefasst das Ergebniss dieser Versuche: mittelst Glycerin extrahirte Hefen, versetzt mit der Pasteur'schen Flüssigkeit sind nicht im Stande, mehr Gährung hervorzurufen, als ohne diese, jedoch tritt nach etwaiger Zufügung der Fermentlösung kräftigere Gährung auf, was so zu verstehen ist, dass die Alkoholproduktion stark gesteigert wird durch die Anwesenheit der Ammonsalze. Gleiches Resultat gaben Chlornatrium, Chlormagnesium und die anderen Salze des Meerwassers, wobei zu beachten ist, dass es mehr auf die Anwesenheit als auf die Menge dieser Salze ankommt. Die Pasteur'sche Flüssigkeit stellt demzufolge für sich allein keine Nahrung für die Hefenzellen dar, wohl aber bei Anwesenheit von Eiweisskörpern oder Fermenten.

Herr P. C. Plugge berichtet über den Einfluss der Carbolsäure auf Gährung und Fäulniss. Im Ganzen stimmt das Ergebniss seiner Experimente mit dem von ähnlichen Versuchen, angestellt von Manossein, Crookes, Ilisch, Loew, Zapolsky und vielen Anderen. Er liess Brot, Fleisch u. s. w. ohne und mit Carbolsäure (Brot 1 : 150 und 1 : 300; Fleisch 1 : 575) längere Zeit stehen, und sah bei letzteren keine Fäulniss eintreten. Harn, wozu 1 : 30 Carbolsäure gesetzt wurde, faulte zwar nach 46 Tagen, doch war der Harnstoffgehalt nicht wesentlich verringert. Carbolsäure in grösseren Mengen zugesetzt kann auch hier die Fäulniss völlig verhindern.

Auch auf die Gährung hat Carbolsäure ähnlichen Einfluss, wie auf die Fäulniss; Hefengährung wurde nicht völlig gehemmt bei 1 : 400; völlig bei 1 : 250. So auch Milchsäuregährung, völlig bei 1 : 210—230, jedoch bei 1 : 440 nur während 13 Tagen. Amygdalin, Emulsin u. s. w. wurden in ihrer Wirkung nicht gehindert, jedoch gelang es Verf. mittelst folgenden Verfahrens die Wirkung von Speichel auf Amylum zu hemmen. Er mischte erst Carbolsäure mit dem Speichel und gab später zu deren Mischung Stärke; nach 29 Tagen war darin noch keine Glycose gebildet. Carbolsäure hemmt

auch die Wirkung der Digestionsflüssigkeit auf Hühnereiweiss, namentlich 1:200; bei 1:500 findet noch Peptonbildung statt.

Verf. hat weiter Carbolsäure mit anderen Desinfectionsmitteln verglichen und das Resultat erhalten, dass kein anderes ihr an Werth gleichkommt. Namentlich Eisensulfat und Kaliumpermanganat besitzen geringen Werth; auch Chlor und Chlorkalk werden überschätzt in Betreff ihrer desinficirenden Wirkung. Nur Schwefelsäure kommt fast gleich der Carbolsäure, da 1:180 nach 47 Tagen Brot ungeändert erhalten hatte. Chinin, von Binz antiseptisch angewendet, steht nach Verf.'s Versuchen der Carbolsäure nach, denn bei 1:150 Chinin (kohlensaurem) war schon nach 20 Tagen die Fäulniss eingetreten, und auch Milchsäuregährung nach 36 Stunden.

---

220. A. Henninger, aus Paris den 15. October 1872.

Academie, Sitzung vom 22. Juli.

Hr. Boussingault hat das Eisen in dem Blute und Fleische der gelben Erdschnecke *(limax)* bestimmt.

100 Grm. Blut enthalten:

Feste Bestandtheile 3,905, Wasser 96,095,
Asche 0,767,
Eisen . . . . . 0,00069.

100 Grm. Fleisch enthalten:

Feste Bestandtheile 15,12, Wasser 84,88,
Asche 3,00,
Eisen . . . . . 0,001176.

Berechnet man das Eisen auf 100 Grm. feste Bestandtheile, so findet man, dass das Blut der Erdschnecke doppelt soviel Eisen enthält als das Fleisch (0,0177 und 0,0078), während das Verhältniss bei dem Ochsen 10 zu 1 ist (0,234 und 0,021).

Hr. P. Thenard bestimmt das Ozon, indem er dasselbe durch arsenige Säure zerstört und den Ueberschuss der letzteren mittelst Kaliumpermanganat titrirt. Der überschüssige Sauerstoff oder die Gegenwart von Salpetersäure sind ohne Einfluss auf die Bestimmung. Salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd wirken nicht oxydirend auf die arsenige Säure, zersetzen dagegen das Kaliumpermanganat und erniedrigen somit das Resultat.

Hr. Sacc schlägt zum Aufbewahren von Fleisch, Fischen und Gemüsen die Anwendung des essigsauren Natriums vor. Das Fleisch kann getrocknet oder in der Salzlake aufbewahrt werden, muss jedoch vor dem Kochen 12—24 Stunden in lauwarmem Wasser, welchem man 10 Grm. Salmiak zugesetzt hat, ausgewässert werden.

Hr. Berthelot sucht das Problem der Constitution der Salze in wässriger Lösung mit Hülfe der Thermochemie zu lösen. Er folgert aus seinen Versuchen:

1. dass die einbasischen Säuren keine sauren Salze bilden,
2. dass zwischen dem Wasser und dem sauren Salze einer zweibasischen Säure einerseits und der Säure und dem neutralen Salze andererseits ein bestimmtes Gleichgewicht herrscht, nach dem die 4 Körper in der Lösung zusammen bestehen. Die Natur dieses Gleichgewichts hängt von den Proportionen der 4 Substanzen ab in derselben Weise wie bei den Aethern, den alkalischen Alkoholaten, den Salzen schwacher Säuren etc.: dieselben allgemeinen Gesetze der Statik sind hier anwendbar.

Die HH. P. Champion und H. Pellet suchen durch Versuche darzuthun, dass das Verpuffen der explodirenden Körper durch besondere Vibrationsbewegungen, welche mit ihrer Constitution und ihren Eigenschaften variiren und die gesondert von der Wärme und dem Stosse der durch das Zündmittel entwickelten Gase wirken können, herbeigeführt wird.

Hr. Oré theilt weitere Versuche mit, welche beweisen, dass das Strychnin nicht als Antidot des Chlorals wirkt.

Hr. Rabuteau hat beobachtet, dass die Chininsäure ohne Einwirkung auf den Organismus ist; ihre Alkalisalze werden verbrannt und als doppelkohlensaure Salze durch den Harn ausgeschieden. In das Blut eingespritzt, haben sie eine verstopfende Wirkung.

Hr. Rabuteau hat ferner beobachtet, dass Eisenchlorid durch organische Substanzen leicht zu Chlorür reducirt wird.

Akademie, Sitzung vom 29. Juli.

Hr. Boussingault theilt weitere Bestimmungen von Eisen in thierischen Stoffen mit.

Er erhielt folgende Resultate:

	Asche in pCt.:	Eisen in pCt.:
Fibrin (trocken) . . .	2,1511	0,0466
Blutkörperchen (trocken)	1,325	0,350
Blutalbumin (trocken) .	8,715	0,0863
Menschenblut	—	0,051 (ber. 0,0506)
Ochsenblut	—	0,048 (ber. 0,0423)
Hematosin	10,75	6,330.

Hr. Daubrée legt einige Analysen von Meteoreisen von Ovifack (Grönland) vor.

Hr. Berthelot erörtert, warum die Bildung eines sauren schwefelsauren Salzes in Lösung von einer Wärmeabsorption begleitet ist. Er berechnet sodann, dass die Verbindung von $\frac{1}{2} SO_4 K_2$ mit $\frac{1}{2} SO_4 H_2$ zu $SO_4 KH$ $8^{Cal.}$ entwickelt.

Die Bildung des Salzes $S_2 O_7 K_2$ ($SO_3 + SO_4 K_2$) entwickelt 13Cal. Löst man dasselbe in Wasser, so beobachtet man zuerst eine Wärmeabsorption von 1,91Cal. (für $\frac{1}{2} S_2 O_7 K_2$), sodann eine Entwicklung von Wärme, welche nach 5—6 Minuten unbemerkbar wird und dann 0,58Cal. beträgt. Hr. Berthelot betrachtet die Wärmeabsorption als das Zeichen der einfachen Auflösung des Salzes $S_2 O_7 K_2$, die darauf folgende Wärme-Entbindung ist durch die Verbindung des Salzes mit Wasser, d. h. seine Ueberführung in saures schwefelsaures Kalium bedingt. Dieser Uebergang ist nicht plötzlich, sondern langsam fortschreitend; Hr. Berthelot hat durch Bestimmung der Neutralisationswärme der Lösung dargethan, dass die direct beobachtete Wärmemenge von 0,58Cal. um 0,87Cal. vermehrt werden muss, dass somit 1,45Cal. der ganze Wärmeeffect ist, welcher die Hydratation des Salzes $S_2 O_7 K_2$ begleitet.

Hr. J. A. Lebel theilt die Fortsetzung seiner Untersuchungen über die flüchtigen Destillationsprodukte des Erdöls von Pechelbronn (Elsass) mit. Ich habe darüber schon berichtet.

Sitzung vom 5. August.

Hr. Dumas legt eine grosse Arbeit über die alkoholische Gährung vor; es ist nicht möglich, dieselbe hier schrittweise zu analysiren und ich erlaube mir, die Zusammenfassung, wie sie Hr. Dumas selbst giebt, einfach zu übertragen.

Er glaubt, der Theorie der Gährung von Liebig folgende Thatsachen entgegensetzen zu können. Keine in der zuckerhaltigen Flüssigkeit erzeugte, chemische Bewegung hat die Spaltung des Zuckers zu Kohlensäure und Alkohol erzeugen können. Die durch die Gährung selbst erzeugten Bewegungen werden nicht auf eine merkliche Entfernung fortgepflanzt.

Der Ansicht von Berzelius widerspricht die Thatsache, dass die zuckerhaltige Flüssigkeit in Gegenwart von Hefe und gewissen Salzen nicht in Gährung übergeht, obgleich der Zucker die Umwandlung unter dem Einfluss der Hefe erleidet.

Die Dauer der Gährung ist genau der in der Flüssigkeit enthaltenen Zuckermenge proportional.

Sein Gang ist langsamer im Dunkeln, sowie im luftverdünnten Raume.

Die Gährung ist von keiner Oxydation begleitet; im Gegentheil, Schwefel wird in Schwefelwasserstoff übergeführt.

Die neutralen Gase ändern nicht die Wirkung der Hefe. Die Säuren, Basen, Salze haben je nach der Natur und Menge eine beschleunigende, verzögernde, zerstörende Wirkung; eine Beschleunigung tritt nur in wenigen Fällen auf.

Sehr verdünnte Säuren sind ohne Einfluss; bei erhöhter Dosis wir-

ken sie zerstörend. Sehr verdünnte Alkalien verzögern die Gährung; bei grösserer Menge unterdrücken sie dieselbe. Kohlensaure Alkalien verhindern dieselbe nur bei grossem Ueberschuss.

Kohlensaure alkalische Erden sind ohne Einfluss. Neutrale Kaliumsalze und die Salze einiger anderen Metalle hemmen nicht den Gang der Gährung.

Kaliumsilicat, Natriumborat, Seife, die Sulphite, die Hyposulphite, neutrales Kaliumtartrat, Kaliumacetat ermöglichen die physiologische Analyse der Hefe und seiner Wirkungsweise, ebenso wie gewisse neutrale Salze die physiologische Analyse des Blutes gestatten.

Hr. Dumas hat weiter den Einfluss des Borax auf Hefe, sowie einige nicht reproducirbare Fermente studirt und beobachtet, dass dieses Salz die Wirkung der Hefe, der Synaptase, der Diastase und des Myrosins neutralisirt.

Hr. A. Houzeau hat die Einwirkung des Ozons auf Indigo untersucht und dabei die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beobachtet. Er schreibt dem letzteren die fortschreitende Entfärbung zu, welche man nach dem Verschwinden des Ozons beobachtet.

Hr. E. Grimaux legte seine Arbeit über einige Derivate des Naphtalintetrachlorids vor. Ich habe dieselbe schon theilweise angeführt; da jedoch der Verfasser mehrere Thatsachen rectificirt, so erlaube ich mir, darauf zurückzukommen.

Das Tetrachlornaphtalin $C_{10} H_8 Cl_4$ wird durch kochendes Wasser verseift und giebt ein Glycol $C_{10} H_8 Cl_2 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$, das zweifach gechlorte Naphthydrenglycol, welches glänzende, bei 155—156° schmelzende Tafeln bildet. Chloracetyl verwandelt dasselbe in ein Biacetat $C_{10} H_8 Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix} \right.$, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 130—131° schmelzen.

Das Dibenzoat $C_{10} H_8 Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_7 H_5 O_2 \end{matrix} \right.$ schmilzt bei 148—150° und bildet krystallinische Körner.

Die Einwirkung kochender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure ergab ein interessantes Resultat. In beiden Fällen destillirt mit den Wasserdämpfen ein Körper, der nach seiner Zusammensetzung und seinen Reactionen einfach gechlortes Naphtol $C_{10} H_6 Cl, OH$ ist. Dasselbe krystallisirt in langen farblosen Nadeln, welche bei 109° schmelzen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Bildung des Chlornaphtols in 2 Phasen verläuft; es bildet sich zuerst ein Chlorhydrin $C_{10} H_8 Cl_2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} \right.$, oder Bromhydrin $C_{10} H_8 Cl_2 \left\{ \begin{matrix} Br \\ OH \end{matrix} \right.$, welche, erste-

res 2 Mol. Salzsäure, letzteres 1 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Bromwasserstoff verlieren und so $C_{10} H_6 Cl, OH$ erzeugen.

Diese Reaction bietet ein gewisses Interesse dar, denn sie erklärt eine von Church beobachtete Thatsache, welche bis jetzt sehr unwahrscheinlich erschien und sogar bestritten worden ist. Dieser Chemiker hatte durch Einwirkung von Kali auf Benzoldichlorid $C_6 H_6 Cl_2$ Phenol erhalten und angenommen, dass sich letzteres aus zuerst entstandenem Chlorphenyl $C_6 H_5 Cl$ gebildet (Reaction, welche bekanntlich unmöglich). Hr. Grimaux glaubt, dass zuerst das Clorhydrin $C_6 H_6 \left\{ \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \right.$ entsteht, welches unter Verlust von Salzsäure in Phenol übergeht. Die Oxydation des neuen Glycols hat bis jetzt nur Phtalsäure ergeben. Indirect, beim Kochen von Tetrachlornaphtalin mit einer Lösung von Silbernitrat oder mit verdünnter Salpetersäure hat Hr. Grimaux ein in hexagonalen Tafeln krystallisirendes Oxydationsprodukt erhalten, dem die Formel $C_{10} H_8 Cl_2 O_2$ zuzukommen scheint. Dasselbe schmilzt bei 195—196° und bildet sich nur in geringer Menge; das Hauptprodukt ist Phtalsäure.

Sitzung vom 12. August.

Hr. Berthelot, in Fortsetzung seiner thermochemischen Untersuchungen, behandelt die Theilung einer Base zwischen mehreren einbasischen Säuren.

Hr. Jungfleisch berichtet über die Ueberführung der rechtsdrehenden Weinsteinsäure in Traubensäure; ich habe der Arbeit schon Erwähnung gethan.

Sitzung vom 19. August.

Die HH. Arn. Thenard und P. Thenard haben die Entfärbung des Indigos durch Ozon einem sehr sorgfältigen Studium unterzogen und sind dabei zu einem interessanten Resultate gelangt.

Ebenso wie das Kaliumpermanganat oxydirt das Ozon die arsenige Säure und den Indigo; während jedoch mit Hülfe der arsenigen Säure der active Sauerstoff eines gewissen Volumens ozonisirten Sauerstoffs = 1 gefunden wird, ergiebt die Titration mittelst einer Indigolösung die Zahl 3; oder mit anderen Worten das Ozon entfärbt 3 mal mehr Indigo, als die Titration mit arseniger Säure voraussehen liess. Die Oxydation des Indigos verläuft in zwei Phasen; die ersten $\frac{2}{3}$ verschwinden sogleich, während das andere $\frac{1}{3}$ erst nach einigen Stunden zerstört ist.

Diese fortschreitende Entfärbung wird durch das Wasserstoffsuperoxyd verursacht, welches sich, wie Hr. Houzeau bereits beobachtet, bei der Oxydation des Indigo bildet. Die HH. A. und P. Thenard haben in der That festgestellt, dass die Flüssigkeit nach

Zerstörung von $\frac{2}{3}$ Indigo Wasserstoffsuperoxyd enthält, während nach völliger Entfärbung die Gegenwart desselben nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Die HH. A. und P. Thenard ziehen keinen Schluss aus diesen Resultaten, scheinen jedoch die von der grössten Zahl der Chemiker angenommene Constitution des Ozons O_3 zu verwerfen.*)

Hr. Mallard hat die Einwirkung der Kieselsäure auf kohlensaures Natrium bei verschiedenen Temperaturen studirt. Die Menge Kohlensäure, welche bei einer bestimmten Temperatur ausgetrieben wird, erreicht ein gewisses Maximum, welches nicht überschritten werden kann. Die Wirkung folgt daher demselben Gesetze, wie die der Titansäure und der Zirkonerde auf Natriumcarbonat.

Hr. Berthelot bespricht die Theilung einer Base zwischen mehreren zweibasischen Säuren.

Hr. Chabrier theilt Beobachtungen über den Einfluss der dunklen electrischen Entladungen auf Wasserstoff mit. Dieses Gas erlangt nach ihm active Eigenschaften, welche es sehr rasch verliert, in Folge deren dasselbe frisch bereitetes Silberoxyd theilweise reducirt und sich mit dem Silber vereinigt. Die Verbindung beider Elemente lässt an der Luft den Wasserstoff entweichen.

Sitzung vom 26. August.

Hr. Dubrunfaut hatte behauptet, dass Kohle bei völligem Ausschluss von Wasser oder Wasserstoff nicht im Stande sei, Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu reduciren.

Hr. Dumas hat diese Behauptung durch das Experiment zu prüfen gesucht und hat dabei ein entgegengesetztes Resultat erhalten.

Vollkommen trockne Kohlensäure wird durch ganz wasserstoffreie Kohle bei Kirschrothgluth zu Kohlenoxyd reducirt, und die Umwandlung ist vollständig, wenn die Kohle im Ueberschuss vorhanden ist.

Ist die Kohle nicht durch Chlor bei Rothgluth von allem Wasserstoff befreit worden, so ist das Kohlenoxyd immer von einer sehr geringen Menge Wasserstoff begleitet. Vollkommen trockne Kohlensäure wird bei heller Rothgluth durch Eisen zu Kohlenoxyd reducirt; die Umwandlung ist jedoch unvollständig und eine bedeutende Menge Kohlensäure bleibt unverändert.

Nach den HH. Js. Pierre und E. Puchot siedet reine Propion-

---

*) Die beobachteten Thatsachen sind im Gegentheile sehr erklärlich nach Annahme der Formel $O_3 = O_2 . O$. Während in einigen Fällen ($As_2 O_3$) nur durch 1 Atom Sauerstoff wirkt und die beiden anderen als gewöhnlicher Sauerstoff austreten, verläuft die Oxydation umgekehrt bei dem Indigo und das frei werdende Sauerstoffatom verbindet sich mit $H_2 O$ zu $H_2 O_2$. Dieses Resultat bestätigt die neuen Untersuchungen von Broché über das Ozon.

säure bei 146°,6 (bei 0,76^m), Dichte bei 0° = 1,0143; bei 49°,6 = 0,9607 und bei 99°,8 = 0,9062. Baryumpropionat krystallisirt bei 20° mit 1 Mol. Wasser.

Hr. Wiedemann theilt mit, dass er in Boston im Jahre 1869 eine Fabrik gegründet, in der dem Whisky der empyreumatische Geschmack (Fusel-Oel) mittelst Ozon entzogen wird. Durch Zusatz von Wasser zum Whisky und Behandeln mit Ozon wurde in derselben Fabrik die vollständige Verwandlung des Alkohols in Essigsäure erzielt.

Hr. Berthelot, seine thermochemischen Untersuchungen fortsetzend, behandelt die Theilung einer Base zwischen einbasischen und zweibasischen Säuren.

Hr. Ramon de Luna hat die Produkte der Einwirkung des schwefelsauren Kupfers auf Harn zu isoliren gesucht. Ich begnüge mich, die sehr kurze Notiz nur zu erwähnen.

Hr. T. L. Phipson hat die leuchtende Substanz der Leuchtthiere isolirt und derselben den Namen Noctilucin beigelegt. Sie ist aus dem *Scolopendra electrica* leicht zu erhalten und stellt eine stickstoffhaltige, fast flüssige Substanz dar, welche einen schwachen, an Caprylsäure erinnernden Geruch besitzt. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether löst sie sich unter Zersetzung in Säuren und Alkalien. In feuchtem Zustande absorbirt sie Sauerstoff und giebt Kohlensäure ab. Hr. Phipson erklärt das Leuchten derselben durch die Oxydation an der Luft; das ausgestrahlte Licht ist fast monochromatisch, denn sein Spectrum erstreckt sich nur von E bis F. — Bei den Leuchtthieren wird das Noctilucin durch ein besonderes Organ abgesondert. Gewisse lebende Pflanzen *(Agaricus, Euphorbia)*, sowie verwesende organische Stoffe erzeugen ebenfalls Noctilucin.

Hr. Husson, Sohn, hat Jodstickstoff auf gewisse organische Stoffe einwirken lassen. Bei Anwendung von Stärke beobachtet man die Bildung von Jodstärke und die Entwicklung von Stickstoff.

Gummi liefert ein Jodsubstitutionsprodukt $C_{12} H_{20} I_2 O_{11}$ und Ammoniak.

Mit Albumin erhält man eine jodhaltige Substanz, deren Eigenschaften sich der Gelatine und dem durch Alkalien modificirten Albumin nähern.

Sitzung vom 2. September.

Hr. Fr. Clandel beschreibt ein Verfahren, welches er in England zur Gewinnung des in kupferhaltigen Schwefelkiesen enthaltenen Silbers und Goldes anwendet. Nach einfachem Abrösten bei der Schwefelsäurefabrikation wird das Mineral mit Chlornatrium bei niedriger Temperatur geröstet, mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die Lösung enthält schwefelsaures Natrium, Chlorkupfer, nebst allem Silber des Minerals. Sie wird mit Jodkalium oder ein-

facher mit Vareklauge versetzt; das Silber fällt als Jodsilber nieder, welches mittelst Zink reducirt wird. Das erhaltene Metallpulver ist sehr reich an Blei und es ist leicht nach den bekannten Methoden des Silbers abzuscheiden. Dasselbe enthält ungefähr 1 pCt. Gold.

Hr. Berthelot legt die Fortsetzung seiner Arbeit über die Theilung einer Base zwischen mehreren zweibasischen Säuren vor.

Sitzung vom 9. September.

Hr. G. Roster hat Harnsteine gewisser Ochsen von Pietra Santa (Italien) untersucht; die Thiere arbeiteten viel und wurden hauptsächlich mit jungen Welschkornstielen gefüttert. — Die Steine waren fast ausschliesslich von einem in kochenden Wasser löslichen Magnesiumsalze gebildet, welches beim Erkalten in mikroskopischen Prismen auskrystallisirte. Die Analyse dieses Salzes führte zu der Formel $C_{30}N_2H_{36}MgO_{18}$ oder $C_{29}N_2H_{36}MgO_{17}$. Die freie Säure, die Lithursäure, krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 204,5—205° schmelzen und in kochendem Wasser und Alkohol ziemlich löslich sind, sich in Aether jedoch nicht lösen.

Die Sitzung vom 16. September bot Nichts dar, was für die Chemie von Interesse wäre.

Sitzung vom 23. September.

Hr. E. Duvillier beschreibt eine Methode zur Darstellung der Chromsäure, welche sich auf die Zersetzung des Baryumchromats durch kochende Salpetersäure und auf die Unlöslichkeit des Baryumnitrats in Salpetersäure gründet.

Die HH. P. Champion und H. Pellet haben die durch die Explosion verpuffender Substanzen hervorgebrachten Schwingungsbewegungen mittelst des akustischen Apparates der empfindlichen Flammen studirt. Derselbe bestand aus einer Reihe empfindlicher Flammen, welche der G Tonleiter entsprachen.

Sie schliessen aus ihren Versuchen, dass Jodstickstoff und Knallquecksilber verschiedene Schwingungen erzeugen, und dass die des Knallquecksilbers gewissen Tönen entsprechen, während die dazwischen liegenden fehlen. Sie haben ihre Untersuchungen auch auf Nitroglycerin, Nitroglycol, Nitroerythrit und Nitrodulcit ausgedehnt.

Sitzung vom 30. September.

Nach den Versuchen der HH. A. Rabuteau und F. Papillon verhindert das kieselsaure Natrium die alkoholische Gährung, die Harngährung, die Milchsäure-Gährung und die Wirkung der Synaptase.

1 Grm. kieselsaures Natrium, in die Venen eines Hundes eingespritzt, führte den Tod herbei, während 2 Grm. Borax unter denselben Umständen wirkungslos waren.

221. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2. J. T. Smith, London. (Für Tessié du Motay, Paris.) Wiedergewinnung von Aetzalkali."

Datirt 1. Januar 1872.

Man gewinnt das Alkali aus Laugen und Wässern, welche bei der Bereitung von Papierbrei aus Holzfaser u. dergl. in Anwendung gekommen, durch Behandlung mit Kohlensäure und Schwefelnatrium (oder Schwefelbarium), unter Zusatz von Aetzkalk oder Eisenoxyd, oder auch ohne solchen Zusatz.

3. P. Töpler, London. „Abscheidung von Fetten."

Datirt 1. Januar 1872.

Bezieht sich auf die Entfernung von Fett aus verschiedenen Faserstoffen thierischen und pflanzlichen Ursprunges; das zur Abscheidung benutzte Mittel ist Fuselöl.

12. J. L. De Montoison, Lille. „Enthaarung von Thierhäuten und Verwendung der Haare."

Datirt 2. Januar 1872.

Die Häute werden angenässt und auf der Unterseite mit einer Mischung von Kalk und Schwefelsäure bestrichen. Nach einiger Zeit lösen sich die Haare ab und können durch Klebestoffe auf verschiedenen Materialien, wie etwa wasserdichte Stoffe, befestigt werden.

21. P. Giffard, Paris. „Patronen mit comprimirter Luft."

Datirt 3. Januar 1872.

Metallene Patronen, auf einer Seite geschlossen, auf der andern mit einem nach innen öffnenden Ventil versehen, werden durch Compressionspumpen mit verdichteter Luft oder einem Gase gefüllt. Das Abschiessen aus eigens eingerichteten Läufen geschieht durch Oeffnen des Ventiles mittelst des Hahnes, wodurch das Gas oder die Luft herausströmt und die Patrone vor sich hertreibt.

22. A. Nowrick und W. C. Wild, London. „Verbesserung der Farbe natürlicher oder künstlicher Edelsteine."

Datirt 3. Januar 1872.

Der Stein wird als, was man technisch „Doublette" nennt, angefertigt, d. h. man legt zwei Stücke aneinander, und fügt zwischen den Berührungsflächen irgend einen durchsichtigen gefärbten Firniss.

31. W. A. Lyttle, London. „Künstliches Pflastermaterial."

Datirt 4. Januar 1872.

Gemenge von erdigen Substanzen mit Pech oder Asphalt und einem nichttrocknenden Oele oder Fette. Durch Beimengung dieses Letzteren wird dem Produkte ein wachsartiges Ansehen gegeben. Weitere Eigenthümlichkeit des Processes ist, dass die erdigen Materialen stark erhitzt werden, bevor man dieselben mit dem gleichfalls durch Hitze flüssig gemachten Asphalt vermischt.

37. W. E. Newton, London. (Für Barre-Pin und Barre-Pin, Paris.) „Präservirung thierischer und pflanzlicher Stoffe."

Datirt 4. Januar 1872.

Die aufzubewahrenden Substanzen werden in Büchsen, auf deren Boden irgend ein hygroskopischer Körper ausgebreitet worden, verpackt, und die Büchsen schliesst man dann hermetisch.

38. **General Scott, Ealing, England. „Reinigung von Leuchtgas."**
Datirt 4. Januar 1872.

Um Leuchtgas von den Schwefel-Unreinigkeiten zu befreien, wird dasselbe über rothglühenden Aetzkalk geleitet.

100. **J. C Sellars, Birkenhead, England. „Künstliches Feuermaterial."**
Datirt 12. Januar 1872.

Holzkohle, Torfkohle, Torf, Steinkohlenstaub werden mit Seetang, Kelp und dergleichen zusammengekocht und in Ziegel oder sonst geeignete Form gebracht. Die Mischungsverhältnisse sind variable, doch wird das zweifache Gewicht von Seetang auf ein Kohle besonders angegeben. Natürlich werden die Ziegel durch Hitze getrocknet.

140. **C. Morfit, Baltimore, V. St. „Raffination fetter Oele."**
Datirt 17. Januar 1872.

Dieser Process, auf alle fetten Oele anwendbar, hat speciell Bezug auf das rohe Oel der Baumwollsamen. Eine gewogene Menge des rohen Oeles wird mit Wasser vermischt und in einer geeigneten Kufe mittelst eingeleiteten Dampfes erhitzt. Wenn die Mischung 100° C. erreicht hat, wird Kalkmilch zugesetzt, aber nur soviel als erforderlich, um die dunklen Farb- und die klebrigen Stoffe des Oeles abzuscheiden; die hierzu verlangte Quantität von Kalkmilch wird jedesmal empirisch bestimmt, — man trägt die Milch nach und nach ein, nimmt zwischen jedem Eintragen ein Muster aus der Mischung, lässt dasselbe auf einer Schüssel abkühlen, und sieht ob es schon die gewünschte Eigenschaft — Klarheit und Nicht-Klebrigkeit — besitzt. Wenn dies eingetreten, lässt man das Ganze erkalten, absetzen und führt es nachher durch Siebe. Die durch die letzte Operation getrennten Kleb- und Farbstoffe werden mit Schwefelsäure destillirt, um die noch zurückgehaltenen kleinen Mengen von Oel zu gewinnen. Das durch die Siebe gegangene Oel ist frei von Klebestoffen, allein meist von sehr dunkler Farbe noch. Die Entfärbung wird durch wiederholte Behandlung mit Kalkmilch bewerkstelligt; die hierbei resultirende Kalkseife wird später durch Schwefelsäure zerlegt. Das bei der zweiten Behandlung mit Kalk zurückbleibende Oel besitzt die Eigenschaft beim Abkühlen zu gelatiniren. Der Erfinder nennt es „Morfit's Gelatin-Fett". Um dieses Fett in helles neutrales Oel von reinem Geschmack und Geruch zu verwandeln braucht man es nur mit Wasser und Aetznatron zu kochen, abzukühlen und absetzen zu lassen. Auf je eine Tonne Fett mögen etwa 160 Gallonen Wasser und ungefähr 2 Gallonen Aetznatron von 21° bis 22° Baumé genommen werden.

145. **A. W. Dougall, Manchester und London. „Schwefelsäurefabrikation."**
Datirt 17. Januar 1872.

Beim Rösten schwefelhaltiger Materialien behufs Darstellung von Schwefelsäure werden mit den freigesetzten Gasen viele Unreinigkeiten in die Kammern miteingeschleppt, welche sich dann natürlich auch in der erzeugten Schwefelsäure vorfinden. Diesem Uebelstande wird dadurch abgeholfen, dass man die Gase vor ihrem Eintritte in die Kammern durch Wasser streichen lässt.

159. **W. Bradburn, Wednesfield, Engl. „Adouciren von Gusseisen."**
Datirt 18. Januar 1872.

Um das Metall während des Abkühlens gegen den atmosphärischen Sauerstoff zu schützen, wird vorgeschlagen, es in Kalk einzubetten, oder in Kalk, gemengt mit etwas gepulvertem Bluteisenstein, welchem Gemenge zuweilen auch eine geringe Quantität Salpeter zugesetzt werden mag.

175. J. Juckinson und A. Dickson, Leicester, England. „Künstliches Leder."

Datirt 19. Januar 1872.

Die inneren Schichten, welche von Häuten vor dem Processe des Gerbens, abgelöst werden, behandelt man mit Schwefelkohlenstoff, um die Fette fortzuschaffen, und presst zwei, drei oder mehr solcher Schichten in eine compakte Masse. Soll das gepresste Leder besonders weich und biegsam sein, so legt man die Schichten, nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, in eine dünne Lösung dichromsauren Kalis, um die Gelatine wegzubringen. Manchmal ist aber für letzteren Zweck ein Bad von Alaun und Kochsalz vortheilhafter. Die erwähnten Schichten von Häuten können auch mit anderen Lederabfällen, wie solche sich bei Schaben und Spalten von Leder ergeben, in eine Masse comprimirt werden.

189. A. Warner, Lee, Engl. „Eisen- und Stahlfabrikation."

Datirt 20. Januar 1872.

Um die verschiedenen, bekannten Unreinigkeiten aus Roheisen fortzuschaffen, werden durch das geschmolzene Metall die folgenden Gase, für sich allein oder vermischt mit Luft, geleitet; Salzsäure, Chlor, Fluorwasserstoff, Ammoniak, Kohlenoxyd, Wasserstoff. Die Darstellung dieser Gase ist die eine oder die andere der bekannten Weisen; der Wasserstoff wird durch Reduction von Wasserdampf mittelst Eisenspäne erzeugt. Die Raffination des Eisens wird im Bessemer'schen „Converter" ausgeführt. Aus diesem Gefässe fliesst dann das Metall in Formen, deren Boden mit alkalischen Chloriden, Mangansalzen und Blutlaugensalz — je einer dieser Verbindungen oder mehreren gemeinschaftlich — bestreut ist. Doch zieht Patentbesitzer vor, diese Salze mittelst mechanischer Vorrichtung in den „Converter" einzuführen.

210. W. Bradburn, Wednesfield, England. „Behandlung von Phosphaten."

Datirt 28. Januar 1872.

Um natürliche Phosphate zu lösen (behufs Darstellung von Superphosphat oder Gewinnung von Phosphor) werden die zerkleinerten Rohmaterialien in Canälen oder auch senkrechten Schachten den im Rösten von Pyriten freiwerdenden Gasen ausgesetzt.

222. T. C. Hinde, Fownhope, Engl. „Eisen- und Stahlfabrikation."

Datirt 24. Januar 1872.

Das Eigenthümliche des Processes besteht darin, dass sehr kohlenreiches Rohmaterial in noch rothglühendem Zustande pulvrisirt und als Pulver unter Luftzutritt wieder erhitzt wird, um die überschüssige Kohle wegzubrennen.

223. A. Ford, London. „Behandlung von Leinsamenöl."

Datirt 24. Januar 1872.

Zweck des Verfahrens ist die Consistenz des Oeles und seine Fähigkeit trocken zu werden zu vermehren, ohne es dem beeinträchtigenden Kochen auszusetzen. Dieser Zweck wird erreicht durch Schütteln des Oeles mit einer Lösung basisch essigsauren Bleioxyds, Stehenlassen der Mischung bis zum Klarwerden und Abziehen des klar gewordenen Oeles. Die Lösung des Bleisalzes bereitet man durch Kochen von 5 Unzen essigsauren Bleies und 3½ Unzen Bleioxyd mit 1 Pfund Wasser, Stehenlassen und Dekantiren. So präparirtes Oel ist heller, und nicht dunkler wie durch Kochen bereitetes, als das Rohmaterial.

228. H. A. Dufrené, Paris. „Kälteerzeugung."

Datirt 24. Januar 1872.

Besteht im Verdampfen von Aether oder Schwefelkohlenstoff durch Durchleiten eines Luftstromes und Condensiren der Dämpfe durch Compression oder Absorption.

243. H. C. Bossé, Quebec. (Für L. L. Viger, Montreal, Canada.) „Gussstahl."

Datirt 25. Januar 1872.

Die Fabrikationsmethode ist eine directe, d. h. der Stahl wird durch Schmelzen des Erzes mit Kohle gewonnen. Das Wesentliche des Processes ist die Präcision, mit der die Mischungen, Operationen u. s. w. ausgeführt werden. Die Zusammensetzung des Erzes sowohl, als auch der beizumengenden Kohlenarten, wird durch Analyse aufgefunden, und die Mengung dann so vorgenommen, dass gerade soviel Kohlenstoff zugesetzt wird, als erforderlich, um das Eisen von dem Sauerstoffe loszubringen und es in Stahl überzuführen. Die Materialen werden dann fein gepulvert, zu Ziegeln gepresst, diese mit Graphitstaub überstrichen (dieser Graphit ist in die beizufügende Kohle einzunehmen) und die Ziegeln frei in Oefen oder in Schmelztiegeln erhitzt.

Ist das Erz kieselhaltig, so hat man noch Fluorspath zuzusetzen, der nach Einigen auch gegen die schädlichen Einflüsse des Schwefels und des Phosphors gut sein soll. Die besonderen Vortheile des Verfahrens sind: 1) die Produktion von Stahl aus dem Erze in einer Operation, anstatt in zweien; 2) Bearbeitung grösserer Mengen in je einer Operation, da die comprimirten Ziegel recht dicht in die Tiegel gepackt werden können, wodurch gleichzeitig eine bessere Leitung für die Wärme hergestellt wird und 3) Verhinderung durch den Graphitüberzug, dass die Schmelztiegel nicht angegriffen werden durch das Eisenoxyd bei der hohen Temperatur.

245. H. A. Bonneville, London und Paris. (Für C. A. Gapiard, Levallois, Frankr.) „Gasfabrikation."

Datirt 25. Januar 1872.

Steinkohlentheer, von unvollkommen destillirter Kohle herrührend, wird mittelst eigenthümlicher Vorrichtungen in feinen Strahlen auf glühenden Coaks geleitet. Das resultirende Gas wird wie üblich gesammelt und gereinigt.

Brennmaterial. 3. Man carbonisirt das Eisen in einem Ofen, reducirt das Manganoxyd in einem zweiten, und lässt dann die geschmolzenen Massen zusammenfliessen.

325. J. H. Johnson, London. (Für C. M. Nes, York, Penns. V. St.) „Eisen- und Stahlfabrikation."

Datirt 1. Februar 1872.

Von bloss lokalem Interesse, insofern das wesentlich Neue in dieser Specification die Verwendung eines bei Heidelberg in Pennsylvanien V. St. vorkommenden kieselhaltigen Magneteisensteines ist.

329. W. R. Lake, London. (Für D. A. Clark, Baltimoe, V. St.) „Praeservirter Hopfen."

Datirt 1. Februar 1872.

Hopfen wird getrocknet (bei gelinder Wärme), gepulvert und in Zinnbüchsen luftdicht verpackt.

266. A. V. Newton, London. (Für A. R. Morgan, New-York.) „Oefen zum Brennen von Ziegeln und Töpferwaaren."

Datirt 27. Februar 1872.

Die Eigenthümlichkeit in der Construction der Oefen ist, dass die erhitzte Luft, durch welche das Brennen der Ziegel u. s. w. bewerkstelligt wird, von oben eintritt und nach abwärts strömt.

279. W. R. Lake, London. (Für E. F. A. Schott, Seesen, Deutschl.) „Cementfabrikation."

Datirt 30. Februar 1872.

Natürlicher Anhydrit wird gepulvert, mit 78.5 pCt. Kalkstein oder Kreide vermengt und so geschmolzen. Die letztere Operation wird, da sie nahezu 2000° erfordert, mit Vortheil auf der Aussenseite von Frischöfen vorgenommen.

313. J. H. Johnson, London. (C. Roswag und A. N. Pauville, Paris.) „Abscheidung der edlen Metalle aus silber- und goldhaltigem Blei."

Datirt 31. Januar 1872.

Der Process besteht in Extrahiren der beiden Metalle mittelst Zink, Magnesium, Aluminium, oder eine Legirung der zwei Letzteren mit Zink, und schliesslich mittelst Quecksilbers. Die Specialität des Patentes ist die Regenerirung der zum Scheiden verwendet gewesenen Metalle.

317. W. Weldon, London. „Fabrikation von Chlor."

Datirt 1. Februar 1872.

Mangansaure Magnesia wird mit Salzsäure behandelt, wodurch eine gewisse Menge Chlor frei wird. Die in der Reaction resultirenden Flüssigkeiten werden zur Trockne eingedampft und den trocknen Rückstand calcinirt man unter Luftzutritt. Es entstehen hier Salzsäure, verdünntes Chlor und der ursprüngliche Manganit. Es wird somit das ganze Chlor der Salzsäure gewonnen und gleichzeitig das als Basis dienende Rohmaterial regenerirt.

323. W. Waplington und G. E. Barker, Sheffield. „Bereitung von Spiegeleisen."

Datirt 1. Februar 1872.

Die Specification beschreibt drei Methoden: 1) Man schmilzt an Kohle reines Roheisen mit Legirungen von Mangan und Eisen. 2) Man erhitzt raffinirtes Eisen mit Manganoxyd im Ueberschuss von kohlenstoffhaltigem.

359. W. Weldon, London. „Gewinnung von Chlor und Salzsäure."

Datirt 5. Februar 1872.

Glaubersalz oder schwefelsaures Kali werden, je nachdem man Chlor oder Salzsäure gewinnen will, unter Luft- oder Luft- und Dampf-Zutritt erhitzt. Die beiden genanten Salze erzeugt man durch Erhitzen von Kochsalz oder Chlorkalium mit Schwefelmangan. Die zwei Operationen können auch auf einmal ausgeführt werden. Die Methode wird der Specification zufolge in einigen anderen Variationen geübt, z. B. man mengt Kochsalz (oder Chlorkalium) mit Mangan- oder Eisenoxyd, und unterwirft das Gemenge der Einwirkung von schwefliger Säure und Luft bei geeignetem Hitzegrade, oder bezüglich schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf.

368. E. Seyd, London. „Giessen von Gold und Silber."
Datirt 5. Februar 1872.

Die Formen, in welche die geschmolzenen edlen Metalle gegossen werden, sind vorher bis auf nahezu Weissgluth zu erhitzen. So verbreitete Formen gestatten eine allmälige Abkühlung der edlen Metalle, die in diesem Falle ein feineres Korn aufweisen.

Nächste Sitzung: Montag, 28. October.

Berichtigungen:

In No. 12.
Seite 582 u. 588 statt: „Kreeke" lies: „Krecke."

In No. 13.
Seite 626 Z. 18 v. u. statt: „abgesehen von" lies: „bei."

In No. 14.
Seite 679 Z. 12 v. o. statt: „leicht" lies: „nicht."
„ 686 Z. 12 lies. „J. Fr. Walker" statt: „J. T. Walker."
„ 686 Z. 19 lies: „Paterno" statt: "Amato."
„ 722 Z. 6 v. o. lies: „das Phenylendiamin" statt: „des Phenylendiamins".
„ 722 Z. 15 v. o. lies: „angedeutet" statt: „ausgedrückt."
„ 723 Z. 5 v. o. lies: „meine" statt: „neue,"
„ 723 Z. 8 v. o. lies: „zwingendem" statt: „genügendem."
„ 724 Z. 11 v. o. lies: „den Reaktionen" statt: „der Reaktion."
„ 724 Z. 7 v. u. lies: „Diese" statt: „Die."

Sitzung vom 28. October 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt:

die Herren:

R. Braun, Chemiker, Cöln,
Dr. med. Panum, Professor, Kopenhagen,
H. Propfe, Chemiker, Mannheim,
G. Retschy, Dr. phil., Lehrte,
C. Röthlingshöfer, Drozdow (Böhmen),
B. Roge, Director, Charlottenburg,
H. Storke, Fabrikbesitzer, Asnières.

Der Präsident theilt mit, dass das vor einiger Zeit im Schooße der Gesellschaft angeregte Runge-Denkmal vollendet sei und in der Kürze auf dem Kirchhofe von Oranienburg aufgestellt werden solle. Die Mitglieder würden mit Interesse vernehmen, dass das Monument von Allen, die es sähen, als eine sehr gelungene Arbeit bezeichnet werde. Von verschiedener Seite sei nunmehr der Wunsch laut geworden, dass Vorkehrungen getroffen werden möchten, den schönen Denkstein gegen die Unbill der Zeit sicher zu stellen. Da die Mittel, welche der mit der Ausführung des Monuments betrauten Commission zu Gebote standen, erschöpft seien, so hätten die Freunde Runge's den Vorschlag gemacht, durch eine nachträgliche Subscription eine kleine für den angegebenen Zweck verwendbare Summe aufzubringen. Aus dem Nachlasse Runge's seien noch 50 Exemplare seines bereits sehr selten gewordenen Werkes: „Der Bildungstrieb der Stoffe" vorhanden, welche von den Erben im Interesse des angedeuteten Vorschlags zur Verfügung gestellt würden. Man beabsichtige, dieses Werk zu 2 Thlrn. per Exemplar zu veräussern und den Erlös dem zu bildenden Erhaltungsfond einzuverleiben. Der Hr. Schatzmeister der Gesellschaft sei bereit, Subscriptionen zu diesem Fond sowohl, als auch Bestellungen auf das bezeichnete Werk entgegen zu nehmen.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Das chemische Laboratorium der K. ungarischen Universität in Pest von Dr. C. von Than (Geschenk des Verf.).

Mittheilungen.

222 H. Grüneberg: Ueber den Kieserit, seine Eigenschaften und Verwendungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. October vom Verfasser.)

Der Kieserit, ($MgSO_4, H_2O$), bildet bekanntlich einen wesentlichen Theil des Stassfurter Abraumsalzes, welches davon ca. 12 pCt. enthält; er zeichnet sich vor dem Bittersalz, ($MgSO_4, 7H_2O$), aus durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser; letztere bietet die Möglichkeit, ihn aus dem Abraumsalz leicht isoliren zu können.

Die ersten Versuche, den Kieserit zu gewinnen, wurden s. Z. (1864) vom Verfasser zu dem Zwecke vorgenommen, dieses augenscheinlich werthvolle Material für die Darstellung von schwefelsaurem Kali zu verwerden. Das jetzt allgemein befolgte Verfahren zur Abscheidung des Kieserit ist folgendes: Die, nach dem Auskochen des Abraumsalzes, — dem bekannten Verfahren, das Kalisalz daraus zu extrahiren — verbleibenden Salzrückstände werden auf trichterförmigen Cefässen mit kaltem Wasser überrieselt; Steinsalz und sonstige lösliche Salze der Rückstände lösen sich auf; sie fliessen mit dem dadurch freigemachten Kieserit-Krystallmehl und den sonstigen unlöslichen Theilen des Abraumsalzes — Anhydrit, Boracitschlamm, Thonschlamm — in die unter den Trichtern befindlichen Schlammkanäle. In diesen Kanälen lagern Kieserit und die letztgenannten Stoffe nach ihrer specifischen Schwere ab; der Anhydrit vornehmlich in den der Einströmung zunächst liegenden Theilen derselben, darauf der Kieserit, schliesslich sonstige leichtere Beimengungen, welche in der Regel fortfliessen, hier und da noch in besondern Klärbassins abgesetzt werden. Das reinere Kieseritmehl wird aus den Schlämmkanälen alsbald in eiserne Formen gefüllt, erstarrt in denselben unter Erwärmung, indem sich ein Theil desselben in die 7fach gewässerte Verbindung verwandelt und hierdurch den Rest zu einer festen Masse zusammenkittet und bildet nun den sogenannten Blockkieserit, rohen Kieserit, welcher mit einem Gehalte von ca. 60 pCt. $MgSO_4$ in den Handel gebracht wird.

Die Verwendungen des Kieserit haben sich, seit Verf. die ersten Mittheilungen über dieses Product publicirte, und die Industriellen aufforderte, sich mit dem Gegenstande intensiver zu beschäftigen, gemehrt; es ist nicht bei der vom Verf. a. a. O. beschriebenen Verarbeitung zu schwefelsaurem Kali und zu krystallisirtem Bittersalz geblieben; der grösste Theil Kieserit geht nun seit Jahren nach England, daselbst von den Stassfurter und Leopoldshaller Fabriken anstatt des seither üblichen, aus Dolomit oder aus griechischem Magnesit dargestellten Bittersalzes eingeführt, und dient hier in den Baumwolle-Appretur-Anstalten zum sogenannten „Beschweren“ der Gewebe. Der

Consum für diesen Industriezweig ist ein ausserordentlich grosser. Ein anderer grosser Theil Kieserit wird, wenn die Winterkälte diese Fabrikation möglich macht, in Stassfurt, namentlich Leopoldshall, in Gemeinschaft mit dem Steinsalz der Abraumsalzrückstände, zur Fabrikation von krystallisirtem Glaubersalz verwendet und liefert ein, von den Glashütten, weil es eisenfrei ist, sehr gesuchtes Produkt. Fernere geringere Quantitäten werden von Blanc-fixe Fabriken verbraucht, welche denselben an Stelle von Schwefelsäure zur Fällung des $BaSO_4$ aus dem Chlorbarium benutzen. Die Verwendung des Kieserit in allen ähnlichen Fällen, wo es sich darum handelt, ein schwerlösliches schwefelsaures Salz zu fällen, liegt nahe. — Nicht unerheblich ist auch der Consum des Kieserit in der Landwirthschaft, seitdem Dr. Pincus nachgewiesen hat, dass die schwefelsaure Magnesia, namentlich in der Kleedüngung den Gyps zu ersetzen, ja denselben in seinen Erfolgen zu überbieten vermag; namentlich wiederum ist England in dieser Richtung vorgeschritten; und endlich, sollen wir uns auf das Gebiet der Vorschläge begeben, dürfte die Alaunfabrikation unter Umständen Nutzen aus der löslichen Schwefelsäure des Kieserit ziehen. Das bekannte Thonerde-Mineral Bauxit, welches im südlichen Frankreich und in Wochein (Böhmen) gefunden wird, in Salzsäure, wo diese geringen Werth hat, gelöst, die Lösung mit geringgrädigem also wohlfeilem Kalisalz und dem entsprechenden Kieserit versetzt, scheidet das Aequivalent Alaun fast vollständig ab, in der Mutterlauge Chlormagnesium zurücklassend und dürfte sich für diese Fabrikation empfehlen.

Alle die oben angedeuteten Verwendungen genügen aber bei weitem noch nicht, um die grossen Quantitäten Kieserit, welche in Stassfurt und Leopoldshall gewonnen werden, und die sich auf mehrere 100,000 Centner beziffern, zu bewältigen; es muss auf eine noch allgemeinere Verwendung gesonnen werden, eine solche, die mit Leichtigkeit grosse Massen des Materials consumirt. Eine solche würde gefunden sein, wenn es gelänge, den Kieserit zu einem Baumaterial zu verwenden; könnte der Kieserit in dieser Richtung nur den Gyps ersetzen, so würde der Ausweg gefunden sein; es ist hierzu vor Allem nöthig, seine Löslichkeit zu verringen. — Die Zusammensetzung des Polyhalit ($2CaSO_4 + MgSO_4 + 2K_2SO_4 + H_2O$) führte den Verfasser darauf, die Fähigkeit der schwefelsauren Magnesia, Doppelsalze zu bilden, zur Darstellung eines Doppelsalzes aus $MgSO_4 + CaSO_4$ zu versuchen; es wurden 2 Aequivalente Kieserit mit 1 Aequ. Kalkhydrat unter Wasserzusatz gemischt. Die breiförmige Masse erstarrte unter Erwärmung und enthielt nun $CaSO_4 + MgSO_4 + MgO$, zeigte jedoch keinerlei brauchbare Eigenschaften, da sie für eine technische Verwendung zu weich erschien. — Als jedoch das so erhaltene Product einer ziemlich starken Glühung ausgesetzt worden, dann aufs

neue gepulvert und darauf mit Wasser angerührt worden, erhärtete dasselbe schnell zu einer marmorähnlichen Masse, welche mancherlei schätzenswerthe Eigenschaften darbot; — Dasselbe ist in der Härte eher dem Marmor als dem Gypse ähnlich, lässt sich, wie es scheint, poliren und widersteht der Feuchtigkeit bis zu einem gewissen Grade, — eine vor 4 Monaten dargestellte Platte daraus, zeigt an der Oberfläche keinerlei Veränderungen.

Es erscheint nicht zweifelhaft, dass der so mit dem Kieserit dargestellte Cement mancherlei Verwendungen finden kann, zumal für architektonische Verzierungen, sofern sie im Innern der Gebäude anzubringen sind, für Flurbelegplatten und dergleichen; und es wird dadurch die Möglichkeit gegeben werden, andere neue Verwendungen nicht ausgeschlossen, ein Material, welches heute nicht den Rang einnimmt, der ihm seiner mannigfachen nützlichen Eigenschaften wegen gebührt, auf seinen Werth zu bringen. Wenn im Vorstehendem hierzu die Anregung gegeben wurde, so ist die Absicht des Verfassers erfüllt.

---

223. C. Bender: Der Liebfrauensee zu Kissingen.

Ueber diesen, unterhalb des Friedhofes von Kissingen gelegenen See existiren die mannigfachsten, theilweise sonderbarsten Gerüchte, welche mich veranlassten, durch einige Untersuchungen den wahren Thatbestand festzustellen. Dem Wasser des immerwährend klaren See's entströmen fortwährend in reichlicher Menge Gasblasen, welche von Sachverständigen entweder für Kohlensäure, atmosphärische Luft oder Sumpfgas gehalten werden. Es mögen bei dem Gedanken an eine schädliche Luft wohl nicht alle Verhältnisse der Umgegend genau berücksichtigt worden sein. Nach meinen Untersuchungen besteht das aus dem See entweichende Gas aus 84,6 Theilen Stickstoff und 15,4 Theilen Sauerstoff. Das in dem Wasser absorbirte Gas enthält nach Abzug der Kohlensäure 74,7 pCt Stickstoff und 25,3 Theile Sauerstoff. Das entbundene und das absorbirte Gas wurden zu gleichen Theilen gemischt, was ein Zusammensetzungsverhältniss ergiebt, wie es in der atmosphärischen Luft enthalten ist:

Stickstoff 84,6+74,7 = 159,3
Sauerstoff 15,4+25,3 = 40,7

Das Auftreten der Gasblasen in dem See rührt also von atmosphärischer Luft her, welche vorher unter einem hohen Druck absorbirt wurde. Die Bestandtheile derselben werden von dem Wasser annähernd in dem Verhältniss zurückgehalten, welches man schon öfter bei Quellwasser beobachtet hat. Der Rest entweicht. Die Quantität des im Wasser absorbirten Gases ist so bedeutend, dass man annehmen

muss, es sei unter einem Druck von mindestens 3 Atmosphären mit dem Wasser in Berührung gewesen. Diese Thatsache giebt Andeutungen über die Entstehung des Liebfrauensees, und ich nehme an, dass ein Theil des Wassers, welches durch unterirdische Kanäle den See speist (er hat noch anderweitige Zuflüsse von beiden Seiten), von einer beträchtlichen Höhe kommend, Luft gewaltsam mit sich fortreisst. Meine barometrischen Messungen der nachbarlichen Höhen stehen mit dieser Ansicht wenigstens nicht im Widerspruch.

Die Oberfläche des See's ist 1076 □M. Nimmt man an, es entweiche in jeder Sekunde pro Quadratmeter eine Blase von 10 C.C. Inhalt, so würden in dieser Zeit 10,76 × 0,846 = 9,1 Liter Stickstoff der atmosphärischen Luft zugeführt werden. Diese Quantität vermag jedoch bei dem geringeren specifischen Gewicht des Stickstoffs die Luft oberhalb des Sees nicht wesentlich zu modificiren.

Zu dem Aufsammeln des Gases bediente ich mich folgenden, leicht zu verfertigenden Apparates. Fig. *A* (s. umstehend) stellt die seitliche, *B* die hintere Ansicht desselben dar. Der Apparat besteht aus einem starken, vierkantigen, etwa 2 Meter langen Stab, dessen unterer Theil eine etwa 2 Decimeter lange und 1 Centimeter breite Spalte besitzt. Bei *a* ist der Stab senkrecht zu seiner Längenrichtung durchschnitten und mit einem Gelenk versehen, welches gestattet, den an *bcd* (Fig. *A*) festgeschraubten Theil mit Hülfe des Fadens *f* soweit aufzuklappen, dass die Oeffnung des Gefässes *e* nach oben gekehrt ist. Die Schraube *b* dient dazu, eine Haube über den Boden des Gasaufsammlungsgefässes zu halten, damit dasselbe, mit dem Gase gefüllt, nicht in die Höhe steigen kann. Die Schraube *d* ist an einem geeignet gebogenen Haken angebracht, welcher den Trichter des Apparates *e* festhält. Schraube *c* endlich befestigt einen einfachen Ring, welcher die seitliche Bewegung ganz verhindern soll. Das Gefäss *g* hängt vermittelst einer einfachen Drathumwindung an dem, durch die Ringe $rr_{,}r_{u}$ mit dem Stabe verbundenen, festen Drathe *s* (Fig. *B*) und ist durch den Haken *u* vor dem Aufsteigen bei dem Einführen in Wasser geschützt. Bei *o* kann der Drath beliebig gedreht und auf- und abgelassen werden. Bei *t* reicht ein Thermometer in einen mit *g* verbundenen Glascylinder.

Man operirt mit dem Apparate, indem man zunächst den Faden *f* anzieht, (nach Belieben zugleich auch *s*), das Gasaufsammlungsgefäss unter Wasser bringt und vollständig damit anfüllt. Beim Nachlassen des Fadens *f* kommt die Oeffnung von *e* nach unten zu stehen und man schreitet zur Aufsammlung des Gases. Ist der Apparat mit Gas gefüllt, so dreht man ihn so, dass der Auftrieb des Wassers die beiden Stabquerschnitte zur Deckung bringt und schiebt nun mit Hülfe von *s* das Gefäss *g* soweit unter, bis das Gas abgesperrt ist. Man beobachtet den Temperaturgrad und schmilzt an der geeigneten Stelle

das Aufsammlungsgefäss zu. Man kann selbstverständlich die Theile *bcd* auch durch eine verschiebbare Klammer ersetzen und den Aufsammlungstrichter luftdicht mit dem Gefässe *e* verbinden; aber da, wo man gezwungen ist, sich zu behelfen, wird man den beschriebenen Apparat verwerthen.

Fig. *A*.

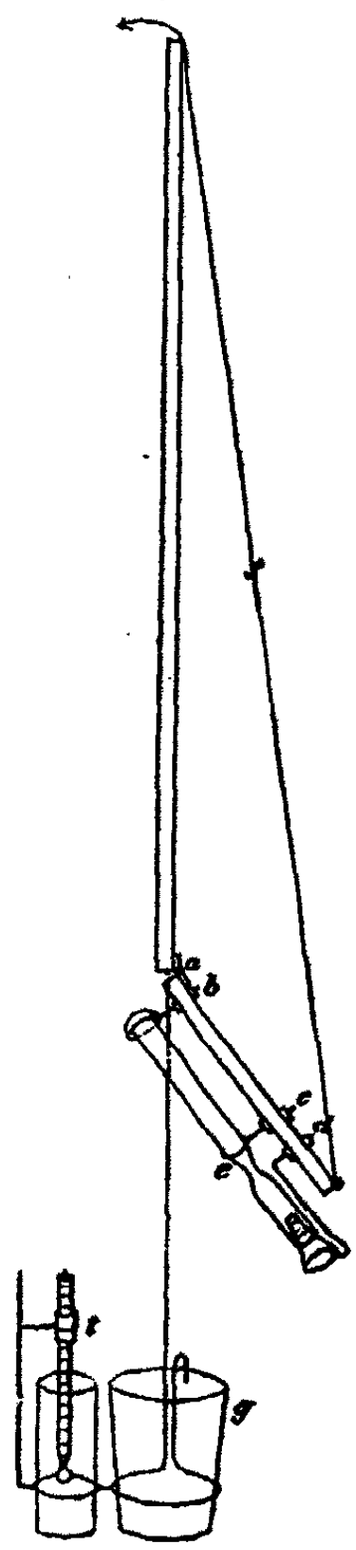


Fig. *B*.

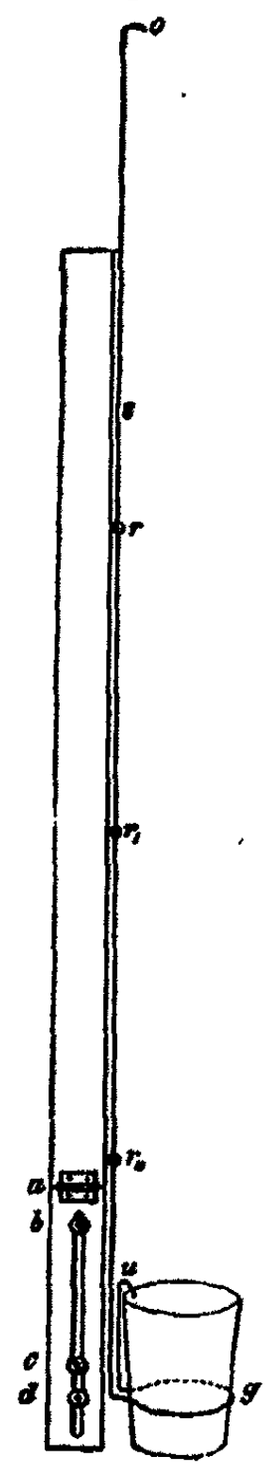
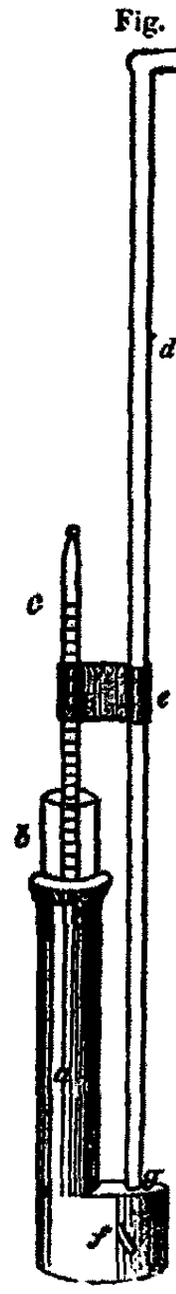


Fig. *C*.



Zur genauen Bestimmung der Temperaturverhältnisse des Liebfrauensees bediene ich mich eines von Hrn. Dr. O. Diruf in Kissingen construirten Apparates, (Fig. *C*), welcher jeden Beobachtungsfehler

ausschliesst. Derselbe besteht aus einem fast bis zu seiner Grundfläche cylindrisch ausgehöhlten Träger von Holz (*a*) zur Aufnahme des Glascylinders (*b*), in welchen das Thermometer (*c*) tief eingesenkt und darin durch einen um den Haltestock (*d*) gelegten Tuchstreifen (*e*) festgehalten wird. Ein oder zwei Stecknadeln fixiren das Thermometer in der Schlinge des Tuchstreifens, die Schraube (*f*) hält den in eine entsprechende Höhlung des Trägers bei *g* eingesteckten Haltestock im Träger fest.

---

224. C. Scheibler: Ueber die Quercit-Schwefelsäure und einen daraus abgeschiedenen, vom Quercit verschiedenen Zucker.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In seinen Untersuchungen über den von Braconnot im Jahre 1849 in den Eicheln entdeckten, Quercit genannten Zucker $C_6 H_{12} O_5$, giebt Dessaignes an*), dass diese Zuckerart mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure: Quercitschwefelsäure liefere, ohne jedoch diese Säure oder Salze derselben näher zu beschreiben.

Der Besitz einer grösseren Quantität von Quercit gab mir Veranlassung, diese Säure darzustellen und näher zu untersuchen.

Uebergiesst man in einem Kolben befindlichen feingepulverten Quercit mit conc. Schwefelsäure und erwärmt auf dem Wasserbade, so löst sich derselbe ohne Gasentwicklung und ohne jede, oder fast ohne jede Färbung auf. Verdünnt man nach einiger Zeit der Erwärmung mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryum und filtrirt, so erhält man das leichtlösliche Baryumsalz der Quercitschwefelsäure, welches nicht krystallisirt, sondern zu einem Syrup eintrocknet. Aus demselben erhält man durch genaue Zerlegung mit Schwefelsäure die freie Quercitschwefelsäure; eine farblose, stark saure Flüssigkeit, deren Lösung ohne Zersetzung auf dem Wasserbade eingedampft werden kann. Diese Säure konnte nicht krystallisirt erhalten werden, und ebenso wenig gelang es mir bisher, krystallisirende Salze derselben darzustellen. Das Baryum-, Calcium-, Zink-, Cadmium- und Kupfersalz trocknen alle zu firnissartigen, zersprungenen Massen ein und habe ich von der weiteren Untersuchung dieser Salze daher vorläufig Abstand genommen. Die Lösungen dieser Salze sind übrigens in der Wärme beständig.

Eine bemerkenswerthe Zerlegung zeigt aber das unter gewöhnlichen Umständen ebenfalls beständige Baryumsalz, wenn man seine wässrige Lösung in ein Rohr einschliesst und einige Zeit auf 120 bis

---

*) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 81. S. 108.

125° Cels. erhitzt. Das Salz zerlegt sich alsdann; es scheidet sich schwefelsaures Baryum aus und die Lösung enthält neben freier Schwefelsäure einen Zucker, welcher nicht Quercit ist. Entfernt man die frei gewordenene Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryum und dampft das Filtrat ein, so erhält man diesen gut krystallisirenden Zucker in der Form kleiner glänzender Nadeln oder Prismen. Ich bin damit beschäftigt, grössere Mengen dieses Zuckers darzustellen, um seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften genau festzustellen. Es erscheint mir nicht unwahrscheinlich, dass dieser vom Quercit sich ableitende Zucker mit dem Mannit oder Dulcit identisch, also durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser aus dem Quercit entstanden ist.

Ich behalte mir weiter vor zu untersuchen, ob auch bei der ähnlichen Zerlegung der Baryumsalze der Mannitschwefelsäure und Dulcitschwefelsäure eigenthümliche andere Zuckerarten entstehen.

---

225. H. Wichelhaus: Ueber Pheno-Chinon und ähnliche Verbindungen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In einer Notiz „über Oxydation des Phenol's" beschrieb ich vor Kurzem (diese Ber. V, 248) die Bildungsweisen eines eigenthümlichen Oxydationsproduktes, dem der Name Pheno-Chinon gegeben wurde, ohne dass seine Zusammensetzung endgültig festgestellt werden konnte.

Weitere Beschäftigung mit diesem schönen Körper hat gezeigt, dass man sich leicht über die Reinheit desselben täuscht und die Analyse des durch Sublimation und Krystallisation sorgfältigst gereinigten Produktes lässt nun keinen Zweifel mehr, dass die damals als wahrscheinlich angenommene Formel $C_{18}H_{14}O_4$ die richtige ist.

Zum Belege diene folgende Zusammenstellung:

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4$.	Gefunden.	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$.
C	73,47 pCt.	73,23 pCt.	72,97
H	4,76 -	5,25 -	5,4.

Um ferner die früher aufgestellte Bildungs-Gleichung und Constitution des Pheno-Chinon's zu bestätigen, sei erwähnt, dass als dessen Nebenprodukt — bei der Entstehung aus Phenol und Chinon — nicht nur Chinhydron, sondern auch Hydrochinon nachgewiesen wurde.

Zur Charakteristik des Körpers gehört endlich noch, dass sich die rothen Nadeln auf Zusatz von Kali blau färben, mit Baryt oder Ammoniak grün werden und dass sich dieselben grade im völlig reinen Zustande von selbst verändern: im Laufe einiger Monate hat sich das verschlossene Glas, in dem sich die Substanz befindet, mit

vielen kleinen schwarzen Punkten bekleidet und einen deutlichen Phenol-Geruch angenommen, während die Hauptmasse des Inhalts noch aus rothen Nadeln besteht.

Das Pheno-Chinon mit seiner Constitution und seinen beiden Bildungsweisen ist nun das Muster für eine ganze Klasse ähnlich zusammengesetzter Verbindungen.

Was zunächst die mehrwerthigen Phenole, die sich vom Benzol ableiten, anbelangt, so ist es bekannt, dass das Hydrochinon bei Behandlung mit Oxydations-Mitteln dasselbe Produkt liefert, wie bei Einwirkung von Chinon: Chinhydron. Die Zusammensetzung dieses Produktes soll weiter unten besprochen werden. Bei der Pyrogallus-Säure führen die beiden erwähnten Wege zu verschiedenen Produkten; ich will zuerst die Darstellung des einfacheren beschreiben.

Wenn man eine concentrirte Lösung von Pyrogallus-Säure mit Chinon versetzt (beide Substanzen im Molekular-Verhältniss genommen), so löst sich letzteres unter lebhafter Rothfärbung auf, um unmittelbar darauf durch eine rothe krystallinische Masse ersetzt zu werden, die das unlösliche Produkt der Einwirkung ist. Man filtrirt ab, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol oder sublimirt die getrocknete Krystallmasse. So bilden sich ziegelrothe, je nach dem eingeschlagenen Reinigungs-Verfahren matte oder glänzende Nadeln. Dieselben sind in Wasser unlöslich und schmelzen bei 200° noch nicht: die Sublimation, die bei dieser Temperatur anfängt, ist mit Verlust verbunden und von einer Bestimmung der Dampfdichte muss abgestanden werden.

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der Formel $C_{18}H_{14}O_8$, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_8$.	Gefunden.
C	60,33 pCt.	60,09 pCt.
H	3,91 -	4,32 -

Die Unlöslichkeit dieser Substanz, die ich Pyrogallo-Chinon nenne, macht nicht nur die Reindarstellung zu einer leichten Arbeit, sondern legt auch den Bildungs-Process sogleich klar. Die abfiltrirte Lösung enthält nämlich Nichts als Hydrochinon, das beim Eindampfen in langen Nadeln mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften (Schmelzp. 165°) auskrystallisirt. So kann denn auch die Art des Vorganges und die Constitution des neuen Körpers kaum zweifelhaft sein. Man hat:

$$\underset{\text{Chinon.}}{2C_6H_4O_2} + \underset{\text{Pyrogallus-Säure.}}{2C_6H_6O_3} = \underset{\text{Hydrochinon.}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{Pyrogallo-Chinon } C_{18}H_{14}O_8.}{C_6H_4\begin{matrix}O.O.C_6H_3(OH)_2\\O.O.C_6H_3(OH)_2\end{matrix}}$$

Das Pyrogallo-Chinon wird durch Alkalien zersetzt, indem vorübergehend lebhafte Färbungen auftreten; mit Ammoniak erhält man eine prächtig blaue Lösung, die aber bald missfarben wird.

Die Oxydation der Pyrogallus-Säure, welche nach den bei dem Phenol gewonnenen Erfahrungen mittelst Chromsäure vorgenommen wurde, führt zu einem, dem Pyrogallo-Chinon ähnlichen, aber nicht gleichen Product.

Man wendet zweckmässig gleiche Gewichtstheile an und lässt die Lösung der Pyrogallus-Säure in die gut gekühlte, dünne Chromsäure-Lösung unter beständigem Umschütteln langsam (durch ein Filter) eintropfen.

Die durch ausgeschiedene Chromoxyde dicke, breiige und braunroth gefärbte Masse wird dann ohne Weiteres mit Aether geschüttelt. Beim Abdestilliren der ätherischen Lösung bleiben gelbroth gefärbte Krusten zurück, deren Reinigung weniger leicht ist, als die des Pyrogallo-Chinons. Sie lösen sich in Wasser kaum und in Alkohol schwierig. Doch ist die Krsytallisation aus heissem Alkohol noch der beste Weg, den man einschlagen kann, obwohl sie offenbar mit theilweiser Zersetzung verbunden geht. Man erhält hellroth gefärbte, kleine verfilzte Nadeln, deren Schmelzpunkt über 220° liegt und deren Sublimation nur mit grossen Verlusten stattfindet. Sie sind schwerlöslich in Chloroform, Benzol und färben sich mit Ammoniak zuerst blau, dann schmutzig.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18} H_{14} O_9$, wie folgende Zahlen darthun:

Berechnet für $C_{18} H_{14} O_9$.	Gefunden.
C 57,75 pCt.	57,83 pCt.
H 3,74 -	3,82 -

Die Formel enthält 1 Atom Sauerstoff mehr als die des Pyrogallo-Chinons; nimmt man demgemäss an, dass dieser Körper noch 1 Hydroxyl an Stelle eines Atoms Wasserstoff in der Chinon-Seite enthält, so ergiebt sich die Constitutionsformel:

$$HO . C_6 H_3 \begin{matrix} O . O . C_6 H_3 (OH)_2 \\ O . O . C_6 H_3 (OH)_2 \end{matrix} = C_{18} H_{14} O_9.$$

Zur Erklärung des Vorganges hat man nur anzunehmen, dass sich vorübergehend Oxychinon $HO . C_6 H_4 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ aus einem Theile der Pyrogallus-Säure bildet und dass dieses auf den andern Theil in der Weise einwirkt, wie das Chinon selbst. Für diesen Körper glaube ich den Namen Purpurogallin annehmen zu dürfen, welchen Hr. Aimé Girard vor einigen Jahren (cfr. diese Berichte II, 562) einem mittelst Silbernitrat oder Kaliumpermanganat und Schwefelsäure erhal-

tenen Oxydationsprodukt der Pyrogallus-Säure gegeben hat, obwohl dieser Chemiker aus seinen Analysen die Formel $C_{20} H_{16} O_9$ ableitet Eine Wiederholung der Versuche des Hrn. Girard hat mir die Ueberzeugung gegeben, dass sie zu demselben Produkte geführt haben, welches ich mittelst Chromsäure erhielt. Nur scheint mir das letztere Oxydationsmittel besser und die eben angeführte Analyse zuverlässig.

Fasst man nun die offenbar übereinstimmenden Vorgänge bei Einwirkung von Chinon auf Phenol, Hydrochinon und Pyrogallus-Säure einerseits, bei Oxydation der genannten drei Körper andererseits zusammen, so sieht man zunächst, dass bei Phenol und Hydrochinon beide Wege zu demselben Produkte führen müssen, weil die erste Phase der Oxydation in der Bildung von Chinon besteht, — dass dagegen die Pyrogallus-Säure zweierlei ähnliche, aber nicht gleiche Körper liefert, weil ihr erstes Oxydations-Produkt nicht Chinon, sondern Oxychinon ist.

Wenn man aber die ähnliche Natur der Produkte auch in den Formeln hervortreten lassen will, so muss man die jetzt gebräuchliche Formel des Chinhydrons ($C_{12} H_{10} O_4$) aufgeben und $C_{18} H_{14} H_6$ dafür annehmen.

Alsdann erhält man folgende Reihe von Formeln, welche die im Vorhergehenden besprochenen Beziehungen deutlich ausdrücken und das diese Vorgänge beherrschende Gesetz nahe legen:

1. $C_{18} H_{14} O_4 = C_6 H_4 \begin{matrix} O.O.C_6 H_5 \\ O.O.C_6 H_5 \end{matrix}$
Pheno-Chinon.

2. $C_{18} H_{14} O_6 = C_6 H_4 \begin{matrix} O.O.C_6 H_4.OH \\ O.O.C_6 H_4.OH \end{matrix}$
Chinhydron.

3. $C_{18} H_{14} O_8 = C_6 H_4 \begin{matrix} O.O.C_6 H_4 (OH)_2 \\ O.O.C_6 H_4 (OH)_2 \end{matrix}$
Pyrogallo-Chinon.

4. $C_{18} H_{14} O_9 = HO.C_6 H_3 \begin{matrix} O.O.C_6 H_4 (OH)_2 \\ O.O.C_6 H_4 (OH)_2 \end{matrix}$
Purpurogallin.

Ich glaube nun, dass der Annahme der Formel $C_{18} H_{14} O_6$ für das Chinhydron Nichts entgegensteht. Zunächst steht dieselbe im besten Einklange mit den vorliegenden Analysen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Wöhler fand:	Berechnet für $C_{18} H_{14} O_6$.
C	66,32 pCt.	66,25 pCt.
H	4,64 -	4,29

Ferner ist die Auffassung, dass die Reaction zwischen Chinon und Hydrochinon in ähnlicher Weise, wie sie die Formel $C_{12} H_{10} O_4$ vor-

aussetzt, aber in anderem Molekular-Verhältnisse stattfinde, durch die Erkenntniss der Vorgänge zwischen Chinon einerseits, Phenol und Pyrogallus-Säure andrerseits genügend getragen.

Das hierdurch angedeutete Gesetz gilt nun offenbar für eine grosse Zahl von Substanzen, wenn es auch nicht immer leicht ist, die auf die eine oder andere Weise entstehenden Körper rein darzustellen.

Reaction mit Chinon zeigen alle Phenole der aromatischen Reihe, die dem Versuche unterworfen wurden, z. B. Kresol, Thymol, Resorcin, α und β Naphtol, während die Hydroxyl-Derivate anderer Klassen unverändert bleiben, z. B. Mannit, Traubenzucker, Rohrzucker. In gleicher Weise, wie Chinon, verhält sich das Thymochinon (auch gegen sein eigenes Phenol), während das schwer reducirbare Anthrachinon, wie zu erwarten stand, nicht zur Einwirkung zu bringen war. Was ferner die Oxydation der Phenole für sich allein betrifft, so ist es ja bekannt, dass Kresol und Thymol in chinonartige Verbindungen übergeführt werden können; andererseits ist es nicht zu verwundern, dass bei Phenolen, welche einer andern Art der Oxydation fähig sind, wie z. B. bei den Naphtolen, die gebräuchlichen Mittel sich als unzweckmässig erweisen.

Wenn man aber die zuweilen lebhaften, meistens unbeständigen Färbungen sieht, welche bei Bildung von Oxydationsprodukten der Phenole, sowie beim Zusammentreffen dieser Produkte mit alkalischen Flüssigkeiten eintreten, so drängt sich der Gedanke auf, dass nicht selten die Farben der Pflanzen und deren Wechsel auf solchen Vorgängen beruhen.

Es erschien nun noch geboten, substituirte Chinone resp. Phenole dieser Art von Versuchen zu unterwerfen. Chlorchinon und Thiophenol haben weitere Belege dafür geliefert, dass bei Berührung von Substanzen der genannten beiden Klassen Umsetzungen eintreten. Doch sind bisher aus diesen Processen gerade keine neue Verbindungen hervorgegangen.

Bemerkenswerth sind folgende Einzelheiten: Wenn man Trichlorchinon mit Hydrochinon oder Pyrogallus-Säure zusammenbringt, so wird unter vollständiger Elimination des Chlors Chinhydron resp. Pyrogallo-Chinon gebildet; Tetrachlorchinon dagegen wird erst bei 100° in zugeschmolzenen Röhren von Pyrogallus-Säure reducirt und zwar zu einem Produkte, das noch den vollen Chlor-Gehalt hat: es entsteht Tetrachlorhydrochinon
(berechnet für $C_6 H_2 Cl_4 O_2$: 57,2 pCt. Cl, gefunden: 56,6 pCt. Cl.)

Thiophenol $C_6 H_5 SH$, das sich bekanntlich bei der Oxydation anders verhält, wie Phenol, wirkt wie dieses reducirend auf Chinon. Die gelben Nadeln des letzteren werden zuerst grün, indem Chinhydron entsteht und verwandeln sich nach einigem Stehen mit Thio-

phenol in weisses Hydrochinon; ein eigenthümliches, dem Pheno-Chinon entsprechendes Produkt scheint sich dabei nicht zu bilden.

Dagegen führen folgende Beobachtungen dazu, eine bereits bekannte stickstoffhaltige Substanz mit der im Vorhergehenden charakterisirten Klasse von Verbindungen zusammenzustellen. Wenn man Pheno-Chinon mit Anilin behandelt, so erhält man rothbraune, starkglänzende, schuppige Kryställchen, denen ein starker Phenolgeruch anhaftet. Sie haben die Zusammensetzung $C_{18} H_{16} O_2 N_2$ und bilden sich offenbar nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Pheno-Chinon.}}{C_6 H_4 O_2 . (O . C_6 H_5)_2} + \underset{\text{Anilin.}}{2 C_6 H_5 . NH_2} = \underset{\text{Phenol.}}{2 C_6 H_5 . OH} + \underset{(C_{18} H_{16} N_2 O_2).}{C_6 H_4 O_2 . (NH . C_6 H_5)_2}.$$

Diese Substanz ist identisch mit dem sogenannten Chinon-Anilid. A. W. Hofmann erhielt diesen Körper vor längerer Zeit aus Chinon und Anilin und gab ihm, nachdem er gleichzeitig die Natur des aus Anilin und gechlortem Chinon entstehenden Produktes erkannt hatte, die Formel: $C_6 H_2 (NH . C_6 H_5)_2 O_2 = C_{18} H_{14} N_2 O_2$ *).

Seine Bildung wurde in Parallele mit derjenigen des Chloranil-Anilids gesetzt:

$$\underset{\text{Chinon.}}{3 C_6 H_4 O_2} + \underset{\text{Anilin.}}{2 C_6 H_7 NH_2} = \underset{\text{Chinon-Anilid.}}{C_6 H_2 (C_6 H_7 . NH)_2 O_2} + \underset{\text{Hydrochinon.}}{2 C_6 H_6 O_2}$$

ebenso wie:

$$\underset{\text{Chlorchinon.}}{C_6 Cl_4 O_2} + \underset{\text{Anilin.}}{4 C_6 H_7 . NH_2} = \underset{\text{Bichlorchinonanilid.}}{C_6 Cl_2 (C_6 H_7 . NH)_2 O_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff-Anilin.}}{2 (HCl . C_6 H_7 . NH_2)}$$

Diese, dem Entdecker sich nothwendig aufdrängende Analogie muss jetzt, wie ich glaube, verlassen werden. Das Chinon-Anilid entsteht nicht, indem Anilin-Reste an Stelle von Wasserstoff in das Chinon treten, sondern durch Anlagerung solcher Reste an die Sauerstoff-Atome des Chinons, deren gegenseitige Bindung dadurch aufgehoben wird. Als Formel des Chinon-Anilids wäre demnach

$$C_{18} H_{16} O_2 N_2 \text{ statt } C_{18} H_{14} O_2 N_2$$

anzunehmen, wofür auch folgende Zusammenstellung spricht:

	Berechnet für $C_{18} H_{16} N_2 O_2$.	Gefunden.	Berechnet für $C_{18} H_{14} N_2 O_2$.
C	73,97 pCt.	73,75 pCt.	74,48 pCt.
H	5,47 -	5,58 -	4,82

*) A. W. Hofmann, Jahresb. f. 1863, 415.

Als neue Analogie ergiebt sich dann, dass Chinon bei Einwirkung auf Phenol und Anilin Substanzen von ähnlicher Natur erzeugt, nämlich:

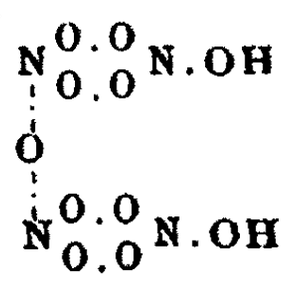
$$C_6H_4\begin{matrix}O.O.C_6H_5\\O.O.C_6H_5\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{matrix}O.NH.C_6H_5\\O.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

Pheno-Chinon. Chinon-Anilid.

Ich hoffe, noch Gelegenheit zu haben, das Verhalten der Stickstoffverbindungen unter den Bedingungen, welche die Hydroxyl-Derivate in so eigenthümlicher Weise verändern, allgemeiner zu behandeln.

Für heute sei nur noch der Hinweis darauf gestattet, dass es offenbar auch rein anorganische Verbindungen giebt, welche mit den hier beschriebenen in eine Klasse gehören. R. Weber hat vor Kurzem ein „Subhydrat der Salpetersäure", kennen gelehrt, dessen Zusammensetzung durch die Formel $N_4H_2O_{11}$ ausgedrückt wird*).

Wenn man versucht, dessen Constitution wiederzugeben, so erhält man:



Diese Verkettung von Hydrat und Anhydrid durch die vorher in gegenseitiger Bindung anzunehmenden Sauerstoff-Atome ist eine ganz ähnliche, wie die bei dem Pheno-Chinon u. s. w. vorliegende. Man hat das Chinon mit Recht dem Ozon verglichen, was die Bindung der Sauerstoff-Atome in demselben anbelangt, und dürfte wohl keinen Anstand nehmen, diese Anschauung auf die Salpetersäure resp. deren Anhydrid zu übertragen; die Analogie der Constitution erklärt dann die Bildung ähnlicher Verbindungen von eigenthümlich loser Verkettung und demgemäss unbeständiger Natur.

---

226. Jul. Post: Eine neue Phenolsulfosäure.

(Eingesandt durch H. Hübner am 28. Octbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Kekulé hat (Zeitschr. f. Ch. 1867, 641) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das bei 45° schmelzende Nitrophenol eine Nitrophenolsulfosäure erhalten, die er durch einige Salze charakterisirt. — Kolbe und Gaube haben (Ann. Chem. Pharm. 147, 71)

*) Cfr. diese Berichte V, 804.

auf umgekehrten Wege durch Nitrirung von Phenolsulfosäure eine Nitrophenolsulfosäure dargestellt, welche Kekulé für identisch mit der seinigen erklärt (Zeitschr. f. Ch. 1867, 602).

Ich habe durch Behandlung von Orthonitrophenol (Schmelzp. 110°) mit rauchender Schwefelsäure eine von der bekannten verschiedene Nitrophenolsäure erhalten und bin noch damit beschäftigt die Salze derselben genau zu untersuchen.

Fügt man (um zu rasche Reaction zu vermeiden) nach und nach das bei 110° schmelzende Nitrophenol in rauchende Schwefelsäure, so lösen sich die Krystalle schnell unter schwacher Erwärmung auf. Man lässt einige Zeit an einem kühlen Ort stehen und giesst dann die Säure in Wasser. Je stärker sich die Lösung von Nitrophenol und Schwefelsäure erwärmt und je länger sie stehen bleibt, um so stärker ist die Zersetzung (Geruch nach SO_2), um so geringer die Ausbeute an Sulfosäure. In einer vorläufigen Notiz (diese Berichte 1872, 408) habe ich mitgetheilt, dass beim Kochen der Nitroderivate des Phenols und des Benzols mit Alkali Blausäure gebildet werde; ich habe dies Verhalten auch bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die genannten Körperklassen wahrgenommen; aber auch hier ist die Feststellung des anderen Spaltungsproduktes noch nicht möglich gewesen. Braune, humusartige Flocken scheiden sich in demselben Maasse ab, wie sich Blausäure bildet. Die Blausäure wurde durch Berlinerblaubildung nachgewiesen. — Die wässrige Lösung der Nitrophenolsulfosäure und der überschüssigen Schwefelsäure wird zur Entfernung der Blausäure kurze Zeit gekocht und darauf mit Marmor die Schwefelsäure gebunden und zugleich das nitrophenolsulfosaure Calcium gebildet. Dasselbe scheidet sich nach Entfernung des Gypses in kurzen, biegsamen Nadeln von gelber Farbe und filziger Beschaffenheit aus. Die Krystalle sind zu runden Warzen vereinigt. Durch mehrmalige Umkrystallisation erhält man sie in ausgebildeter Form. Ueber Schwefelsäure getrocknet zeigt sich das Salz stark elektrisch. Beim Erhitzen wird es ziegelroth, nimmt abgekühlt aber wieder die ursprüngliche Farbe an. Die Kalk- und Wasserbestimmung lassen keinen Zweifel darüber, dass dem Salze die Formel:

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix} NO_2 \\ O \\ SO_2O \end{matrix}\right\}Ca + 2\tfrac{1}{2}\,H_2O$$

zukomme.

Im trockenen Zustande erträgt er eine Temperatur von 270°. Aus den letzten Mutterlaugen krystallisiren schöne rothe biegsame Nadeln. Nachdem in diesen die Abwesenheit der Sulfogruppe, aber die Gegenwart von Stickstoff analytisch nachgewiesen war, wurde die concentrirte Lösung der Krystalle durch HCl zersetzt. Die abgeschiedene Krystallmasse zeigte den Schmelzpunkt des Orthonitrophenols

Jene rothen, biegsamen Nadeln, die nach dem nitrophenolsulfosaurem Kalk erschienen, waren demnach nur Nitrophenol Calcium.

Das neue nitrophenolsulfosaure Calcium ist in kaltem Wasser schwer, in heissen mehr, in Alcohol sehr wenig löslich. Es färbt gelb, aber weit weniger als die Nitrophenolsalze.

Nachdem aus der Lösung des Kalksalzes durch Oxalsäure und Ammoniak der Kalk ausgefällt war, wurde durch kohlensauren Baryt, zuletzt durch Barytwasser das neutrale Barytsalz der neuen Sulfosäure gebildet. Es schied sich neben oxals. Baryt in gelben Flocken ab, die durch nachheriges Kochen krystallinisch werden. Ein Theil des Niederschlages wurde in Essigsäure gelöst und mit Barythydratlösung darauf wieder ausgefällt. Die andere Parthie wurde zur Umkrystallisirung in H_2O gelöst. Die grosse Schwerlöslichkeit machte dieses Reinigungsverfahren beinahe unmöglich. In beiden Fällen (im ersten nach kurzem Kochen) wurde ein gelbes glänzendes Pulver erhalten, dessen Körnchen unter dem Microscope das Ansehen von kleinen derben durchsichtigen Prismen hatten, welche das Licht diamantartig reflectirten. Die Analyse des Salzes führt zur Formel:

$$C_6H_3 \left.\begin{matrix} NO_2 \\ SO_2 \\ O \end{matrix}\right\} O \Big\} Ba + H_2O$$

Aus der oxalsauren Lösung der Säure wurde durch kohlensaures Kupfer das Kupfersalz, durch kohlensaures Blei das Bleisalz dargestellt. Beide zeigen schön ausgebildete Krystallformen. Ich bin noch nicht ganz sicher ob nicht verschiedene Krystallindividuen nebeneinander entstanden sind. Namentlich das Bleisalz besteht aus derben rothbraunen Prismen, vermischt mit weissen, glänzenden Nadeln. Ob die eine Form das neutrale, die andere das saure Salz darstellt oder ob die Verschiedenheit der Form von verschiedenem Wassergehalt begleitet ist, bleibt noch zu entscheiden. Ich werde hierüber, sowie über die entsprechende auf umgekehrten Wege (Nitrirung von Phenolsulfosäure) zu erhaltende Säure, deren saure und neutrale Salze u. s. w. demnächst berichten. Auch Versuche zur Bildung von Dinitrophenol- und Dinitrobenzolsulfosäure sowie die derselben entsprechenden Amide sind von mir eingeleitet.

227. Peter Griess: Ueber einige Abkömmlinge der Uramidodracylsäure.

(Eingegangen am 28. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer früheren Mittheilung*) habe ich gezeigt, dass die Uramidobenzoesäure, wenn man sie in kalte, von salpetriger Saure befreite, rauchende Salpetersäure einträgt, in drei isomere Dinitro-uramidobenzoesäuren von der Formel $C_8 H_6 (NO_2)_2 N_2 O_3$ übergeführt wird. Verschieden von der Uramidobenzoesäure verhält sich in dieser Beziehung die Uramidodracylsäure, indem sie bei gleicher Behandlung mit starker Salpetersäure nur eine Dinitrosäure liefert. Diese letztere — welcher natürlich ebenfalls die Formel $C_8 H_6 (NO_2)_2 N_2 O_3$ zukommt und welche ich Dinitrouramidodracylsäure nenne — bildet kleine, weissgelbe, undeutliche Blättchen oder Prismen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind und auch von kaltem Alkohol und Aether nur schwer aufgenommen werden. In chemischer Beziehung zeigt sie die grösste Uebereinstimmung mit den drei ihr isomeren Dinitrouramidobenzoesäuren, und besonders sind auch ihre Zersetzungen denjenigen der letztern Säuren ganz analog. In der gegenwärtigen Mittheilung beschränke ich mich darauf, diejenige Zersetzung, welche sie durch siedendes Wasser erleidet, kurz zu beschreiben.

Nitroamidodracylsäure $C_7 H_4 (NO_2) (NH_2) O_2$.

Erhitzt man die Dinitro-uramidodracylsäure, in Wasser vertheilt, beiläufig eine halbe Stunde lang zum Kochen, so wird sie unter Gasentwicklung vollständig in Nitroamidodracylsäure übergeführt, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_8 H_6 N_4 O_7}_{\text{Dinitrouramido-dracylsäure.}} = \underbrace{C_7 H_6 N_2 O_4}_{\text{Nitroamido-dracylsäure.}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlen-säure.}} + \underbrace{N_2 O}_{\text{Stick-oxydul.}}$$

Die Nitroamidodracylsäure krystallisirt in kleinen, intensiv gelben Nadeln, welche selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind, von kochendem Alkohol aber viel leichter aufgenommen werden. Ihr Bariumsalz ist im lufttrockenen Zustande nach der Formel $(C_7 H_3 (NH_2) (NO_2) O_2,) 2Ba + 5 H_2 O$ zusammengesetzt. Es ist schwer löslich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten der heissgesättigten wässrigen Lösung fast vollständig wieder aus, in rothgelben Nadeln oder Blättchen, oder auch in kleinen Warzen. Ihr Silbersalz wird als ein gelber schleimiger Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung der Säure in Ammoniak mit salpetersaurem Silber vermischt. Die Nitroamidodracylsäure ist die vierte Säure von der

*) Journal für prakt. Chemie V, 227.

Zusammensetzung $C_7 H_4 (NO_2) (NH_2) O_2$ *), sie ist nämlich isomer mit den drei Säuren, welche ich früher als α, β und γ Nitroamidobenzoesäure beschrieben habe. Dass sie aber mit keiner der letztern identisch ist, davon habe ich mich durch den augenscheinlichen Vergleich aller dieser Säuren, sowie auch entsprechender Salze derselben, auf's Vollkommenste überzeugt.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitroamidodracylsäure.

Werden α, β und γ Nitroamidobenzoesäure mit Zinn und Salzsäure behandelt, so werden dieselben nach meinen früheren Angaben in drei entsprechende Diamidobenzoesäuren umgewandelt. Auch die Nitroamidodracylsäure erleidet durch Zinn und Salzsäure dieselbe Reduction; auffallender Weise aber ist die dabei entstehende Diamidosäure mit keiner der eben erwähnten drei Diamidobenzoesäuren isomer, sondern sie ist vielmehr identisch mit einer derselben und zwar mit derjenigen, welche aus β Dinitro-uramidobenzoesäure entsteht, und welche ich als β Diamidobenzoesäure bezeichnet habe. Beide Diamidosäuren schmelzen (unter Zersetzung) ganz genau bei derselben Temperatur (210°) und zeigen auch in allen übrigen Beziehungen die vollkommenste Uebereinstimmung. Natürlich ist es von selbst verständlich, dass auch die aus Nitroamidodracylsäure erhaltene Diamidosäure bei trockener Destillation das bei 99° schmelzende Phenylendiamin liefert.

Oxynitrodracylsäure und β Oxynitrobenzoesäure.

In seiner schönen Abhandlung über die Paradinitroamidobenzoesäure (Chrysanissäure)**) hat Salkowski gezeigt, dass diese Säure beim Kochen mit Kalilauge ihre Amidogruppe gegen die Hydroxylgruppe austauscht. Ich habe diese Reaction auch bei der Nitroamidodracylsäure und β Nitroamidobenzoesäure versucht und gefunden, dass sie hier in ganz gleicher Weise verläuft, nämlich nach folgender Gleichung:

$$C_7 H_4 (NO_2) (NH_2) O_2 + H_2 O = C_7 H_4 (NO_2) (HO) O_2 + NH_3)$$

Uebrigens sind die aus diesen beiden Nitroamidosäuren entstehenden Nitro-oxysäuren keineswegs identisch, wie man wohl nach den Mittheilungen im vorigen Abschnitte dieser Notiz hätte erwarten kön

*) Es ist hier übrigens zu bemerken, dass nach neulichen Mittheilungen von Salkowski (Diese Ber. Nr. 14, 1872), noch eine 5. Säure von derselben Formel existirt, welche entsteht, wenn man Ammoniak auf Nitranissäure bei 160° einwirken lässt. Leider hat Salkowski über die Eigenschaften dieser Säure noch keine Angaben gemacht; vielleicht jedoch ist dieselbe identisch mit der hier beschriebenen Nitroamidodracylsäure.

**) Ann. Ch. u. Ph. Bd. 163, S. 51.

nen, sondern sie sind nur isomer. Aus folgenden Angaben ist deren Verschiedenheit hinreichend ersichtlich.

Die Oxynitrodracylsäure krystallisirt in weissgelben Nadeln, welche schwer in heissem Wasser löslich sind und daraus beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisiren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 185°.

Die β Oxynitrobenzoesäure bildet gelbe, lange, vier- oder sechseitige Blättchen, welche in heissem Wasser noch schwerer löslich zu sein scheinen als die vorige Säure, und welche bei 230° schmelzen. Besonders charakteristisch ist das Bariumsalz dieser Säure. Versetzt man ihre heisse amoniakalische Lösung mit Chlorbarium so erhält man dasselbe in gelbrothen, prächtig glänzenden, im Wasser fast unlöslichen Blättchen von der Formel $C_7 H_3 (N O_2)(HO) O_2, Ba + H_2 O$.

Schliesslich verdient noch bemerkt zu werden, dass bereits schon zwei Säuren von derselben Zusammensetzung wie die der eben beschriebenen Nitrooxybenzoesäuren bekannt sind, nämlich die Nitrosalicylsäure und die von Gerland entdeckte Oxynitrobenzoesäure*). Mit keiner der letzteren aber ist irgend eine der neuen Oxynitrosäuren identisch. Ich gedenke in einer folgenden Mittheilung noch einige andere mit diesen isomere Säuren zu beschreiben.

---

228. H. Baumhauer: Ueber die Struktur isomorpher Krystalle.

(Eingegangen am 28. Oct.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Wenn ich im Folgenden einige Bemerkungen über einen streng genommen mineralogischen Gegenstand vorlege, so thue ich dies in der Ueberzeugung, dass Mineralogie und Chemie einander in mehr Punkten innig berühren, als man gewöhnlich anzunehmen geneigt ist. Seitdem man sich eifrig bestrebt, eine Atommechanik auszubilden, welche die Annahme bestimmter räumlicher Lagerung der Atome im Molekül nicht entbehren kann, seitdem ist man auch berechtigt, nach der Gestalt der Moleküle zu fragen, — also auch nach der Gestalt der Bausteine, wenn ich so sagen darf, — aus welchen die krystallisirten Körper, mit deren Form sich die Mineralogie beschäftigt, aufgebaut sind. Es ist allerdings noch fraglich, ob es sobald gelingen wird, die Gestalt der einzelnen Moleküle zu ermitteln, allein so viel ist gewiss, dass wir hoffen dürfen, über die Form der Molekülcomplexe, die wir als die engeren Bestandtheile der Krystalle, als die Krystallmoleküle betrachten können, mehr und mehr einen genaueren Aufschluss zu gewinnen.

Allgemeine Betrachtungen über die Art und Form dieser Krystall-

*) Ann. Ch. u. Ph. 91.

moleküle sind schon häufig angestellt worden. Ich will nur Einzelnes hervorheben. C. Rammelsberg*) wird durch die Thatsache, dass es einerseits Körper giebt, welche nur im krystallisirten, nicht im geschmolzenen oder gelösten Zustande optisch aktiv sind, andererseits solche, welche sich umgekehrt verhalten, zu dem Schlusse geführt, dass die Krystallmoleküle nicht identisch seien mit den Molekülen der Körper selbst, sondern dass ein Krystallmolekül eine Gruppe von einzelnen Molekülen sei. In vielen Fällen trifft dies ohne Zweifel zu. A. Kekulé**) wies darauf hin, dass man in den Atomsystemen, die wir Moleküle nennen, offenbar die Atome in möglichster Gleichgewichtslage, also wohl auch in möglichst symmetrischer Stellung im Raume annehmen müsse. Bei der Besprechung des Isomorphismus, insbesondere einiger Ferrosalze mit Magnesium- oder Calciumsalzen, wird Kekulé zu dem Gedanken geführt, gleiche Krystallform setze nicht nothwendig eine allseitige Gleichheit der Moleküle voraus, sondern könne auch durch theilweise, und vielleicht sogar einseitige Gleichheiten der Molekularformen veranlasst werden.

Mit dieser Ansicht stehen einige Thatsachen, welche ich hier kurz erwähnen will, in einem gewissen Einklange. Ich habe mich schon seit einigen Jahren mit den durch auflösende Flüssigkeiten auf Krystallflächen hervorgerufenen sog. Aetzfiguren beschäftigt. Es sind dies meist mikroskopisch-kleine Vertiefungen, welche von regelmässigen Flächen begrenzt werden, und deren Gestalt mit den allgemeinen Symmetrieverhältnissen des Krystalles offenbar in einem gewissen Zusammenhange steht. Das Studium dieser kleinen Vertiefungen scheint mir einen Weg zur genaueren Erkenntniss der Molekularformen der Krystalle zu eröffnen. Ich habe nun verschiedene Reihen isomorpher Krystalle in dieser Hinsicht untersucht und fand, dass die Aetzfiguren isomorpher Körper zwar stets eine gewisse Aehnlichkeit ihrer Form, nicht aber immer auch die gleiche Lage gegen die Flächen der Krystalle zeigen. So fand ich z. B. bei der isomorphen monoklinen Gruppe: Eisenvitriol, schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak, schwefels. Nickeloxydul-Kali und schwefels. Nickeloxydul-Ammoniak keine bedeutende Verschiedenheit der durch Wasser als Aetzmittel hervorgerufenen Vertiefungen. Zwar verhalten sich die analogen Flächen dieser Körper nicht genau gleich (was den etwas von einander abweichenden Winkeln entspricht), allein in ihrer Lage stimmen die Aetzfiguren auf denselben doch, soweit ich sie untersuchte, überein. Besonders ähnlich, fast identisch sind die Aetzfiguren der beiden letztgenannten Doppelsalze. Die näheren Details hierüber gedenke ich demnächst an anderer Stelle zu veröffentlichen.

---

*) Siehe diese Berichte 1869, 81.
**) Siehe diese Berichte 1869, 652.

Ein entgegengesetztes Verhalten zeigt die Gruppe Kalkspath, Dolomit und Spatheisenstein. Der Kalkspath lässt nach dem Aetzen mit Salzsäure auf seinen Spaltungsrhomboederflächen deutliche dreiseitige gleichschenklige Vertiefungen erkennen, welche ihre Spitze dem Scheiteleck des Krystalles zuwenden. Umgekehrt — mit der Basis nach dem Scheiteleck — liegen die durch Aetzen mit kochender Salzsäure auf den Spaltungsrhomboederflächen des Spatheisensteins erzeugten etwas lang gedehnten dreiseitigen gleichschenklichen Vertiefungen*). Aehnlich wie Spatheisenstein verhält sich nach K. Haushofer**) auch der Dolomit.

Wir sehen aus den angeführten Beispielen, dass isomorphe Körper hinsichtlich ihrer Aetzfiguren entweder nahe übereinstimmen oder wesentliche Verschiedenheiten zeigen können, wenigstens was die Lage der Figuren betrifft. Es lässt dies auf eine entsprechende Aehnlichkeit oder Verschiedenheit der Struktur und der Molekularformen dieser Körper schliessen. Insofern können also die genannten Thatsachen als Belege für die erwähnte Ansicht Kekulé's aufgefasst werden und verdienen in diesem Sinne gewiss ebenso sehr das Interesse des Chemikers wie des Mineralogen.

---

229. Jacob Myers: Ueber das Reguliren der Gasflammen für Temperaturen höher als der Siedepunkt des Quecksilbers.

(Eingegangen am 22. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In letzterer Zeit sind von Jeannél***) und Martenson†) Temperatur-Regulatoren beschrieben worden, die es gestatten sollen, eine constante Temperatur höher als der Siedepunkt des Quecksilbers zu erzielen. Eine genaue Beschreibung dieser Instrumente möchte überflüssig sein, nur sei erwähnt, dass, wie leicht verständlich, als ausdehnende Substanz Luft benutzt wird.

Bei einer Reihe von Versuchen über den Dissociationsvorgang des Quecksilberoxyds, deren Resultat ich nächstens der Gesellschaft mittheilen werde, musste die Temperatur längere Zeit auf jeder beliebigen Höhe constant erhalten werden. Ich construirte mir deshalb eine Modification des Schlösing'schen Apparates, wo, statt des Quecksilberreservoirs, ein Luftreservoir aus vier, 15 Cent. langen und 2 Cent. im Lichten, weiten, neben einander gelegenen Glasröhren angesetzt war. In der obersten Wand eines eisernen, gut schliessenden Luftbades be-

*) S. meine Abhandlung, Poggendorff's Annalen CXIV., S. 459.
**) S. K. Haushofer, Asterismus etc. am Calcit, München 1865.
***) Polyt. Journ. 204, S. 460. Chem. Centralbl. 1872, S. 497.
†) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 11, S. 186. Chem. Centralbl. 1872, S. 513.

fand sich, an der Thürseite, ein Schlitz zur Einführung des Instruments in den Raum des Bades, und dieses wurde erhitzt mittelst Leuchtglas, das unter beliebigem Druck ausströmen konnte. Wenn nun das Bad zu einer gewissen hohen Temperatur, z. B. 250° C. erhitzt werden sollte, war die dazu erforderte Gasmenge zu gross, als dass der Apparat sie zu reguliren vermöchte, da die Distanz zwischen der Zufuhrröhre des Gases und dem Caoutchouc-Käppchen zu gross gemacht werden musste. Dieser Umstand rührte von dem grossen Wärmeverlust der nicht erhitzten Wände her, da, um das Luftbad zu der Siedetemperatur des Quecksilbers zu erhitzen, eine ungeheuere Gasmenge erfordert wurde. Der Güte des Herrn Professor Gunning danke ich es, dass ich diese Versuche habe vollführen können, denn, wie begreiflich, genügt der Druck der Stadtleitung nicht dazu; ich benutzte den eigenen Gashalter des Laboratoriums. Wenn das Gas unter einen bestimmten Druck ausströmte, konnte ich mittelst vier Bunsen'scher Brenner die Temperatur auf 350° C. bringen, und sie blieb in nicht zu enger Grenze constant. Mittelst fünf Brenner gelang es die Temperatur bis auf 362° C. zu steigern. Unter dem Luftbade konnte keine grosse Zahl von Brennern Platz finden.

Es wird nun wohl einleuchten, dass es unmöglich ist, das Instrument von Jeannél oder Martenson sowie das meine für Temperaturen höher als den Siedepunkt des Quecksilbers zu gebrauchen, namentlich das des Erstgenannten, wo die Ausströmungsöffnung ziemlich klein ist. Sollten die Instrumente in ein Metallbad gebracht werden können, so war vielleicht Regulirung möglich, jedoch bei allen drei Formen ist das ganz unbequem. Wenn ein Luftbad so dargestellt werden kann, dass dem Wärmeverlust der nicht erhitzten Wände Einhalt gethan wird, so könnte vielleicht der modificirte Schlösing'sche Apparat mit etwas grösseren Dimensionen für die regulirenden Theile, zur Erzielung constanter hoher Temperaturen benutzt werden. Bis so lange muss man sich der Hoffnung entsagen, diese Temperaturen nach Belieben zu reguliren. Allenfalls stützt sich die Angabe von Martenson und Jeannél nicht auf Erfahrung; allerwahrscheinlichst glaubten sie sich berechtigt, dies von ihrem Instrumente zu beanspruchen, weil Luft die ausdehnende Substanz ist.

Das von mir modificirte Instrument gestattet, in ein Luft- oder Oelbad gebracht, genaue Regelung der Temperatur, da die Schwankung nur $\frac{1}{2}$° C. beträgt. Das erhitzte Luftvolumen ist grösser als in den beiden anderen, und es kann bei diesem der Verschluss nie so gut sein als bei jenen. Bei Versuchen, die eine constante Temperatur erheischen, welche nur äusserst wenig variirt, wird mit Vortheil der so modificirte Schlösing'sche Apparat angewendet werden.

Amsterdam, Oct. 1872.

230. C. Graebe: Ueber einen neuen dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff.

(Eingegangen am 1. November.)

Bei dem Behandeln des Rohanthracens mit Lösungsmitteln wie Benzol oder Schwefelkohlenstoff geht in das Filtrat ein Gemenge fester Kohlenwasserstoffe über, von denen mit Sicherheit nur das Acenaphten isolirt und in Bezug auf seine Formel erforscht ist. Vielfache Versuche habe ich angestellt, die in Bezug auf Siedepunkt zwischen Acenaphten und Anthracen stehenden Körper zu isoliren; aber es war mir nicht möglich sie so zu erhalten, dass die den Charakter reiner Verbindungen besassen.

Herrn Dr. Glaser ist es nun bei der Verarbeitung des Anthracens im Grossen geglückt, einen dieser Begleiter zu gewinnen, und hatte derselbe die Freundlichkeit, wir den von ihm entdeckten Kohlenwasserstoff zur Untersuchung zu überlassen.

Durch einmalige Krystallisation aus Alkohol wurde derselbe so rein erhalten, dass er seinen Schmelzpunkt bei weiteren Reinigungsversuchen nicht ändert und einen constanten Siedepunkt besitzt. Die Analyse und die Dampfdichtebestimmung führten zur Formel $C_{14}H_{10}$, deren Richtigkeit durch die Untersuchung der Derivate ganz sicher festgestellt ist.

Es kommen demnach im Steinkohlentheer zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$ vor. Die neue Verbindung steht aber in keiner Beziehung zu dem Phoen von Fritzsche, welches meiner Ansicht nach, wahrscheinlich auf ein unreines Anthracen zurückzuführen ist.

In Bezug auf das Verhalten zeigt der neue Kohlenwasserstoff viele Aehnlichkeiten mit Anthracen aber auch wieder bemerkenswerthe Verschiedenheiten. Ich hoffe daher, dass ein eingehendes Studium desselben uns neue Gesichtspunkte zur Beurtheilung der kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffe liefern wird.

Im Folgenden theile ich kurz einige zum Abschluss gekommene Resultate mit, welche die besprochene Verbindung hinreichend als eine bisher nicht bekannte characterisiren werden.

Der neue Kohlenwasserstoff hat im äusseren Habitus grosse Aehnlichkeit mit Anthracen, krystallisirt in Tafeln und zeigt die blaue Fluorescenz-Erscheinung. Er schmilzt bei 105° und siedet bei 340° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). In kaltem Alkohol löst er sich wenig, reichlicher in heissem. In Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich. Er lässt sich weniger gut wie Anthracen sublimiren.

Die Dampfdichtebestimmung wurde im Schwefeldampf gleich 6.28 gefunden, während die Rechnung 6.16 verlangt. Mit Pikrinsäure verbindet er sich beim Auflösen beider Körper in heissem Alkohol oder Benzol und scheidet sich beim Erkalten in grossen langen röthlich

gelben Nadeln aus. Auch beim Zusammengiessen kalt gesättigter alkoholischer Lösungen derselben wird die Pikrinsäureverbindung gefällt. Die Farbe schwankt nach der Grösse der Krystalle etwas; sie ist bald mehr gelb, bald mehr röthlich, ohne dass die Zusammensetzung oder der Schmelzpunkt, welcher bei 144° liegt, ein anderer wäre. Die Analysen führen zur Formel $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Gegen Chromsäure verhält sich der neue Kohlenwasserstoff wie Anthracen, doch bedarf es einer viel energischeren Oxydation, um ihn in das Chinon $C_{14}H_8O_2$, zu verwandeln. In Eisessig gelöst und 6—8 Stunden mit 3 Theilen chromsauren Kaliums gekocht, war noch viel Kohlenwasserstoff unverändert. Vermischt man die heissen Lösungen von Kohlenwasserstoff und von Chromsäure, so ist die Einwirkung weniger energisch wie bei Anthracen; es gelingt aber auf diesem Weg die vollständige Umwandlung in das Chinon, wenn man einige Zeit die Lösung im Kochen hält. Auf Wasserzusatz fällt das Chinon als röthlichgelbe krystallinische Masse aus. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es in Form gelber Nadeln, deren Farbe viel dunkler ist als die des Anthrachinons und einen Stich in's röthliche hat. Es schmilzt bei 205° und sublimirt in Nadeln, aber ziemlich schwierig. In Alkohol löst es sich schwer, leicht in Benzol, besonders bei erhöhter Temperatur.

Mit conc. Salpetersäure bildet es eine Lösung von dunkelrother Farbe und wird selbst bei anhaltendem Kochen nicht nitrirt. Ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt es aber in ein Binitrochinon $C_{14}H_6(O_2)(NO_2)_2$, jedoch schwieriger wie es bei Anthrachinon der Fall ist.

Gegen conc. Schwefelsäure verhält es sich nicht so beständig wie Anthrachinon, indem es unter den Umständen, unter denen dieses Sulfosäuren bildet, wesentlich verkohlt.

Durch Zinkstaub und Natronlauge wird das Chinon reducirt. Während hierbei das Anthrachinon sofort mit schön rother Farbe in Lösung geht, tritt bei dem neuen Chinon zuerst eine grüne Farbe auf, die bei weiterer Reduction sich in eine schmutzig rothe verwandelt. Auch bei der Oxydation an der Luft beobachtet man diese Farbenwandlung; nur in umgekehrter Reihenfolge. Es scheidet sich schliesslich das Chinon wieder aus.

In Bezug auf Chinonbildung zeigt sich also grosse Analogie zwischen Anthracen und dem neuen Kohlenwasserstoff. Abweichend verhält sich dieser dagegen in Bezug auf die Einwirkung von Salpetersäure und von Schwefelsäure. In Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht löst er sich unter Erwämen auf und wird, ohne dass Erhitzen von aussen nöthig ist, in die gelbe krystallinische Nitroverbindung $C_{14}H_9NO_2$, übergeführt.

Schwefelsäure verwandelt den neuen Kohlenwasserstoff bei 100°

ohne eine Spur von Verkohlung in die Monosulfosäure, deren Barytsalz analysirt und der Formel $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba$, entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde.

Königsberg, 31. Oktober 1872.

---

231. C. Bischoff: Zur Kenntniss der Chlorderivate des Acetons.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CXVII; vorgetragen vom Verfasser.)

Die Einwirkung von Chlor auf Aceton ist schon zu verschiedenen Malen Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Von Matteuci, Liebig*) und Kane**) rühren die ersten darauf bezüglichen Angaben her. Liebig erklärte das direkte Chlorirungsprodukt, im Anschluss an Kane's Beobachtungen, für Bichloraceton. Städeler***) und Fittig****) haben später die bekannten Resultate theils bestätigt, theils erweitert. Städeler giebt an, dass 5 Chlorderivate des Acetons bekannt sein, von denen das erste, Bichloraceton, durch direkte Einwirkung von Chlor, theils durch Einleitung, theils in einer Mischung von Aceton, Salzsäure und Kaliumchlorat erzeugt werde. Trichloraceton soll das von Bouis†) 1847 durch Behandlung von acetonhaltigem Holzgeist mit Chlor erhaltene Oel sein, das sich an feuchter Luft nach demselben Beobachter in das Hydrat des Quadrichloracetons umwandeln soll. Pentachloraceton ist als Zersetzungsprodukt vieler organischer Körper von Städeler††) durch Salzsäure und Kaliumchlorat erhalten worden. Hexachloraceton endlich soll durch Behandeln von Citronensäure mit Chlor entstehen. — Riche†††) stellte bald darauf durch Einwirkung eines galvanischen Stroms aus Mischungen von Salzsäure und Aceton ein Oel von der Formel des Monochloracetons dar, bei 117° siedend, das die Reihe der gechlorten Acetone zu vervollständigen schien. Borsche und Fittig††††) jedoch bestritten die Existenz eines Monochloracetons, da sie bei sorgfältigster Kühlung stets direkt Bichloraceton erhalten hatten, bei 120° siedend, und da eine Siedepunktdifferenz von 3° zu gering erschien, um einen Unterschied von 1 Chloratom annehmen zu können, erklärten sie das Produkt von Riche als wahrscheinlich identisch mit dem isomeren

---

*) Ann. Pharm. 1, 228.
**) J. pr. Chem. 15, 152.
***) Ann. Chem. Ph. 111, 801.
****) Ann. Chem. Ph. 110, 40.
†) Ann. Pharm. 64, 816.
††) Ann. Chem. Ph. 111, 820.
†††) Compt. rend. 49, 176.
††††) Ann. Chem. Pharm. 188, 111.

Epichlorhydrin. Linnemann*) wies darauf die Nichtidentität des Monochloracetons von Riche mit dem Epichlorhydrin durch Reduction zu Aceton mittelst nascirenden Wasserstoffs und durch Spaltung mit feuchtem Silberoxyd in Glycolsäure, Essigsäure und Ameisensäure nach.

In der Absicht aus dem Bichloraceton im Sinne der folgenden Untersuchungen cyanhaltige Abkömmlinge darzustellen und von diesen aus zur Synthese verschiedener, alsdann durch die Theorie gegebener Säuren zu gelangen, liess ich den Angaben von Borsche und Fittig genau folgend Chlorgas auf Aceton einwirken. Das Aceton, durch oft wiederholtes Fractioniren aus käuflichem gewonnen, siedete bei 58° bis 61°. Das Austreiben der beim Einleiten sich bildenden und absorbirten Salzsäure geschah nach Borsche und Fittig am umgekehrten Kühler. Dabei schwärzte sich häufig die Flüssigkeit in Folge von theilweiser Zersetzung. Bei der fractionirten Destillation gingen nach dem Abdestilliren geringer Mengen unangegriffenen Acetons bei 110° die ersten Tropfen eines chlorhaltigen, in Wasser fast unlöslichen Produktes über, zwischen 115—125° folgte ein beträchtlicher Theil, dann stieg die Temperatur bedeutend und konnte bis 170° und höher gesteigert werden, wobei die letzten Produkte unter Salzsäureabspaltung übergingen. Eine Fractionirung der letzteren unterblieb vorläufig. Das zwischen 110—125° übergehende Produkt ergab 39 pCt. Chlor das dann bis 120° übergehende 43 pCt. Monochloraceton verlangt 38,4 pCt. Cl, Dichloraceton 58,6 pCt. Es hatte sich also hier wahrscheinlich Monochloraceton gebildet, als welches denn die weitere Untersuchung das erhaltene Produkt bestätigte. Dass die Beobachtung der Monochloracetonbildung durch directes Einleiten von Chlor in der That nicht vereinzelt dasteht, dafür spricht die Angabe von Kriwaksin**) dem es ebenfalls nicht gelang das Bichloraceton von Borsche und Fittig zu erhalten. Sein bei 120—125° übergehendes Produkt war Monochloraceton, höher siedende Fractionen zeigten geringeren Cl-gehalt und grösseren C-gehalt als Bichloraceton und mussten daher für Condensationsprodukte gehalten werden, wie ich sie in der That auch aufgefunden habe. Die Condensation ist bei der starken Absorption der Salzsäure leicht zu erklären. Das Monochloraceton, welches ich erhalten habe, siedet bei 118—121°. In jüngster Zeit hat Henry***) auf anderem Wege Monochloraceton erhalten, indem er die erwartete Constitution des zweifach chlorwasserstoffsauren Glycids $CH_2Cl - CCl = CH_2$ durch die Reaction von Oppenheim bestätigte, nach welcher sich aus Monochlorpropylen mittelst starker Schwefelsäure Aceton bildet, und bei dieser Gelegenheit, wie zu er-

*) Ann. Chem. Ph. 134, 170.
**) Diese Berichte IV. 563.
***) Diese Berichte V, 190.

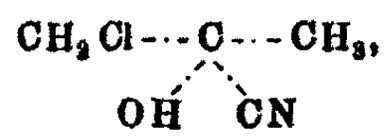
warten war, $CH_2Cl - CO - CH_3$ Monochloraceton darstellte, das bei 118—120° siedete und in seinen Eigenschaften mit dem von Riche, Linnemann und mir erhaltenen Produkt übereinstimmt. Ein Bichloraceton ist ferner in letzter Zeit durch Oxydation des Dichlorhydrins $CH_2Cl - CH,OH - CH_2Cl$ mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten worden, und zwar immer mit stechendem Geruch auftretend; es konnte aber bisher noch nicht aus dem Gemisch isolirt werden. Darauf bezügliche Angaben rühren von Markownikoff*), Watt**) und Claus***) her. Das hierbei entstehende Dichloraceton lässt die Formel $CH_2Cl - CO - CH_2Cl$ erwarten, symmetrisch, wie die des Dichlorhydrins. Ein Ausgleich der Schwierigkeit in den verschiedenen Beobachtungen, nach welchen sich bei den einen Dichloraceton bei direktem Einleiten ursprünglich bildet, bei den andern Monochloraceton, die noch dazu beide in den Siedepunkten fast nicht von einander abweichen, lässt sich nun vielleicht darin finden, dass zwei isomere Dichloracetone denkbar sind, $CHCl_2 - CO - CH_3$ und $CH_2Cl - CO - CH_2Cl$, dass unter Umständen, die bis jetzt unbekannt sind, das letztere sich ursprünglich bilden kann, ohne vorherige Bildung eine Monochloracetons unter gleichmässigem Angriff der symmetrisch liegenden Methylgruppen des Acetons. Dieses Dichloraceton müsste dann dem Siedepunkt nach mit dem Monochloraceton fast übereinstimmen, während Dichloraceton $CHCl_2 - CO - CH_3$, dem die Bildung des Monochloracetons vorangehen würde, grösseren Siedepunktsdifferenzen entsprechen möchte. Die Haltbarkeit oder Unhaltbarkeit einer derartigen Ausgleichung sollen weitere Versuche darthun. Eine Schwierigkeit für diese Annahme ist freilich wieder die Angabe von Borsche und Fittig, dass ihr Dichloraceton bei 120° siedend angenehm ätherischen Geruch zeige, nicht den charakteristisch stechenden, der allseitig bei der Oxydation des Dichlorhydrins beobachtet wurde und der dem Monochloraceton wie höheren Chlorderivaten des Acetons eigen ist. Dass ich in der That Monochloraceton in reinster Weise in den Händen gehabt, dafür sprechen die aus ihm erhaltenen Derivate und namentlich die Monochloracetonsäure.

Monochloraceton-Cyanwasserstoff.

Digerirt man eine Mischung von Monochloraceton und starker Blausäure unter Zusatz von Alkohol, der erst die vollständige Löslichkeit des Monochloracetons herbeiführt, längere Zeit etwa 24 Stunden, am umgekehrten Liebig'schen Kühler und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad ab, so haben sich Monochloraceton und Cyan-

*) Diese Berichte IV, S. 562.
**) Diese Berichte V, 257.
***) Diese Berichte V, 354.

wasserstoff zu einer Verbindung vereinigt. Das Monochloraceton geht nicht mehr mit den Wasserdämpfen fort, wie dies in reinem Zustand der Fall ist, sondern bleibt mit der Blausäure verbunden als ein leichtgefärbtes, dünnflüssiges, in Wasser lösliches Oel in der Schale zurück, an Blausäure und Monochloraceton seinem Geruch nach etwas erinnernd. Mit Natronhydrat versetzt gab es vorübergehend eine prachtvoll rosarothe Färbung und liess dann auf üblichem Wege die Blausäurereaction in bestimmter Weise erkennen. Da sich das Cyanid beim Destilliren in seine Componenten spaltete, wie sein Analogon, die Cyanwasserstoff-Aldehydverbindung von Simpson und Gautier, konnte es nicht völlig gereinigt werden. Die Leichtigkeit aber, mit der es gelang, das Oel in die entsprechende Monochloracetonsäure überzuführen, bewies seine Constitution



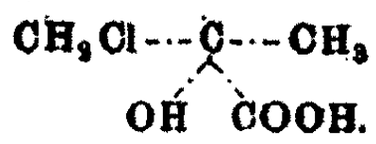
so dass also die mittlere Carbonyl-Gruppe als Angriffspunkt der Blausäure gedient hatte.

Monochloracetonsäure.

Wird das Cyanid mit starker wässriger Salzsäure digerirt, wobei die Löslichkeit desselben im Wasser den Zusatz von Alkohol überflüssig macht, und wird die Digestion bis zur völligen Zersetzung der Blausäure fortgesetzt, was man durch Probereactionen leicht erkennt, so hinterlässt die Mischung beim Abdampfen ein Gemenge von Salmiak und einer in Alkohol und Aether löslichen krystallisirenden Säure, die sich durch Ausziehen mit Aether von ersterem trennen lässt. Die Säure theilt mit der Milchsäure und der Acetonsäure die Eigenschaft der theilweisen Verflüchtigung mit Wasserdämpfen. Ich habe daher auch hier den Rand der Schale zuweilen mit feinen Krystallen bedeckt gefunden, die sich aus den Wasserdämpfen niedergeschlagen hatten. Die durch Thierkohle entfärbte ätherische Lösung liess ein im Vacuum zum Krystallbrei gestehendes Oel zurück; die Krystalle sind Prismen, oft verwachsen und blätterartig geschichtet. Die Säure zeigt rein sauren Geschmack, keinen specifischen Geruch. Die im luftleeren Raum getrocknete Substanz gab folgende Werthe:

	Theorie.		Gefunden.	
C_4 =	48	34,66	34,89	—
H_7 =	7	5,05	5,17	—
Cl =	35,5	25,63	26,1	25,93
O_3 =	48	34,66		
	138,5	100,00		

Die Säure ist also die Monochloracetonsäure; ihre Constitution



Einige ihrer Derivate sind die folgenden Verbindungen:

Natronsalz. Durch Sättigung in der Kälte erhalten, da eine Erwärmung mit Alkalien die Säure zersetzt, stellt es eine zerfliessliche Krystallmasse dar, die unter der Luftpumpe eintrocknet.

Ammonsalz. Durch Neutralisation von alkoholischem Ammoniak erhalten, liefert es beim Abdampfen im Vacuum prismatische Krystalle ohne besonders deutliche Structur.

Bleisalz. Durch Auflösen von frischgefälltem Bleicarbonat in der wässrigen Säure erhalten, trocknete es im Vacuum zu einer glasartigen in Alkohol und Wasser löslichen Masse ein.

Aethyläther. Nach üblicher Methode durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung erhalten, liess er sich in Folge seiner leichten Zersetzbarkeit in Wasser durch letzteres nicht ausfällen. Die salzsäurehaltige Lösung wurde daher bis zur Verjagung des Alkohols und der Salzsäure auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit möglichst wenig Wasser gewaschen, wobei dann der Aether von schwachem, aber angenehmem Geruch als ein Oel zurückblieb. Die Cl Bestimmung fiel etwas zu hoch aus, leicht erklärbar aus der ungünstigen Reinigungsmethode. Eine Destillation spaltete den Aether.

In die Monochloracetonsäure lässt sich nach weiteren darüber angestellten Versuchen an Stelle des Cl durch Cyankalium Cyan einführen und somit ist die Synthese einer Säure wahrscheinlich gemacht, welche der Oxypyroweinsäure isomer wäre. Von der Möglichkeit der Bildung dieser Säure habe ich mich bereits überzeugen können; da ich dieselbe bis jetzt aber nicht in reinem Zustand erhalten habe, enthalte ich mich weiterer Mittheilungen darüber. In gleicher Weise war es von vornherein meine Absicht, die höher gechlorten Acetonabkömmlinge auf ihre Constitution, auf die Lagerung des Chlors in ihnen, und auf die Einführbarkeit des Cyans zu untersuchen. um dabei zur Synthese neuer Säuren gelangen zu können. Da ich jedoch vorläufig für längere Zeit gehindert sein werde, meine Untersuchungen über diesen Gegenstand fortzusetzen, so habe ich mich genöthigt gesehen, diese anfänglichen Beobachtungen zu veröffentlichen, und die Richtung, in welcher ich dieselben zu verfolgen gedenke, anzudeuten, um mir die weitere Ausarbeitung derselben vorzubehalten.

232. C. Liebermann: Monooxyanthrachinon und Anthraflavinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In diesen Berichten (IV S. 108) habe ich ein Nebenprodukt der Alizarinfabrikation beschrieben, welchem ich den Namen Monooxyanthrachinon und demgemäss die Formel $C_{14}H_7\left\{\begin{matrix}O_2\\OH\end{matrix}\right.$ beigelegt habe. Später habe ich gemeinschaftlich mit Gräbe (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 160, 141) die Analysen dieser Substanz, sowie ihres Barytsalzes angegeben und gezeigt, dass es auch direct beim Schmelzen von Monobromanthrachinon oder von Anthrachinonmonosulfosäure mit Kali erhalten werden könne. Kurz nach meiner ersten Mittheilung hatte nun Schunk gleichfalls ein dem unsrigen in den charakteristischsten Reaktionen sehr ähnliches Nebenprodukt des künstlichen Alizarins unter dem Namen Anthraflavinsäure beschrieben, dem er die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ gab. Perkin endlich hatte, um diese Widersprüche zu heben, Anthraflavinsäure von Neuem untersucht und war für dieselbe zur Zusammensetzung $C_{14}H_8O_4$ gelangt, weshalb er sie für ein isomeres Alizarin ansah.

Leider fehlte mir lange das Material, um zu entscheiden, welchem Umstand die grosse Differenz in den Analysen zuzuschreiben sei, und ob bei der geringen Menge Substanz, welche Gräbe und mir zur ersten Untersuchung zu Gebote stand, sich ein allerdings kaum annehmbarer Irrthum eingeschlichen habe; als ich durch einen Brief des Hrn. J. Gessert in Elberfeld benachrichtigt wurde, dass Herr Auerbach in Zürich, Affiliirter seines Geschäfts, bei der Untersuchung der Anthraflavinsäure zur Formel $C_{14}H_8O_4$ gelangt sei; mit grosser Liebenswürdigkeit hatte Hr. Gessert dieser Anzeige eine namhafte Menge Anthraflavinsäure zum Vergleich beigefügt.

Da Auerbach's Untersuchung seitdem im *Moniteur scientifique* veröffentlicht worden ist, so glaube ich auch die Resultate meiner erneuten Analysen jetzt anführen zu dürfen.

Von vorn herein hatte ich erwartet, einer vom Monooxyanthrachinon verschiedenen Substanz zu begegnen. Die vorliegende erwies sich aber als in allen Stücken der ersteren ähnlich und zeigte sogar schon einen bedeutenden Grad von Reinheit. Eine kleine Menge direkt sublimirt, ergab bei der Analyse die Zahlen sub 1. der untenstehenden Tabelle, in welcher sich auch die früher von Gräbe und mir gefundenen, sowie vergleichsweise die für Monooxyanthrachinon und für ein isomeres Alizarin berechneten befinden.

Obwohl das Sublimat ziemlich rein die gelben Blättchen des Monooxyanthrachinons zeigte, lässt sich doch gegen die Analyse der Einwurf erheben, dass die Substanz ihrer Darstellung nach noch Ali-

zarin (und Purpurin) oder Anthrachinon enthalten konnte, welches letztere den Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt erhöhen würde.

In der That konnten in der analysirten Substanz geringe Mengen Alizarin (resp. Purpurin) nachgewiesen werden; da das Sublimat sich völlig klar in Natronlauge löste, war aber kein Anthrachinon vorhanden.

Um jedenfalls beide Substanzen zu entfernen wurde das Oxyanthrachinon kalt in Barytwasser gelöst und aus dem Filtrat mit Säure gefällt. Die Analyse der hiernach sublimirten Substanz lieferte die nämlichen Zahlen (Analyse 2) wie vorher.

Da ein Hydrat des Oxyanthrachinons $C_{14}H_8O_3 + H_2O$ ungefähr die Zahlen des Alizarins (etwas H mehr) geben würde, so lag, da weder Auerbach noch Perkin ihre Substanz sublimirt hatten, die Möglichkeit vor, dass deren Substanz Krystallwasser enthalten habe, obwohl Perkin anführt, dass seine Substanz wasserfrei gewesen sei. Wie oben gereinigtes, aber nicht sublimirtes, Oxyanthrachinon wurde daher aus Alkohol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet analysirt (Analyse 3).

Endlich wurde dasselbe Oxyanthrachinon von Neuem in Barytwasser gelöst, mit Säure gefällt und nach völligem Auswaschen mit Wasser bei 110° getrocknet (Analyse 4).

	Gefunden.				Gr. u. L.		Berechnet.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Oxyanthrachinon.	Alizarin.
C	74,3	74,5	74,3	74,5	74,5	74,6	75,0	70,0
H	3,8	3,8	3,9	3,6	3,6	3,8	3,6	3,3.

Alle Analysen stimmen genügend mit der Formel des Oxyanthrachinons, wenn man bedenkt, dass das Trocknen absichtlich nicht bis zu hinreichend hoher Temperatur stattfand.

Das Oxyanthrachinon zeigte die früher (Annalen l. c.) angegebenen Eigenschaften. Aus Alkohol wird es beim Verdunsten in Nadeln, beim Ausfallen aus concentrirten heissen Lösungen in gelben Plättchen erhalten. Aus kochendem Eisessig krystallisirt es in langen Nadeln.

Das Barytsalz des Oxyanthrachinons lässt sich durch Abdampfen nicht gewinnen. Versucht man aus der Lösung in Barytwasser den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure fortzunehmen, so wird die rothgelbe Lösung völlig entfärbt, indem das Salz in kohlensauren Baryt und freies Oxyanthrachinon zerlegt wird. Der gelbe Niederschlag, welcher beide Substanzen enthält, giebt aber, mit Wasser gekocht, wieder eine rothe Lösung von Oxyanthrachinonbaryum, da die Anthraflavinsäure in der Wärme wieder die Kohlensäure des $BaCO^3$ austreibt. In derselben Weise zersetzt sie auch Marmor.

Beim Abkühlen einer kochenden concentrirten Lösung von Oxy-

anthrachinon in Barythydrat scheidet sich ein halbkrystallinisches rothes Barytsalz ab. Dasselbe wurde möglichst schnell ausgewaschen, da auch schon die Kohlensäure der Luft eine geringe Zersetzung veranlasst. Bei 130° getrocknet, gab es 22 pCt. Ba.

Wegen der Unlöslichkeit des Oxyanthrachinons in Wasser kann man hier leicht eine Atomgewichtsbestimmung ausführen. Das in Wasser gelöste Ba-Salz wurde mit Salzsäure versetzt, 24 Stunden stehen gelassen und auf ein gewogenes Filter abfiltrirt, bei 115° getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde der Baryt bestimmt.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden.		Die Formel	
		Gr. u. L.	$(C_{14}H_7O_3)_2Ba$	$C_{14}H_6O_4Ba$
	1.	2.	erfordert.	
Oxyanthrachinon	76,4	—	76,9	63,6 Alizarin
Ba	22,0	23,4	23,4	36,4.

In concentrirtem kalten Barytwasser löst sich Oxyanthrachinon völlig klar auf, nach einigen Minuten scheidet es sich aber fast vollständig als rothes Barytsalz ab. Diese Verbindung ist wahrscheinlich ein basisches Salz des Monooxyanthrachinons. Beim Versuch es auszuwaschen, löst es sich in grosser Menge, die Waschwasser reagiren dauernd stark alkalisch. Das nach langem Auswaschen zur Trockene gebrachte und bei 130° getrocknete Salz hatte aber wieder nahezu die Zusammensetzung des vorigen, (etwas weniger Ba, woraus ersichtlich, dass sich auch das obige Salz, wenn auch viel langsamer unter Abscheidung des Oxyanthrachinons zersetzt.)

Das Oxacetylanthrachinon wurde durch Erhitzen des Oxyanthrachinons mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhalten. Es bildet, aus Alkohol krystallisirt, kleine verfilzte, fast farblose Nadeln. Die Substanz war auch unter dem Mikroskop ganz gleichmässig. Sie schmilzt bei 158°.

Bei der Analyse ergab sie:

	Gefunden.	Berechnet. $C_{14}H_7\left\{\begin{matrix}O_2\\O.CO.CH_3\end{matrix}\right.$ Oxacetylanthrachinon.
C	71,7	72,1
H	4,0	3,8

während sich für Diacetylalizarin 66,7, für Monoacetylalizarin 68,6 pCt. C berechnen.

Hr. Schrödter hat auf meine Veranlassung in derselben Weise Diacetylalizarin dargestellt. Es wird aus Alkohol als gelbes amorphes Pulver erhalten. Bei der Analyse ergab es

	Gefunden.	Berechnet. $C_{14}H_6 \begin{cases} O_2 \\ (O.C_2H_3O)_2 \end{cases}$
C	65,3	66,7
H	4,1	3,7

Mit alkoholischem Kali bleibt Oxacetylanthrachinon in der Kälte farblos. Beim Erwärmen damit kann man die Abspaltung der Acetylgruppe sehr genau verfolgen, indem die Lösung sehr bald in wachsender Intensität die rothgelbe Farbe des Oxyanthrachinonkaliums annimmt. Zuletzt wird durch Säure reines Oxyanthrachinon gefällt.

Eine gewogene Menge Oxacetylanthrachinon wurde mit Natronlauge zersetzt und das entstandene Oxyanthrachinon mit Salzsäure gefällt.

	Gefunden.	Berechnet.
Oxyanthrachinon	83,3 pCt.	84,2 pCt.

Ich habe schliesslich festgestellt, dass nicht etwa in dem zu den Analysen benutzten Material enthaltenes Anthrahydrochinon meine Zahlen für den Kohlenstoff so bedeutend erhöht habe. Die Entstehung dieser Substanz ist durch Einwirkung von Wasserstoff auf, den Anthrachinonsulfosäuren in der Kalischmelze beigemischtes, Anthrachinon immerhin denkbar, doch muss ihre grosse Empfindlichkeit gegen den Sauerstoff sie an der Luft bald in Anthrachinon verwandeln. Wenn man Anthrachinon mit Barythydrat und Zinkstaub kocht, so erhält man eine dem Oxyanthrachinonbaryum ganz ähnliche gelbrothe Lösung von Anthrachinhydron. Schüttelt man diese nur einige Augenblicke mit Luft, so wird sie vollständig unter Ausscheidung von gelbem Anthrachinon entfärbt. Derselbe Versuch, mit überschüssigen Baryt enthaltenden Anthrachinonbaryum angestellt, ergab nur eine geringe Abscheidung von kohlensaurem Baryt, der sich klar in Salzsäure löste. Eisenchlorid, das bei Gegenwart von Anthrahydrochinon reducirt werden müsste, wurde selbst von dem rohen Oxyanthrachinon nicht verändert.

Somit bestätigt diese Untersuchung durchweg die früher von Gräbe und mir erhaltenen Resultate; es ist mir aber nicht gelungen, den Grund der abweichenden Zahlen, zu denen Schunk, Perkin und Auerbach gelangten, aufzufinden. Ich muss nach dem eingangs Erwähnten annehmen, dass ich dieselbe Substanz wie Auerbach unter Händen hatte. Was Schunk's und Perkin's Anthraflavinsäure anbetrifft, so besitzt sie in den äusseren Eigenschaften der Säure, der Färbung und Nichtfällbarkeit der Salze, dem Entstehen aus Anthracen und dem Uebergang in Alizarin so viel Aehnlichkeit mit Monooxyanthrachinon, dass sich ohne die entgegenstehenden Analysen an einer Identität beider nicht zweifeln liesse. Ich habe meine

erneuten Versuche hier wesentlich in der Hoffnung mitgetheilt, dass auch die genannten Herren sich veranlasst finden werden, durch Wiederholung oder Ausdehnung der ihrigen den streitigen Punkt zur Erledigung zu bringen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

---

233. H. Salkowski: Ueber die Zersetzung der nitrirten Anisole durch Ammoniak und die Constitution des Triamidobenzols.

(Eingegangen am 4. November.)

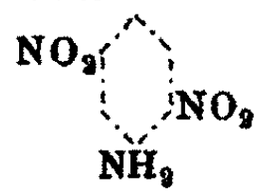
In einer der Gesellschaft vor etwa einem Jahre gemachten Mittheilung (Berichte IV, 873) habe ich gezeigt, dass eine Reihe zweifach nitrirter, die Gruppen OCH_3 oder OC_2H_5 im Benzol-Kern enthaltender Säuren bei Einwirkung von Ammoniak durch Ersetzung jener Gruppen durch NH_2 in entsprechende Amidoderivate übergeht, und habe später (Berichte V, 722) dieselbe Reaktion für die Mononitroanissäure nachgewiesen. Um die Kenntniss dieser Zersetzung und des dabei thätigen Einflusses der Nitrogruppen einerseits und der Carboxylgruppe andrerseits zu vervollständigen, habe ich meine Versuche auch auf Anissäure und auf die nitrirten Anisole ausgedehnt. Das Verhalten des Trinitroanisols sowie des demselben homologen Pikrinsäure-Aethers gegen Ammoniak ist a. a. O. bereits beschrieben: Beide werden leicht zersetzt unter Bildung von Trinitroanilin. In den folgenden Zeilen berichte ich über das Verhalten des Dinitroanisols.

Das zu den Versuchen benutzte Dinitroanisol war bei der Darstellung von Chrysanissäure, d. h. beim Kochen von Nitroanissäure mit starker Salpetersäure als Nebenprodukt erhalten worden. Es schmolz bei 86—87°, ebenso auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol. Durch einen besondern Versuch habe ich mich überzeugt, dass dasselbe Dinitroanisol aus reiner Dinitroanissäure beim Kochen mit Salpetersäure unter einfacher Abspaltung von Kohlensäure entsteht; das so erhaltene Dinitroanisol schmolz ebenfalls bei 86—87° und gab mit Ammoniak dasselbe Produkt wie das erstere. Es ist dies für die weiter unten zu ziehenden Schlüsse von Wichtigkeit.

Von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak wird das Dinitroanisol weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen angegriffen. Dagegen wird es durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren mit Leichtigkeit in Dinitroanilin übergeführt. Ich habe gewöhnlich 3—4 Stunden auf 110—120° erhitzt unter Anwendung von käuflicher Ammoniakflüssigkeit (spec. Gew. 0,93), zweifle jedoch nicht daran, dass die Reaktion schon bei 100° stattfindet.

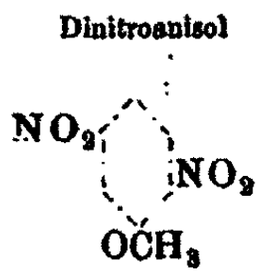
Das so entstehende Dinitroanilin kommt in seinem Aeussern, in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel, sowie im Schmelzpunkt (175°), welcher sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig nicht ändert, mit dem einzigen bisher bekannten*) Dinitroanilin überein. Es geht wie dieses, durch Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung in das einzige bisher bekannte Dinitrobenzol vom Schmelzpunkt 87° über**). Mit der Untersuchung des durch Zinn und Salzsäure entstehenden Reduktionsproduktes bin ich noch beschäftigt.

Aus diesen Thatsachen lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen. Sieht man die Para- (1,4) Stellung des Dinitrobenzols als bewiesen an, so folgt aus der Ueberführung des Dinitroanilins in Dinitrobenzol zunächst die Para-Stellung der Nitrogruppen in ersterem und da es nur ein Dinitroanilin mit Para-Stellung der Nitrogruppen geben kann, auch die einzig mögliche Formel

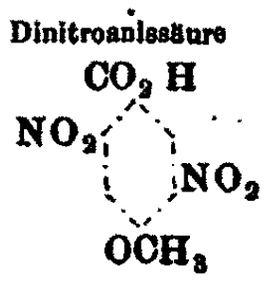


für das bisher bekannte Dinitroanilin. Derselbe Schluss gilt nun auch für das Dinitroanisol, die Dinitroanissäure und die aus letzterer sich herleitenden Substanzen: Dinitroamidobenzoësäure (Chrysanissäure), Dinitroparaoxybenzoësäure, Triamidobenzoësäure und Triamidobenzol. Da nun den beiden Seitenketten der Anissäure unzweifelhaft ebenfalls die Para-Stellung zukommt, so haben wir für die genannten Körper folgende einzig mögliche Formeln:

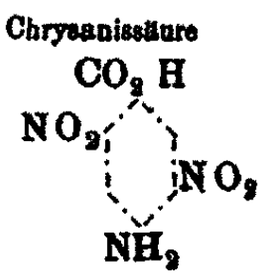
Dinitroanisol



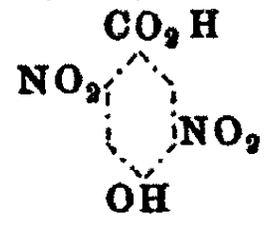
Dinitroanissäure



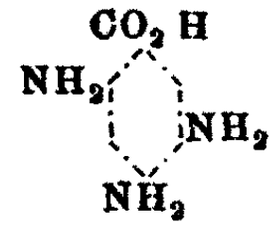
Chrysanissäure



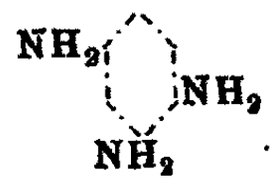
Dinitroparaoxybenzoësäure



Triamidobenzoësäure



Triamidobenzol



Dem Triamidobenzol kommt also die Stellung 1, 2, 4 zu.

---

*) Vgl. Rudnew, diese Berichte IV, 409.

**) Meine Beobachtungen weichen nur insofern von denen Rudnew's ab, als eine alkoholische Lösung von salpetriger Säure schon bei Zimmertemperatur das (in Alkohol schwerlösliche) Dinitroanilin im Verlaufe einiger Stunden in reichlicher Menge unter Stickgas-Entwicklung und Bildung von Dinitrobenzol auflöst.

Ich erwähne bei dieser Gelegenheit, dass dasselbe Dinitroanisol durch Behandlung mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure leicht und vollständig in Trinitroanisol übergeführt werden kann. Dieses Trinitroanisol ist identisch mit dem einzigen bekannten, welches bekanntlich als Pikrinsäure-Methyläther aufzufassen ist, weil es durch Kalihydrat in Pikrinsäure und durch Ammoniak in das auch aus Pikrylchlorid darstellbare Pikramid übergeführt wird. Wo nun auch die dritte Nitrogruppe in das Dinitroanisol eintreten mag, immer stehen die 3 Nitrogruppen zu einander in der Stellung 1, 2, 4, welche ihnen sonach auch in der Pikrinsäure zukommt.

Es war ursprünglich meine Absicht, die obigen Resultate erst nach der Beendigung der Versuche über die Zersetzung der isomeren Mononitroanisole durch Ammoniak, mit welchen ich noch beschäftigt bin, mitzutheilen. Wenn ich es trotzdem schon jetzt thue, so bin ich dazu nicht allein durch die Absicht veranlasst, mir jene Versuche vorzubehalten und meine Ansicht über ihren wahrscheinlichen Erfolg darzulegen, sondern wesentlich auch durch eine in dem letzten Heft dieser Berichte enthaltene Abhandlung von Th. Zincke und Fr. Siutenis „über Dinitrobrombenzol und Phenylendiamin". Die Verfasser bezweifeln in derselben die Sicherheit der von V. Meyer und Wurster und der von mir benutzten Grundlagen zur Ortsbestimmung im Griess'schen Phenylendiamin und geben der Annahme der 1, 3 Stellung für letzteres den Vorzug. Was meine Schlussfolgerung anbetrifft, so muss ich gestehen, dass ich die Para- (1, 4) Stellung der Nitranissäure (oder vielmehr Anissäure) für sicher erwiesen halte. Die auf die Versuche von Hübner und Petermann über die isomeren Bromnitrobenzoësäuren gestützte Schlussfolgerung von Ladenburg (diese Ber. II, 142) hinsichtlich der 1, 4 Stellung der Paraoxybenzoësaure (mit welcher die Anissäure im nächsten Zusammenhang steht) hat für mich — die Richtigkeit jener Versuche vorausgesetzt — eine so überzeugende Kraft, dass sie meiner Ansicht nach mit der Benzolformel von Kekulé steht und fällt. Es ist dieser Umstand für mich ein Hauptgrund gewesen, meine Versuche gerade in der Anissäure-Reihe fortzusetzen.

Was die zweite Grundlage meines Schlusses, die 1, 3 Stellung der gewöhnlichen (Ortho-, nach Fittig's Bezeichnungsweise Meta-) Nitrobenzoësäure betrifft, so halte ich sie nicht für gleich sicher erwiesen und habe dies auch an der betreffenden Stelle wenigstens indirekt ausgesprochen. Wenn ich trotzdem der geläufigen Ansicht gefolgt und so zur 1, 2 Stellung des Griess'schen Phenylendiamin's gelangt bin, so geschah es indem ich dem Druck der Thatsachen nachgab (ich erinnere nur an die Ueberführung der Sulfobenzoësäure und Orthobrombenzoësäure in Isophtalsäure von V. Meyer, und an die anhydridartigen Derivate der Salicylsäure-Reihe), während für die

entgegenstehende Ansicht meines Wissens eigentlich gar keine Thatsachen vorgebracht sind. Die Annahme der 1, 2 Stellung im β-Phenylendiamin von Hofmann stützt sich einzig und allein auf die Ueberführung in Chinon, ein Schluss, der nach allen meinen Erfahrungen unzulässig ist. Auch in der Abhandlung von Zincke und Walker „über ein neues Nitroanilin" (diese Ber. V, 115), sowie in der oben citirten von Zincke und Sintenis vermag ich ein Argument, welches zu Gunsten der von denselben angenommenen 1, 2 Stellung im Nitroanilin aus Acetanilid und in dem aus diesem abgeleiteten Phenylendiamin spricht, nicht aufzufinden. Ebenso wenig ist die von Zincke und Sintenis beabsichtigte Ueberführung des neuen Nitroanilin („Metanitroanilin" nach Zincke) in das Phenylendiamin von Griess geeignet, hiefür einen Beweis zu geben; sie scheint mir vielmehr, so lange man nicht die Möglichkeit von mehr als 3 isomeren Biderivaten des Benzols zugiebt, mit Nothwendigkeit daraus zu folgen, dass die andern beiden Nitroaniline eben die beiden andern Phenylendiamine geben. Meiner Ansicht nach hat also das Metanitroanilin von Zincke die Stellung 1, 2 und ich erwarte es aus dem, dem flüchtigen Nitrophenol entsprechenden, Nitranisol durch Einwirkung von Ammoniak zu erhalten.

Die weitere bei den obigen Schlussfolgerungen gemachte Annahme der 1, 4 Stellung im Paradinitrobenzol wird man nach der Ueberführung desselben in Resorcin und dem zwischen Resorcin und Terephtalsäure bestehenden genetischen Zusammenhang wohl auch kaum bezweifeln dürfen, so lange man die Terephtalsäure als ein Para-Derivat ansieht.

Der von Zinke und Walker nachgewiesene Widerspruch bezüglich des festen Dibrombenzols muss einstweilen noch als eine offene Frage betrachtet werden.

Königsberg, Universitäts-Laboratorium, den 3. November 1872.

---

234. G. A. Barbaglia und Aug. Kekule: Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Sulfonsäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 4. November.)

Die von Barbaglia bei seinen Untersuchungen über die Benzylsulfonsäure gemachten Erfahrungen riefen zunächst eine Angabe von Carius*) ins Gedächtniss zurück, nach welcher alle Sulfonsäuren von Phosphorsuperchlorid so zersetzt werden, wie es bei der Benzyl-

*) Ann. Chem. Pharm. 114. 145.

sulfonsäure beobachtet worden war. Sie erinnerten weiter an eine bisher nicht veröffentlichte Beobachtung, welche Kekulé gelegentlich seiner Untersuchung über die Phenolsulfonsäuren gemacht hatte. Es war damals schon beobachtet worden, dafs die Phenolparasulfonsäure bei Behandlung ihres Kalisalzes mit Phosphorsuperchlorid schweflige Säure entweichen läfst, und dafs bei Anwendung von viel Phosphorchlorid Bichlorbenzol gebildet wird. Die jetzt gemachten Beobachtungen sind folgende.

Wenn benzolsulfonsaures Kali mit gleichviel Phosphorsuperchlorid der Destillation unterworfen wird (also nahezu 1 Mol. Phosphorchlorid auf 1 Mol. des benzolsulfonsauren Salzes), so wird neben Phosphoroxychlorid fast nur Benzolsulfochlorid gebildet; es entsteht nur sehr wenig Thionylchlorid und wenig Monochlorbenzol. Vermehrt man die Menge des Phosphorsuperchlorids auf das Doppelte oder 2½-fache, so wird doch noch Benzolsulfochlorid in überwiegender Menge erzeugt, aber jetzt werden beträchtliche Quantitäten von Thionylchlorid und von Monochlorbenzol gebildet, die durch fractionirte Destillation leicht in nahezu reinem Zustand erhalten werden können. Schon aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass das Chlorid der Sulfonsäure von Phosphorsuperchlorid unter Bildung von Monochlorbenzol, Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid zerlegt wird. Erhitzt man Benzolsulfochlorid mit der berechneten Menge von Phosphorsuperchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre, so findet bei 160° noch keine bemerkbare Einwirkung statt, aber nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° bis 210° ist alles Phosphorsuperchlorid verschwunden, beim Oeffnen der Röhre zeigt sich kein Druck, und bei der Destillation wird nur Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid und Monochlorbenzol erhalten. Das Benzolsulfochlorid wird also von Phosphorsuperchlorid glatt auf nach der Gleichung zersetzt:

$$C_6H_5 . SO_2Cl + PCl_5 = C_6H_5Cl + SOCl_2 + POCl_3.$$

Die mit phenolparasulfonsaurem Kali angestellten Versuche sind noch nicht völlig beendigt, haben aber doch schon zu interessanten Resultaten geführt. Bei 5 Operationen wurden auf je 100 Gr. Phenolparasulfat zweimal je 90 Gr., einmal 200 Gr. und zweimal je 300 Gr. Phosphorsuperchlorid angewandt. Bei der Destillation entwich jedesmal, namentlich gegen Ende der Operation, viel schweflige Säure. Aus den flüchtigeren Theilen des Destillats konnte leicht Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid abgeschieden werden. Die nächstfolgenden Antheile gaben bei Zersetzung mit Wasser, neben den Umwandlungsprodukten dieser beiden noch vorhandenen Chloride, einen festen Körper, der nach dem Umkrystallisiren als Bichlorbenzol erkannt wurde. Wir erwähnen im Vorübergehen, dass dieses Bichlorbenzol mit dem gewöhnlichen Bichlorbenzol (Schmelzp. 53°—54°) identisch ist, und dass die von uns beobachtete Bildung

die Phenolparasulfonsäure direct mit den bi-substituirten Benzolen verknüpft. Aus den höher siedenden Antheilen des Destillats konnte durch wiederholte Rectification eine bei 264°—266° siedende, ölige Flüssigkeit gewonnen werden, die in verschlossenen Gefässen flüssig blieb, dagegen krystallinisch erstarrte, wenn sie in kleineren Mengen der Luft ausgesetzt wurde. Löst man dieses Oel in Wasser, und dampft die Lösung ein, so bleibt ein krystallinisch erstarrender Syrup. Die zwischen Papier ausgepressten Krystalle riechen phenolartig; sie schmelzen bei 80°—81° und sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässrige Lösung besitzt stark saure Reaction und erzeugt krystallisirbare Salze. Der ölartige Körper ist bis jetzt nicht analysirt worden; die daraus gewonnenen Krystalle und die aus der wässrigen Lösung bereiteten Salze enthalten keinen Schwefel, dagegen Chlor und Phosphorsäure. Obgleich die zur Analyse verwendete Substanz nicht völlig rein war, so lässt doch die Bestimmung aller Bestandtheile keinen Zweifel darüber, dass den Krystallen die Formel: $PO_4(C_6H_4Cl)H_2$ zukommt. Diese Formel wird überdies durch eine Baryumbestimmung des krystallisirten Barytsalzes bestätigt:

$$PO_4(C_6H_4Cl)Ba$$

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich, dass auch die Sulfogruppe der Phenolsulfonsäure durch Phosphorsuperchlorid unter Bildung von Thionylchlorid zerlegt wird, und dass Chlor an ihre Stelle tritt. Einigermassen auffallend ist die Bildung des sauren Phosphorsäureäthers des Monochlorphenol. Es ergiebt sich daraus, dass aus der Phenolsulfosäure:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_3H\\OH\end{matrix}\right.$$

zunächst das Sulfochlorid gebildet wird:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_2Cl\\OH\end{matrix}\right.$$

dass aber dann nicht etwa, wie man wohl hätte erwarten können, das Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird, wodurch Monochlorbenzolsulfochlorid entstanden wäre:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_2Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

sondern dass vielmehr in erster Linie die Sulfochlorid-Gruppe Zersetzung erleidet. So entsteht Monochlorphenol:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$$

von welchem ein Theil durch Phosphorsuperchlorid dann Bichlorbenzol erzeugt:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

während ein anderer von dem Phosphoroxychlorid angegriffen wird, und so den sauren Phosphorsäureäther des Monochlorphenols liefert:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ O.PO.(OH)_2. \end{array} \right.$$

Schwer zu deuten bleibt immer noch die Zersetzung der Sulfochloride durch Phosphorsuperchlorid. Wenn aus einer Sulfonsäure bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid ein Sulfochlorid entsteht, so wird dabei, wie bei allen ähnlichen Reactionen, der an Wasserstoff gebundene Sauerstoff gegen Chlor ausgetauscht, es löst sich Salzsäure los und es entsteht Phosphoroxychlorid, z. B.:

$$C_6H_5 - - S - - O - - O - - O - - H \quad \text{mit} \quad PCl_5 Cl_3$$

liefert: $C_6H_5 - - S - - O - - O - - Cl \mid Cl - - H$ und $POCl_3$.

Da aus dem Chlorid der Sulfonsäure bei weiterer Einwirkung von Phosphorchlorid, unter Loslösen des offenbar an Kohlenstoff gebundenen Schwefels, ein Chlorsubstitutionsprodukt gebildet wird, so muss man annehmen, es werde jetzt der Schwefel gegen zwei Chloratome ausgetauscht:

$$C_6H_5 - - S - - O - - O - - Cl \quad \text{mit} \quad PCl_5 Cl_3$$

giebt: $C_6H_5 - - Cl \mid Cl - - O - - O - - Cl$ und $PSCl_3$.

Dabei müsste, neben dem Chlorsubstitutionsprodukt, Phosphorsulfochlorid und das noch unbekannte Chloroxyd: O_2Cl_2 gebildet werden, die sich dann weiter in Thionylchlorid: $SOCl_2$ und Phosphoroxychlorid umsetzen müssten.

---

235. G. Krell: Ueber einige Substitutionsprodukte des Dimethylanilins.

(Vorläufige Mittheilung, vorgetragen vom Verfasser.)

Durch Einwirkung von Jod auf Dimethylanilin erhält man, ebenso wie durch chlorsaures Kali den schönen, jetzt so weit verbreiteten blauvioletten Farbstoff. — Damit beschäftigt, an Stelle des Jodes, welches bekanntlich sehr gute Ausbeute an Farbstoff liefert, ein anderes billigeres Oxydationsmittel zu beschaffen, lag es sehr nahe, die Wirkung des Chlores und des Bromes auf Dimethylanilin zu studiren.

Der Umstand, dass ich die Arbeit auf kurze Zeit unterbrechen muss, veranlasst mich, die bis jetzt beobachteten Thatsachen vorläufig mitzutheilen.

Bei Behandlung von reinem Dimethylanilin mit Chlor erhielt ich eine Anzahl verschiedener Produkte, von welchen folgende durch die Analyse festgestellt sind:

Monochlor-Dimethylanilin $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}N.$

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, in der Nähe von 212° siedend. — Mit Salzsäure giebt es ein höchst zerfliessliches, schwierig krystallisirendes Chlorid, — mit anderen Säuren waren gar keine krystallinischen Salze zu erhalten. — Mit Platinchlorid giebt das Chlorid ein schönes, durch Umkrystallisiren zu reinigendes Doppelsalz, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte:

	Versuch.	Theorie.
Pt =	27,80 — 27,51	27,34.

Dichlor-Dimethylanilin $\left.\begin{matrix} C_6H_3Cl_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}N.$

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von ausgeprägten basischen Eigenschaften, bei 234° siedend, die Salze krystallisiren nicht. — Das sehr schöne Platindoppelsalz gab folgende Zahlen:

	Versuch.	Theorie.
Pt =	24,91 — 25,08	24,96.

Trichlor-Dimethylanilin $\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}N.$

Farblose, nadelige Krystalle, welche bei 32° schmelzen und bei 257° unzersetzt destilliren. — Mit den meisten Säuren giebt dieser noch gut als Base charakterisirte Körper schön krystallisirte Salze. Die Chlorbestimmung im Chlorid gab folgende Zahlen:

	Versuch.	Theorie.
Cl =	13,21 — 13,82	13,60

Das Platindoppelsalz:

	Versuch.	Theorie.
Pt =	22,90 — 22,83	22,97.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethylxylidin, nach der Methode von A. W. Hofmann und C. A. Martius dargestellt, erhielt ich zwei prachtvolle Nitrokörper.

Dinitro-Dimethylanilin $\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}N.$

Gelbliche, wohlausgebildete rhombische Blättchen, welche beim Erhitzen verpuffen. Schmelzp. 105°. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

	Versuch.	Theorie.
C =	45,86 pCt. — 45,31 pCt.	45,49
H =	4,52 - — 4,79 -	4,26
N =	20,53 pCt.	19,90.

Trinitro-Dimethylanilin $\left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N.$

Entsteht aus dem vorhergehenden, durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure, bildet gelbe, perlmutterglänzende Schüppchen. Schmelzp. 115°.

	Versuch.	Theorie.
C =	37,92 pCt.	37,50
H =	3,61 -	3,12.

Correspondenzen.

236. A. Henninger aus Paris, den 29. October 1872.

Academie, Sitzung vom 7. October.

Hr. Pasteur theilt einige Versuche mit, bei denen Zucker zu Alkohol und Kohlensäure zerlegt wird, ohne dass Fermentbildung stattfindet. Bewahrt man Pflaumen einige Tage in einer Atmosphäre von Kohlensäure auf, so ändern sie durchaus nicht ihr Aussehen, enthalten jedoch deutliche Mengen Alkohol. In der Frucht ist es nicht möglich irgend welche Spur eines Fermentes zu entdecken. An der Luft aufbewahrt ergaben dieselben Pflaumen keinen Alkohol, änderten jedoch ihr Aussehen und wurden weich. Ein Rhabarberblatt ändert sich ebenfalls nicht in einer Kohlensäure-Atmosphäre, ergiebt aber Alkohol bei der Destillation. Trauben verhalten sich ebenso und nehmen den Geschmack der zerdrückten Trauben der Weinlese an.

Hr Pasteur sucht die Erklärung dieser Erscheinung in folgendem Versuche: Sät man eine Spur *Mycoderma vini* auf die Oberfläche einer Zuckerlösung, welche die zur Ernährung des Ferments erforderlichen Bestandtheile enthält, so bedeckt sich dieselbe nach einigen Tagen mit einer Schimmelschicht und zu gleicher Zeit verschwindet ein gewisses Volumen Sauerstoff aus der Atmosphäre und wird durch ein gleiches Volumen Kohlensäure ersetzt; die Flüssigkeit enthält jedoch keinen Alkohol. Schüttelt man nun die Flüssigkeit, um die Schimmelschicht unterzutauchen, und sie so dem Einflusse des Sauerstoffs zu entziehen, so bemerkt man, dass die Zellen sich nicht weiter fortpflanzen, sondern sich ausdehnen, und dass die innere Structur ihres Plasmas sich bedeutend verändert. Gleichzeitig findet

eine Kohlensäureentwicklung statt und die Flüssigkeit enthält Alkohol. Die Zellen hören daher bei Abschluss des Sauerstoffs nicht sogleich auf zu leben, entnehmen jedoch die zu ihrem Lebensact nöthige Wärme nicht aus der Oxydation eines organischen Körpers (da kein Sauerstoff vorhanden) sondern aus der Zersetzung des gährungsfähigen Körpers, führen daher die Gährung herbei. Hr. Pasteur erklärt auf gleiche Weise die oben angeführten Thatsachen. Das Leben der Zellen einer Frucht, eines Blattes, wird, wenn man dieselbe von Bäumen trennt, nicht sogleich aufgehoben; entzieht man nun denselben die zum Leben erforderliche Wärmequelle, die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, so werden die Zellen die Wärme dem Zucker entnehmen und ihn in Kohlensäure und Alkohol zerlegen.

Sitzung vom 14. October.

Die HH. Schützenberger und Gérardin bestimmen den im Wasser gelösten Sauerstoff mittelst einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium, welches Salz durch Sauerstoff augenblicklich zu schwefligsaurem Natrium oxydirt wird und welches andererseits lösliches Anilinblau entfärbt, während das Sulfit ohne Einwirkung ist. Den Gehalt der Lösung des hydroschwefligsauren Salzes bestimmen sie sich mit einer stark ammoniakalischen Kupferoxydlösung, welche durch Sulfite nicht reducirt wird, während das hydroschwefligsaure Salz dieselbe entfärbt. Alle Titrationen werden unter einer Oelschicht ausgeführt.

Sitzung vom 21. October.

Hr. E. Feltz theilt Versuche mit, aus denen er folgert, dass Rohrzucker die alkalische Kupferlösung auch reducirt, dass die Bestimmung des Traubenzuckers neben Rohrzucker mittelst der Trommer'schen Reaction folglich zu hohe Resultate ergiebt.

Ich will diese Correspondenz nicht schliessen, ohne wenigstens mit einigen Worten eines für die französische Wissenschaft sehr wichtigen Ereignisses zu gedenken, nämlich der Gründung und der ersten Sitzung zu Bordeaux der *„Association francaise pour l'avancement des sciences.“*

Wie die englische Association gleichen Namens, welche ihrerseits nach dem Vorbilde der „Versammlungen der deutschen Naturforscher und Aerzte“ gegründet worden, verfolgt sie die Beförderung und Verbreitung der Wissenschaft in Frankreich, sie setzt sich mit anderen Worten zum Ziele den geistigen Aufschwung, die intellectuelle Decentralisation, nach der Frankreich strebt, zu befördern. Die neue Association wird alljährlich einmal, während der Ferien, abwechselnd in einer der grösseren Städte Frankreichs ihre wissenschaftlichen Sitzungen halten. Der aus

der Vereinigung der Gelehrten von Paris mit denen der Provinz entspringende persönliche Verkehr, der Austausch der Ideen, wird nicht einer der geringsten Erfolge der neuen Einrichtung sein.

Andererseits ist eines der wichtigsten Ziele der Association die Ausbreitung der Wissenschaft; demgemäss finden ausser den Sectionssitzungen öffentliche Vorlesungen statt, in denen allgemeine und für den Laien interessante Gegenstände behandelt werden.

Bordeaux war die Ehre zu Theil geworden am 5. September die Association zu empfangen. Als eine der schönsten Städte Frankreichs und Dank seiner zu jeder Zeit bezeugten wissenschaftlichen Bestrebungen, hatte es ein gewisses Recht zu dieser Auszeichnung. Der Empfang war ebenso prächtig wie herzlich und Bordeaux hat bewiesen, dass es vollständig die Wichtigkeit des grossen Unternehmens begriffen. Die in der Section der Chemie gemachten Mittheilungen, obschon schon zum Theile anderweitig veröffentlicht, boten ein grosses Interesse dar. Ich will darauf nicht näher eingehen, da ich jedenfalls später Gelegenheit haben werde, auf das noch nicht bekannte ausführlich zurückzukommen.

Nach Verlauf von acht Tagen, welche durch Sectionssitzungen, öffentliche Vorlesungen und Ausflüge nach sehenswürdigen oder industriellen Orten der Umgegend, mehr als ausgefüllt waren, trennte sich die Association mit dem Versprechen sich künftiges Jahr in Lyon wieder zusammenzufinden.

Nächste Sitzung: Montag, 11. November.

Sitzung vom 11. November 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Zur Feier des Gedenktages der Stiftung der Gesellschaft, die sich am 11. Novbr. 1867 constituirte ist der Stuhl des Präsidenten festlich umkränzt.

Indem der Vorsitzende denselben einnimmt, ergreift Hr. Liebreich das Wort, um die Versammlung zu beglückwünschen. In wenigen Jahren habe die Gesellschaft einen Aufschwung genommen, wie es kaum bei einer andern Gesellschaft der Fall gewesen sei. Die Vertreter der verschiedenartigsten Disciplinen, in welchen die chemische Kenntniss und Forschung eine hervorragende Rolle spielen, seien mit den Chemikern vereint vor fünf Jahren zusammengetreten, um eine chemische Gesellschaft zu begründen. Die natürlich zu erklärende Thatsache, dass jede Richtung von demjenigen für die wichtigste gehalten werde, der sie specieller cultivire, habe der Vereinigung grosse Schwierigkeit geboten. Die Chemiker, Physiker, Mineralogen, Techniker und Technologen, Pharmaceuten, Pharmakologen und Mediciner und die Vertreter all' der zahlreichen Anwendungen chemischen Wissens hätten sich jedoch bald zu der Ueberzeugung geeinigt, dass kein Fach für sich allein zur Bildung einer eignen chemischen Gesellschaft die Kraft in sich trage. Alle seien abhängig von der rein wissenschaftlichen Chemie, welche unbekümmert um die Verwerthung, die Gesetze der Materie von chemischen Theorien ausgehend verfolge und bald nach dieser oder jener Richtung ihre reichen Spenden zur weiteren wissenschaftlichen Ausnutzung streue. Von diesem Grundsatz ausgehend hätten die einzelnen Factoren der Gesellschaft, unabhängig von persönlichen Interessen oder privaten Neigungen, Hrn. Prof. Hofmann als Vertreter der rein wissenschaftlichen Chemie zum Vorsitzenden gewählt. Als freudiger Schritt sei es allseitig begrüsst worden, als von dem Herrn Vorsitzenden der Vorschlag ausging, die Theilnahme nicht nach den staatlichen Grenzen zu bezeichnen. Obgleich vorzugsweise von Mitgliedern des damaligen norddeutschen Bundes begründet, wurde die Gesellschaft als deutsche chemische Gesellschaft im nationalen Sinne aufgebaut. Die sich täglich mehrende Theilnahme der Mitglieder aller Gegenden Deutschlands und der civilisirten Welt würden

ein bleibendes Zeugniss sein für die gesunde Basis der Gesellschaft. Wie bei jedem gemeinsamen Unternehmen sich Widersacher fänden, die aus eigenem Interesse zu einem Hemmniss für die allgemeine Entwickelung würden, so hätte auch der Gesellschaft manche Opposition nicht gefehlt. Doch diese particularistischen, durch die Subjectivität mancher Forscher hervorgerufenen Interessen seien kein Hinderniss gewesen auf dem Wege, den die Gesellschaft unter sicherer Führung zurückgelegt habe. Der Verein sei durch den Herrn Vorsitzenden in Bahnen eingelenkt worden, die von den späteren Führern, Hrn. Rammelsberg und Baeyer, als die richtigen erkannt und eingehalten worden seien. Im fünften Jahre sei der blühende Verein dem Herrn Vorsitzenden wieder zugeführt worden. —

Es sei als ein schönes Zeichen zu betrachten, dass die Vielseitigkeit des Vereins, die beim Beginn ein Hinderniss zu sein schien, durch die gleichberechtigende Anerkennung sich zu einer festen Verbindung unter dem Herrn Vorsitzenden consolidirt habe.

Der Vorsitzende dankt Hrn. Liebreich für die freundlichen Glückwünsche, welche er der Gesellschaft, der nunmehr fünfjährigen, an ihrem Geburtstage in so beredten Worten dargebracht habe. Ein Rückblick auf das erste Lustrum des Vereins biete in der That nur erfreuliche Bilder. Ein Jeder müsse von lebhafter Genugthuung erfüllt sein, wenn er der bescheidenen Hoffnungen gedenke, mit denen die Berliner Chemiker heute vor fünf Jahren in dem Saale des Gewerbe-Museums zum ersten Male sich versammelten, wie aber diese Hoffnungen schon bald mehr als in Erfüllung gegangen seien, und wie sich die Gesellschaft durch ernste Arbeit zunächst die Theilnahme, dann aber die Achtung der Fachgenossen erworben habe und wie sie jetzt nach so kurzer Frist bereits einen ehrenvollen Platz unter den wissenschaftlichen Corporationen unseres Vaterlandes einnehme. Hr. Liebreich habe die Versammlung an die mannichfaltigen Interessen erinnert, in deren Dienst das Studium der chemischen Erscheinungen verfolgt werden kann, und wie diese Mannichfaltigkeit die Kindheit der Gesellschaft zu bedrohen schien; er habe aber auch mit Recht darauf hingewiesen, wie gerade die Vielseitigkeit der Interessen, von dem Augenblick an, in welchem die Vertreter derselben sich unter dem Banner der Wissenschaft geschaart hätten, der mächtigste Hebel für die Entfaltung der Gesellschaft geworden sei. Von seinen ersten Anfängen an habe der Verein die Gleichberechtigung aller chemischen Disciplinen auf das Bestimmteste ausgesprochen und wenn sich, wie dies in der Natur der Sache liege, für einzelne Gebiete eine gewisse Vorliebe kundgegeben habe, so seien doch bereits die verschiedensten Fragen im Schooße der Gesellschaft erörtert worden und man werde es als einen unberechenbaren Vortheil unserer Vereinigung anerkennen, dass jedem Einzelnen fortwährend Erfahrungen zugänglich gemacht wür-

den, welche dem Kreise seiner eigenen Forschungen ferne lägen, und dass in dem Besuche der Versammlungen oder dem Studium der „Berichte“ die Mittel gegeben seien, einen Ueberblick über den ganzen Umfang chemischer Thätigkeit zu erhalten, der auf jedem andern Wege nur schwierig würde zu gewinnen sein. Schliesslich habe er dem Herrn Vorredner noch persönlich für die anerkennenden Worte zu danken, welche er seiner Amtsführung habe widmen wollen, die jedoch weit mehr der liebenswürdigen Nachsicht seines Freundes, als irgend welchem Verdienste seinerseits entsprungen seien. Zu dem Aufschwunge einer Gesellschaft, wie die unsrige, könne der Einzelne, wie sehr immer ihr Gedeihen ihm am Herzen liege, nur einen verhältnissmässig kleinen Theil beitragen, ihre Blüthe entfalte sich aus dem freudigen Zusammenwirken aller Glieder. Dieses freudige Zusammenwirken, welches sich in unserem Kreise so erfolgreich kundgegeben habe, glaube er aus der Nützlichkeit der Gesellschaft und aus der Ueberzeugung eines Jeden herleiten zu müssen, dass er, indem er dem Vereine diene, auch seine eignen Interessen fördere. Auch könne nicht bezweifelt werden, dass sich diese Ueberzeugung mit der Erweiterung unserer Wirkungssphäre mehr und mehr befestigen werde und dass mithin für die glückliche Fortentwickelung der Deutschen Chemischen Gesellschaft auch in den kommenden Jahren die sicherste Bürgschaft gegeben sei.

Der Präsident eröffnet nun die Sitzung und begrüsst nach erfolgter Genehmigung des Protocolls die auswärtigen Mitglieder, HH. Grüneberg, Hasenclever, Merck, Trommsdorff und Würtz, welche der Sitzung beiwohnen.

Hr. Oppenheim lenkt dann die Aufmerksamkeit der Versammlung auf ein Comité Englischer Chemiker und Anderer, welches sich die Sorge für die fünf völlig mittellos hinterbliebenen Kinder eines kürzlich verstorbenen Fachgenossen zur Pflicht stellt. John Carpill Brough starb als Bibliothekar der London Institution. Seine frühere Thätigkeit als Redacteur des „Laboratory“ und des „Chemist and Druggist“ und anderer Schriften hatten ihm ebenso wie sein Charakter die allgemeinste Achtung erworben. Es möchte sich für uns Deutsche nicht allein des Mitgefühles wegen empfehlen, für diesen guten Zweck nach Kräften beizutragen, sondern auch um den Engländern, die bei jeder Gelegenheit hülfreich zu deutschen, öffentlichen und wohlthätigen Zwecken beigesteuert haben, einmal unsere Erkenntlichkeit auch durch die That zu beweisen. Nachdem der Hr. Präsident mit warmen Worten diesem Vorschlage beigetreten war, wurde eine Subscriptionsliste in Umlauf gesetzt, über deren Erfolg an anderer Stelle quittirt werden wird.

Es kommen zur Wahl:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. W. Richter, Apotheker, Berlin;

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

Ad. Arndt, Dr. phil., Fabrikdirector, Cöln,

M. Albrecht, Dr. phil., Fabrikdirector, Döllnitz bei Ammendorf,

O. Bochler, Dr. phil., London,

Dr. Hilgers, Chemiker, Stassfurt,

J. Kallen, Apotheker, Bergheim bei Cöln,

E. Schulze, Professor am Polytechnicum, Zürich.

Mittheilungen.

237. M. Nencki: Untersuchungen über die Harnsäuregruppe.

(Dritte Mittheilung. Vorgetragen von Hrn. Liebermann.)

Bei der Beschreibung der aus der Sulfopseudoharnsäure erhaltenen Urosulfinsäure*) habe ich bereits bemerkt, dass sämmtliche Versuche ihr Schwefel zu entziehen, und so zu einem der Harnsäure isomeren Körper zu gelangen, erfolglos blieben; auch zeigte das chemische Verhalten der Urosulfinsäure, dass sie jedenfalls nicht als die der Harnsäure entsprechende Sulfoverbindung betrachtet werden kann. Sie ist eine sehr schwache einbasische Säure, und wird aus ihren Salzen schon durch die Kohlensäure frei abgeschieden. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass sie von concentrirter Salpetersäure nur schwierig angegriffen wird, und sich zu einem amorphen im Wasser unlöslichen Körper oxydirt, dessen geringe Ausbeute für eine weitere Untersuchung nicht gerade geeignet war. Die Sulfopseudoharnsäure wird bei gleicher Behandlung zu dilitursaurem Ammon umgewandelt. Meine Aufmerksamkeit wurde aber alsbald diesem Körper entzogen durch eine Reaction, die mich zu einer Reihe neuer Verbindungen geführt hat und deren weitere Verfolgung in mancher Hinsicht ein allgemeineres Interesse beanspruchen kann.

Wird durch eine warm gehaltene wässrige Lösung von Barbitursäure Cyangas durchgeleitet, so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Farbe an, die mit der Zeit an Schönheit und Intensität bedeutend zunimmt. Alsbald setzt sich ein feiner krystallinischer Niederschlag eines neuen Körpers zu Boden, den ich Cyanmalonylharnstoff nennen will. Wird das Cyan durch eine Reihe von Kolben (3—4) geleitet, so ist die Absorption des Gases eine vollständige und die

*) Diese Berichte V, S. 45.

Ausbeute an Cyanmalonylharnstoff eine nahezu theoretische. Findet keine Absorption mehr statt, so wird der Niederschlag abfiltrirt, und durch Auskochen mit siedendem Wasser von der rothen Färbung befreit. Die so erhaltene Substanz enthält noch ein Molekül Krystallwasser, das sie erst bei 140° vollständig verliert und besitzt dann constant die Zusammensetzung $C_6 H_4 N_4 O_3$. —

1) 0,2651 der Substanz gaben 0,3868 CO_2 und 0,0618 H_2O
2) 0,2633 - - - 0,3844 CO_2 - 0,0534 H_2O
3) 0,1315 - - - 37,5 C.C. N bei 14° und 713 mm Barometer.

	Versuch.		Theorie.	
C	39,77 pCt. und	39,80	C_6	40,00 pCt.
H	2,51 - -	2,25	H_4	2,22 -
N	31,45		N_4	31,11 -
			O_3	26,67 -

Die Entstehung dieses Körpers beruht demnach auf einer einfachen Addition des Cyan's an die Barbitursäure

$$C_4 H_4 N_2 O_3 + C_2 N_2 = C_6 H_4 N_4 O_3.$$

Der Cyanmalonylharnstoff wird beim Kochen mit OH_2 nicht zersetzt. Trocken erhitzt, bräunt er sich erst bei 240° und liefert ein geringes Sublimat, während der grösste Theil verkohlt. Concentrirte Schwefelsäure wirkt schon bei 100° darauf ein, und liefert unter starker Kohlensäure-Entwickelung mehrere neue Produkte.

Von concentrirter Salpetersäure wird er nur schwierig gelöst. Beim Auflösen in kalter Kalilauge geht er unter Aufnahme von Wasser in das in Nadeln krystallisirende Kalisalz einer neuen Säure, der Cyanuromalsäure über, welches die Zusammensetzung $C_6 H_5 K N_4 O_4$ besitzt. — Bei dem Versuche aus der alkalischen Lösung die freie Säure durch Salzsäure abzuscheiden, verbreitete die Flüssigkeit einen intensiven Geruch nach Blausäure, und da hier augenscheinlich eine theilweise Zersetzung stattgefunden hat, so wurde die Analyse des bei 110° getrockneten Kaliumsalzes ausgeführt.

1) 0,3078 der Substanz gaben 0,3082 CO_2 . 0,0634 H_2O und 0,0916 $CO_3 K_2$
2) 0,2096 - - - 44 CCN bei 16° und 725mm Barometer
3) 0,2573 - - - 0,0956 $SO_4 K_2$

	Versuch.		Theorie.	
C	29,88 pCt.		C_5	30,49 pCt.
H	2,25 -		H_5	2,12 -
N	23,69 -		N_4	23,71 -
K	16,83 - und	16,66	K	16,56 -
			O_4	27,12 -

Die freie Cyanuromalsäure ist im Wasser schwer löslich und scheidet sich aus der alkalischen Lösung nach Zusatz einer stärkeren Säure in kleinen Drusen, die aus mikroskopischen concentrisch gruppirten Nadeln bestehen, aus. Durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung wird das cyanuromalsaure Kalisalz gefällt, es entsteht jedoch dabei ein anderer in heissem Wasser leicht löslicher Körper, den ich in einer späteren Mittheilung beschreiben will. Die Cyanuromalsäure ist sehr unbeständig und zersetzt sich an der Luft unter Freiwerden von Blausäure; auf diesem Umstande beruht es, dass ich bei der Analyse der freien Säure nicht ganz übereinstimmende Zahlen erhalten konnte. (So ergab die bei 110° getrocknete Säure 35,72 C und 3,17 H. Die Formel $C_6 H_6 N_4 O_4$ verlangt 36,36 C und 3,03 H.) Die freiwillige Zersetzung kann leicht durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure oder auch durch Kochen mit der letzteren beendigt werden. Das hierbei neu entstehende Produkt ist eine einbasische in Nadeln krystallisirende Säure, deren Entstehung aus der vorigen die Gleichung:

$$C_6 H_6 N_4 O_4 = C_5 H_5 N_3 O_4 + CNH$$

veranschaulicht —

1) 0,3239 der Substanz gaben 0,4163 CO_2 und 0,0898 $H_2 O$
2) 0,1838 - - - 40,5 CCN bei 14° und 725mm Barometer.

	Versuch.			Theorie.
C	35,04 pCt.		C_5	35,08 pCt.
H	3,05 -		H_5	2,92 -
N	24,66 -		N_3	24,56 -
			O_4	37,44 -

Die Säure, der diese Zusammensetzung zukommt, ist nun in der Literatur der Harnsäuregruppe bereits bekannt. Baeyer (Ann. Chem. Pharm. Bd. 135. S. 312) erhielt durch Erhitzen von Barbitursäure mit dem mehrfachen Gewicht Harnstoff längere Zeit auf 150°—170° das Ammoniaksalz der Malobiursäure

$$\underset{\text{Barbitursäure.}}{C_4 H_4 N_2 O_3} + CO N_2 H_4 = \underset{\text{Malobiursaures Ammon.}}{C_5 H_4 N_3 O_4 NH_4}$$

Da nun die Barbitursäure selbst ein Malonylharnstoff ist und die Entstehung der Malobiursäure durchaus der Bildung des Biurets beim Erhitzen des Harnstoffs für sich entspricht, so ist nach Baeyer die Malobiursäure nichts Anderes als Malonylbiuret.

$$\underset{\text{Biuret.}}{N_3 \left\{ \begin{matrix} (CO)_2 \\ H_5 \end{matrix} \right.} \qquad \underset{\text{Malobiursäure.}}{N_3 \left\{ \begin{matrix} (CO)_2 \\ C_3 H_2 O_2 \\ H_3 \end{matrix} \right.}$$

Sowohl der empirischen Zusammensetzung als wie auch der Entstehung nach, da sie offenbar auf einer Addition von Cyansäure zu Barbitursäure beruht, war es sehr wahrscheinlich, dass die von mir aus der Cyanuromalsäure erhaltene Verbindung mit der Malobiursäure identisch sein wird. Das charakteristische Verhalten der Malobiursäure gegen Brom und Salpetersäure machte es auch leicht die Identität der beiden Säuren festzustellen. Wird die von mir erhaltene Säure im Wasser suspendirt und allmäblig unter Umschütteln Brom zugesetzt, so verschwindet das Brom und die Säure geht alsbald in Lösung über. Beim Einengen der Lösung etwa auf die Hälfte des Volumens, krystallisirt dann beim Erkalten das Alloxanbromid, welches durch alle Reactionen als solches nachgewiesen werden konnte. Zum Ueberfluss wurde noch die Elementaranalyse ausgeführt.

1) 0,2862 der Substanz gaben 0,1786 CO_2 und 0,0276 H_2O
2) 0,2186 - - - 0,2860 Br Ag
3) 0,4102 - - - 37 CC N bei 17° und 718^{mm} Barometer.

Versuch.		Theorie.	
C	16,98 pCt.	C_4	16,78 pCt.
H	1,06 -	H_2	0,69 -
Br	55,70 -	Br_2	55,94 -
N	9,84 -	N_2	9,79 -
		O_3	11,80 -

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie genau wie die von Baeyer beschriebene Malobiursäure unter Abspaltung der Cyansäure zu Dilitursäure (Nitromalonylharnstoff) umgewandelt. —

Zu bemerken ist nur, dass, während Baeyer die freie Säure als körnigen Niederschlag beschreibt, ich die Malobiursäure nach 8maligem Umkrystallisiren in schönen atlasglänzenden Nadeln erhalten konnte; auch das Ammoniaksalz lässt sich durch wiederholtes Reinigen krystallinisch erhalten. — Das Kalisalz, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heissem (in 6 Theilen) löslich ist, scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in langen Nadeln, die unter dem Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung: $C_5H_4KN_3O_4 + H_2O$ besitzen, aus. — Das Natronsalz verhält sich ähnlich.

238. M. Nencki: Die Wasserentziehung im Thierkörper.

(Vorgetragen von Hrn. Liebermann.)

Man hat, gestützt auf die von Voit ermittelte Thatsache des Stickstoffgleichgewichtes, zufolge deren nahezu der sämmtliche N der Nahrung den Organismus als Harnstoff verlässt, voreilig den Thierkörper als ausschliesslich oxydirendes Agens aufgefasst und daraus Schlussfolgerungen gezogen, wie z. B. die Berechnungen über die vom Thierkörper gelieferte Verbrennungswärme, die falls diese Auffassung desselben im Gegensatz zu dem reducirenden Pflanzenkörper nicht ganz richtig ist, keineswegs Anspruch auf Genauigkeit machen können. Dass die von Frankland ermittelten Verbrennungswärmen der Nahrungsstoffe wohl brauchbar sind zur Bemessung des Werthes, der ihnen als Material zur Verbrennung unter einem Dampfkessel zukommt, aber als Ausdruck für ihren Wärmewerth im lebendigen Körper keine besondere Bedeutung haben können, ist neulich von Liebig bemerkt worden. (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 153 S. 173.) Die seither gemachten Beobachtungen haben auch faktisch erwiesen, dass im Thierkörper chemische Processe, die wir gewissermassen als der Oxydation entgegengesetzt zu betrachten gewohnt sind, daneben bestehen und die bei dergleichen Berechnungen jedenfalls berücksichtigt werden müssten. So beruht z. B. die Bildung der Benzoesäure aus Chinasäure im Organismus auf einer Reduction; ebenso die kürzlich von Maly erwiesene Umwandlung des Bilirubins in den Harnfarbstoff. —

Baeyer hat in einer in diesen Berichten*) veröffentlichten Arbeit die möglichen Fälle der Wasserentziehung an aus C, H und O bestehenden Verbindungen in Betracht gezogen und daraus die beiden nach der Wasserentziehung stattfindenden Reactionen, nämlich: 1) die Anhydridbildung und 2) die Condensation abgeleitet. Die von Baeyer hervorgehobene Bedeutung dieses Processes im Pflanzenleben hat durch die kürzlich von ihm beschriebene neue Klasse von Farbstoffen, die mit den natürlich vorkommenden die grösste Aehnlichkeit zeigen, eine neue Bestätigung gefunden. —

Ich will in Folgendem die auf die Wasserentziehung im Thierkörper bezüglichen Thatsachen zusammenstellen, da gerade in der letzten Zeit neue Beobachtungen hinzugekommen sind und die genaue Kenntniss dieses Vorganges im Thierleibe für das Verständniss der thierischen Stoffmetamorphose jedenfalls von hoher Bedeutung sein muss. —

Während der N mit dem C in den als Nahrung zugeführten Albuminaten höchst wahrscheinlich nur mit einer Affinität gebunden ist und jedenfalls in deren nächsten Spaltungsprodukten und zugleich Vor-

*) Diese Berichte 1870, S. 68.

stufen des Harnstoffs (Leucin, Glykokoll) nur in dieser Form vorkommt, begegnen wir zum Oefteren Verbindungen im Thierkörper, deren Entstehung im Organismus auf Wasseraustritt beruht und in denen der N meistentheils als C---N---C aber auch als C≡N an den C gebunden ist. Die hier nach dem Wasseraustritt erfolgende doppelte oder auch dreifache Bindung des N an den C (die Amid- und die Nitrilbildung) kann analog der an aus C, H und O bestehenden Verbindungen eintretenden Reaction als Condensation aufgefasst werden.

So beruht die Bildung der Hippursäure (also einer secundären Amidosäure) und anderer aromatischen Glykokollverbindungen im Organismus auf Wasserabgabe. Nach dem Wasseraustritt wird nun der N mit 2 Affinitäten an den C gebunden analog der äusseren Condensation an aus C, H und O bestehenden Verbindungen:

$$\underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5 - CO - OH} + \underset{\text{Glykokoll.}}{\begin{matrix} H \\ H' \end{matrix}\!\!>N - CH_2 - COOH} - OH_2$$

$$= C_6H_5 - CO - \underset{\underset{H'}{|}}{N} - CH_2 - COOH$$

Hippursäure.

Auf demselben Vorgange beruht die Bildung im Organismus der beiden gepaarten Gallensäuren; der Glyko- und der Taurocholsäure z. B.

$$\underset{\text{Cholalsäure}}{C_{23}H_{39}O_3 - CO . OH} + \underset{\text{Glykokoll}}{\begin{matrix} H \\ H' \end{matrix}\!\!>N - CH_2 - COOH} - OH_2$$

$$= \underset{\text{Glykocholsäure.}}{C_{26}H_{43}NO_6}$$

Die Wasserentziehung an stickstofffreien Verbindungen ist bis jetzt nur in einem Falle, mit einer Anhydridbildung, bekannt. Es ist dies die Umwandlung des Traubenzuckers zu Glykogen. Nach Versuchen, die Hr. Dr. Schöpfer*) im hiesigen Laboratorium angestellt hat und die in ausgezeichneter Weise die früheren Experimente Cl. Bernard's bestätigten — werden 15 pCt. Traubenzuckerlösungen in die Aeste der Pfortader injicirt in der Leber vollständig zurückgehalten — spritzt man hingegen dieselbe Lösung in eine Körpervene, so erscheinen ⅔ des eingespritzten Zuckers im Harne nieder. Herr Schöpfer konnte auf Grund seiner Experimente berechnen, dass

*) Beiträge zur Kenntniss der Glykogenbildung in der Leber, von Dr. K. Schöpfer, Inaugural-Dissertation. Bern, 1872.

die Leber eines mittelgrossen Kaninchens in einer Minute etwa 0,12 grm. Zucker zu verarbeiten im Stande ist. Man wird wohl kaum annehmen können, dass der Zucker nicht als Glykogen zurückgehalten werde, da nach Fütterung mit Zuckerstoffen das Pfortaderblut stets zuckerhaltig ist, wie ich dies öfters zu beobachten Gelegenheit hatte und zugleich eine massenhafte Production von Glykogen in der Leber stattfindet. Die Entstehung des Cholesterins des Wachses und der Fette aus den Kohlehydraten im Thierleibe, wofür in der letzten Zeit wieder neue Beweise beigebracht wurden, kann nicht anders als wie vielleicht neben theilweiser Oxydation, auf O Austritt in Form von OH_2 beruhend, gedacht werden. —

Am häufigsten begegnen wir der Wasserentziehung im thierischen Stoffwechsel bei den letzten Gliedern der sogenannten regressiven Metamorphose, vielleicht nur desshalb, weil die Constitution der hier gehörenden Substanzen relativ am besten erforscht ist. Der N der Nahrungsstoffe wird hauptsächlich als Harnstoff, dann als Kreatin, Harnsäure, Xanthin, Guanin und andere in die Gruppe der Harnsäure gehörende Substanzen ausgeschieden. Die Entstehung dieser sämmtlichen amidartigen Körper beruht auf Wasseraustritt wie dies bereits durch die allgemeine Bildungsgleichung ausgedrückt wird.

$$mCO + nCO_2 + oNH_3 - pH_2O.$$

In Bezug auf die Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper, hat die letzthin publicirte Arbeit von Schultzen ein klares Licht geworfen

$$\underset{\text{Carbaminsaures Ammon.}}{NH_2 \cdots CO \cdots O \cdots NH_4 - OH_2} = \underset{\text{Harnstoff.}}{NH_2 \cdots CO \cdots NH_2}$$

Man ersieht auch, dass die Bestrebungen aus den Eiweissstoffen durch direkte Oxydation Harnstoff zu erhalten, physiologisch eigentlich keinen Sinn haben, da die Entstehung desselbon im Thierkörper auf ganz anderen Processen beruht. —

Beim Kreatin ist die Wasserentziehung bis zur Cyanamidbildung (Nitril der Carbaminsäure) vorgeschritten, wie dies die Synthese des Kreatins von Volhard beweist. Es lagert sich hier einfach das Cyanamid an das Sarkosin, ähnlich wie das Cyan an die Barbitursäure, oder die Cyansäure an die Amidogruppen des Uramil's bei der Bildung der Pseudoharnsäure.

$$\underset{\text{Sarkosin.}}{NH\langle^{CH_3}_{CH_2}\cdots COOH} + CN_2H_2 = \underset{\text{Kreatin.}}{CN_2H_2NH\langle^{CH_3}_{CH_2}\cdots COOH}$$

$$\underset{\text{Uramil.}}{C_3H\langle^{NH_2}_{O_2}\cdots CON_2H_2} + CNOH = \underset{\text{Pseudoharnsäure.}}{C_3H\langle^{NH_2\,CONH}_{O_2\cdots CON_2H_2}}$$

Nichts hindert anzunehmen, dass ähnlich wie bei der künstlichen Darstellung die Entstehung des Kreatin's im Organismus durch eine Vereinigung von Cyanamid mit Sarkosin stattfindet. Nach den Versuchen von Schultzen verbindet sich das gefütterte Sarkosin unter Austritt von OH_2 mit den Elementen der Carbaminsäure. Dass hier das Sarkosin nicht als Kreatin ausgeschieden wird, hat seinen Grund wohl in der grossen Anhäufung des Ersten im Organismus — die tägliche Ausscheidung des aus dem Kreatin im Harne entstehenden Kreatinins beträgt beim Menschen nur 0,6—1,3 Grm. Es ist aber sehr wohl denkbar, dass unter normalen Verhältnissen ein geringer Theil des Harnstoffs nur in gewissen Theilen des Organismus noch ein Molekül H_2O abgiebt und das so entstandene Cyanamid sich mit Sarkosin zu Kreatin vereinigt. Der Schultzen'sche Körper ist nicht der einzige, der nach Fütterung mit Sarkosin statt des Harnstoffs im Harne auftritt und es wird von hohem Interesse sein, zu erfahren, wie sich bei Sarkosinfütterung die Kreatin- respective Kreatinin-Ausscheidung verhält. —

Auf ähnlichem Processe beruht wohl auch die Bildung der Harnsäure, des Xanthins und Sarkins im Thierkörper. Wenigstens setzen die beiden wahrscheinlichsten Constitutionsformeln der Harnsäure die Cyanamidgruppe darin voraus und gerade in dem Nachweise der Wasserentziehung bei der Bildung dieser Körper im Organismus liegt das Hauptinteresse für die künstliche Darstellung derselben. Man darf nun auch hoffen, dass die Bemühungen so vieler Chemiker in dieser Hinsicht nicht lange erfolglos sein können. —

Laboratorium für medicinische Chemie in Bern.

---

239. C. Unger: Ueber den Ultramarin

(Auf Veranlassung des Verf. mitgetheilt von C. Rammelsberg.)

„Die chemische Natur des Ultramarin's ist trotz vielfacher Untersuchungen noch keineswegs aufgeklärt, und die Annahme, es enthalte Schwefelaluminium oder Schwefelnatrium oder ein polythionsaures Natron, wird sehr zweifelhaft, wenn man sieht, dass das Ultramarin vom schmelzenden chlorsauren Kali nicht zersetzt wird und selbst den Alkalien und den Nitraten in der Hitze eine gewisse Zeit widersteht. Ultramarin giebt zwar beim Glühen mit Natronkalk höchstens eine Spur Ammoniak, schmilzt man es aber mit geglühtem Phosphorsalz oder mit saurem schwefelsauren Alkali, so wird eine bedeutende Menge Stickgas frei.“

Dies erinnert an eine schon alte Beobachtung von Berzelius, der in seiner Anwendung des Löthrohrs beim lapis lazuli sagt: vom Phosphorsalz wird er unter fortwährendem Brausen zu einem farblosen

Glase gelöst. Eine Vermuthung über die Natur des Gases, welches das Brausen bewirkt, findet sich aber nicht angegeben, obwohl es schon damals bekannt gewesen sein mag, dass lap. lazuli keine Kohlensäure enthält.

In einer Probe von künstlichem Ultramarin, welcher nachweisbar frei sowohl von Schwefelnatrium war, als auch von einer Säure des Schwefels, fand der Verf. nach Abzug von etwas Kaolin, welcher bei der Darstellung der Zersetzung entgangen war, und von etwas Natron, welches nachträglich infolge der Behandlung mit Salmiak ausgeschieden war, auf 12,6 pCt. Schwefel, 5,5 pCt. Stickstoff, oder gleiche Atome beider Elemente; ferner:

14,1 pCt. Natrium,
14,4 - Aluminium,
20,4 - Silicium und
33 - Sauerstoff aus dem Verlust.

Der Sauerstoff, schliesst er, ist in diesem Ultramarin offenbar ganz oder zum Theil mit Natrium, Aluminium, Silicium zu Natron, Thonerde, Kieselsäure, also zu farblosen Körpern, verbunden. Andrerseits müssen sich die Elemente, welche den blauen Körper ausmachen, auch in atomistischen Verhältnissen vorfinden, und auf je 1 Atom Schwefel oder Stickstoff müssen wenigstens 1 Atom Natrium oder Aluminium oder Silicium oder Sauerstoff, falls davon ein Ueberschuss da ist, kommen. Nun gelatinirt Ultramarin bekanntlich mit Säuren, zum Beweise, dass die Kieselsäure wesentlich mit Basen verbunden ist. Zu dem blauen Körper können auf 1 Atom Stickstoff aber nur 1 Doppelatom Aluminium und 1 Atom Silicium gerechnet werden, und kein Natrium, weil sonst für die Kieselsäure des farblosen Körpers die Basis fehlen würde, ohne welche ein Gelatiniren mit Säuren nicht stattfinden würde. Die Annahme von nur 1 Doppelatom Aluminium im blauen Körper ist nach dem Verf. deswegen geboten, weil die gefundene Menge Aluminium bei weitem nicht 2 Doppelatomen entspricht; und die Annahme für nur 1 Atom Silicium, weil das zweite Atom schon gebieterisch Sauerstoff fordert, welcher sonst im freien Zustande vorhanden sein müsste: um nämlich den Sauerstoff unterzubringen, haben wir ihn offenbar an Natrium, Aluminium, Silicium zu vertheilen; ist dies geschehen, so bleibt dennoch ein Rest von Sauerstoff und dieser kann nur dem blauen Körper angehören, denn als Bestandtheil einer Säure des Schwefels oder Stickstoffs ist er nachweisbar nicht vorhanden.

Dieser Anleitung zufolge enthielt der analysirte Ultramarin 55,7 pCt. Silikate von Natron und Thonerde mit dem Sauerstoff-Verhältniss in Säure und Basen = 2 : 1; und 44,3 pCt. des blauen Körpers $Al\,Si\,S^2\,N^2\,O^3$.

Leicht, wie sich Irrthümer einschleichen, würde gleichwohl diese

Formel für schwankend anzusehen sein, wenn sie nicht durch folgende Ergebnisse gestützt würde.

Der Verf. sah zunächst zu, welche aus der bekannten Ultramarinbeschickung hervorgehenden Salze es wären, die im Glühen mit Kaolin zur Bildung von Ultramarin Veranlassung gäben, und fand, dass weder schwefel-, schweflig- oder unterschwefligsaures Natron, noch Einfach- oder Mehrfach-Schwefelnatrium dieses bewirken, wohl aber und zwar einzig und allein unterschwefligsaures Natron, sobald es mit kohlensaurem oder kaustischem Natron gemengt war. Weitere Versuche ergaben dann einerseits, dass das günstigste Verhältniss dasjenige wäre, wo 1 Aeq. kohlensaures neben 2 Aeq. unterschwefligsaurem einwirkten, und andererseits, dass sich das tiefste Blau bildete, wenn Kieselsäure und Thonerde zu gleichen Aequivalenten angewandt wurden. Das Resultat zahlreicher Glühungen war endlich, dass sich der blaue Körper am reichlichsten bildete, wenn die Beschickung aus

$$Al\,O^3 + Si\,O^2 + 4\,Na^2\,S^2\,O^3 + 2\,Na^2\,O \text{ oder } 2\,Na^2\,CO^3$$

bestand. Da die beiden Natronsalze jedoch für sich schon im Glühen in der Weise zersetzt werden, dass die Hälfte des Schwefels schwefelsaures Natron bildet, und diese Zerlegung schon früh beginnt; da ferner auch Silikate mit Natron und Thonerde entstehen: so ist es nur ein verhältnissmässig kleiner Antheil von Natronsalzen, welcher auf die Erden ultramaringebend wirkt.

Es ist nun die folgende Ueberlegung, welche den Verf. überzeugte, dass die gegebene Ultramarinformel auch wirklich Boden unter sich habe.

Im künstlichen Ultramarin findet sich Silikat und ein Rest = $Al\,Si\,S^2\,N^2\,O^3$; von allen schwefelhaltigen Körpern ist es nur einer, der, und zwar mit Hülfe von kohlensaurem Natron Ultramarin giebt, und dann augenscheinlich am meisten, wenn das Gemisch besteht aus

$$Al\,O^3 + Si\,O^2 + 4\,Na^2\,S^2\,O^3 + 2\,Na^2\,O \text{ oder } 2\,Na^2\,CO^3.$$

Es zeigt sich, dass dabei $4\,Na^2\,SO^4$ entstehen*) (etwa nebenher laufende Reactionen, wie Bildung von Natriumpolysulfuret, von Silikat, können unsere Betrachtung nicht alteriren; dadurch wird wohl die Quantität des Ultramarinkörpers vermindert, aber nicht seine Qualität geändert), also es zeigt sich, dass dabei $4\,Na^2\,SO^4$ entstehen, folglich ist der Rest = $Al\,Si\,Na^4\,S^4\,O^3$, welcher sich vom Rest im Ultramarin unterscheidet durch ein Plus von $2\,Na^2\,S$ und ein Minus von N^2. Nach dem Waschen bei Luftzutritt wird er zum ersten Mal analysirt (der Analyse der ursprünglichen Schmelze stellen sich allzuerhebliche Schwierigkeiten entgegen, man müsste im luftleeren Raume arbeiten), und findet sich jetzt bestehend aus Silikat und einem Rest = $Al\,Si\,S^2O^5$; folglich entstand dies letztere durch Abgabe von $2\,Na^2\,S$ und Auf-

*) Gefunden in 3 Schmelzen 49,5 — 53,4 — 46,7 pCt. vom gesammten im unterschwefligsauren Salze befindlichen Schwefel, im Mittel 49,8 pCt.

nahme von 2 O. Wird die gewaschene und getrocknete Masse, welche nur unbedeutend und zwar blaugrün gefärbt ist, mit Salmiak geglüht, so wird sie zu kornblumenblauem Ultramarin: der Wasserstoff des Salmiaks bildet theils Wasser, theils entweicht er gasförmig; sein Chlor findet sich als Chlornatrium wieder; sein Stickstoff tritt mit dem Körper zusammen. Oder: die Masse wird in Schwefelgas geglüht, so behält sie ihre blass-blaugrüne Farbe, und wird darauf blau, wenn man sie an der Luft glüht. Oder auch: vor dem Glühen in Schwefelgas wird die Masse mit chlorsaurem Kali geschmolzen, so bleibt sie beim Glühen mit Schwefel ebenfalls blass-blaugrün und wird erst beim Glühen an der Luft zu Ultramarin. In allen diesen Fällen ging also der Anlagerung des Stickstoffs eine Desoxydation voraus. Vergleicht man aber die Zusammensetzung des kaum gefärbten Körpers mit der des daraus entstandenen Ultramarin's, oder sucht man die Gewichtsänderung zu bestimmen, welche der erste Körper bei seinem Uebergang in den zweiten erfährt, so findet man die Mengen der feuerfesten Bestandtheile und des Schwefels in beiden gleich gross, und es bleibt, da eine Gewichtsdifferenz mit Sicherheit nicht zu ermitteln ist (wenigstens nicht in Präparaten, die wie das in Rede stehende etwa 15 pCt. vom blauen Körper enthalten) nur die Annahme übrig, der durch Reduction abgeschiedene Sauerstoff müsse ganz nahezu ebensoviel wiegen, wie der eingetretene Stickstoff, oder gleiche Atome Sauerstoff seien ausgetauscht gegen gleiche Atome Stickstoff. Ist nun auch der Stickstoff in diesem selbst bereiteten Ultramarin nicht besonders bestimmt, so scheint es dem Verfasser doch völlig unzweifelhaft, dass der Körper seine blaue Farbe ebenso dem Stickstoff verdankt, wie dies mit dem Eingangs analysirten der Fall ist.

Die Reihenfolge der Reactionen von der Beschickung an bis zum Ultramarin wäre hiernach also

$$\underbrace{AlO^3 + SiO^2 + 4Na^2S^2O^3 + 2Na^2CO^3}_{\text{Beschickung.}} =$$

$$\underbrace{AlSO^2 + SiSO + 2Na^2S}_{\text{schwefelbasisches Oxysulphuret}} + \underbrace{4Na^2SO^4 + 2CO^2}_{\text{welche entfernt werden.}}.$$

Dazu 2O der Luft =

$$\underbrace{AlSiS^2O^5}_{\text{Ultramarinogen}} + \underbrace{2Na^2S}_{\text{welche entfernt werden.}}.$$

Dazu S in Dampfform =

$$\underbrace{AlSiS^2O^3}_{\text{Oxysulphuret}} + \underbrace{SO^2}_{\text{welche entfernt wird.}}.$$

Dazu 2N der Luft =

$$\underbrace{AlSiS^2O^3N^2}_{\text{Ultramarin.}}.$$

240. A. de Aguiar: Ueber Nitronaphtaline.

(Eingegangen am 2. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In Fortsetzung meiner Arbeiten in diesem Gebiet will ich in Folgendem einige neue und interessante Thatsachen aufzählen, die sich aus meinem Studium ergaben. Ich werde mich dabei zuerst mit dem Dinitronaphtalin α beschäftigen, welches sich als gelbliche, brillante, in Eisessig lösliche Nadeln darstellt, und dessen Schmelzpunkt bei 216° C. liegt, obwohl von mir und Lautemann zuerst 210, von Wichelhaus und Darmstädter 214 angegeben wurde. Ich glaube, ersterer dürfte wohl als der richtigste angesehen werden, da ich ihn durch etwa hundert Bestimmungen bestätigt fand, die mit reinem, von harzartigen Verunreinigungen gänzlich freiem Dinitronaphtalin ausgeführt wurden.

Um den Gang der Nitrirung dieses Körpers zu beobachten, stellte ich folgenden Versuch an: In einem Glasballon erhitzte ich 15 Gr. desselben mit 200—250 Gr. rother rauchender Salpetersäure von 45° B., währenddem der Ballon nur mit einem kleinen Trichter bedeckt wurde, mittelst eines Bunsen'schen Brenners zum gelinden Kochen.

Zur vollständigen Ueberführung würden acht Stunden genügen; ich unterbrach jedoch nach der dritten und liess erkalten. Es krystallisirten lange gelbe Nadeln von Dinitronaphtalin, während am Boden des Gefässes etwas längere und breite Krystalle anschossen. Ich setzte das Kochen nun fort und nach abermaligen drei Stunden zeigten sich, wie es scheint, zwei von einander verschiedene Krystallisationen, die eine, die Mehrzahl der Krystalle, in breiten gezähnten Blättchen, die andere in kleineren durchscheinenden Individuen. Beim Abkühlen der Säure krystallisirt eine Substanz in Nadeln, den ersteren vorerwähnten ähnlich, Prismen mit 4 Seiten, zwei breiteren und zwei relativ schmäleren Flächen, ausserdem kleinere Krystalle mit gebogenen Kanten und kreuzförmig gruppirt. Nach fernerem zweistündigen Kochen und vierundzwanzig Stunden Abkühlen erscheinen nun gut formirte, breite, durchsichtige Blätter, ausserdem Krystalle von federförmiger Gruppirung und weisser Farbe, sowie einige weissliche kleine Kryställchen am Boden des Gefässes. Während dieser Operation hat sich die Salpetersäure etwa auf ein Fünftel vermindert. Die Krystalle werden von der Säure durch Decantation getrennt, auf porösem Porzellan getrocknet und zeigen sich dann von gelber Farbe, wobei ein grosser Theil eben dieses federbartartige Aussehen hat. Die saure Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, der Niederschlag, der

sich in ziemlicher Menge bildet, abfiltrirt, und das Filtrat zur Trockene abgedampft, bis keine Säure mehr wahrnehmbar ist. Der Rückstand wird behandelt, wie wir später sehen werden.

Von den angewandten 15 Gr. Dinitronaphtalin α erhielt ich 11 Gr. Krystalle; 1 Gr. Niederschlag nach dem Trocknen und etwa 6 Gr. Rückstand in Wasser löslich. — Hätte sich die Totalität des Di- in Trinitronaphtalin verwandelt, so müsste man ziemlich genau 18 Gr. erhalten. Doch ist dies nie der Fall, da das Produkt der Operation nie rein ist und ausserdem einige Verluste während derselben die Quantität noch vermindern.

Den erwähnten Niederschlag behandelt man zugleich mit den Krystallen in folgender Weise, welche erlaubt, mit Leichtigkeit und einer gewissen Genauigkeit alle gebildeten Produkte zu trennen. Man krystallisirt mittelst etwa 20 Gr. heissem Eisessig um, wobei höchstens bis 2 Gr. Substanz in Lösung bleiben; das erhaltene Produkt wird mit etwa 100—120 Gr. Alkohol erhitzt; dabei löst sich ungefähr die Hälfte auf, und aus der Lösung krystallisirt nach dem Erkalten das schon früher beschriebene Trinitronaphtalin α (Schmelzp. 122°). Der Rückstand wird mit etwas Chloroform gewaschen, um ihn noch von Spuren dieses letzteren Körpers zu befreien, da die andern ihn bildenden Verbindungen darin unlöslich sind. Jetzt wird derselbe zweimal mit kleinen Portionen sehr starkem Alkohol ausgekocht und das Ungelöste durch Eisessig umkrystallisirt, wobei nach dem Erkalten das oktaedrische Tetranitronaphtalin α schön krystallisirt niederfällt. — Als Hauptprodukt dieser Operation tritt Tri-, in kleinsten Quantitäten Tetranitronaphtalin auf. Zwischen beiden steht der in Alkohol lösliche Antheil.

Im Eisessig, welcher zur ersten Krystallisation des Rohproduktes angewendet wurde, bleibt noch ein bei 98—115° C. schmelzbarer Körper gelöst, ausser einer kleinen Quantität der in Alkohol löslichen Substanz. Es scheint jedoch, dass ersterer ebenfalls Trinitronaphtalin α ist, dessen Schmelzpunkt aber durch das Vorhandensein der sich bei der Nitrirung immer bildenden harzartigen Substanz so herab gestimmt wurde.

Das Produkt der Verdampfung der salpetersauren Flüssigkeit löst sich in Alkohol, und wird den im Vorhergehenden rückständigen geistigen Flüssigkeiten beigemengt, da dieselben den nämlichen Körper enthalten.

Auf diese Weise erhält man Trinitronaphtalin sehr leicht, da dieselbe die Gefahren der Operation in zugeschmolzenen Röhren vermindert, man mit grösseren Quantitäten arbeiten kann und keine Verluste durch Explosionen, die beim Erhitzen über 100° immer stattfinden, auch wenn man täglich die gebildeten Gase ausströmen lässt, erleidet. Ausserdem bemerkte ich immer eine verminderte Bil-

dung harzartiger Materien, die bei der Reinigung ziemlich lästig werden.

Ich zeigte nun bis jetzt, wie es mir gelang, alle bei dieser Reaction auftretenden Produkte zu scheiden. Meine Aufmerksamkeit nahm alsdann der in Alkohol leicht lösliche Körper in Anspruch; derselbe krystallisirt daraus nicht und hatte diese Behandlung auf vorher angegebene Weise nur den Zweck, die Trennung in der angezeigten Ordnung zu bewerkstelligen. — Die alkoholische Lösung wird im Wasserbad zur Trockene gebracht und wieder in gerade der erforderlichen Menge kochendem Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten erhält man ausgezeichnet schöne weisse Krystalle, bei 212° C. schmelzbar, an der Luft etwas Feuchtigkeit anziehen, wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser sind, mit dem sie eine etwas gelblich gefärbte Lösung geben. Erhitzt sublimirt dieser Körper theilweise, in federbartartigen dem Salmiak ähnlichen Krystallen, und detonirt bei rascherer Erhitzung. — Alkohol löst davon fast unendliche Mengen, heisses Chloroform nur Spuren, und Eisessig bei 26° C. 7,5 pCt. auf.

Die analytischen Resultate sind folgende:

1.	Versuch.	Subst.	0,3459	gaben	CO_2	0,5771	u. H_2O	0,0862
2.	-	-	0,6947	-	-	1,1605	- -	0,1570
3.	-	-	0,4137	-	N vol. 25,0 C.C. bei 760 u. 24,5° C.			

	1. Versuch.	2. Versuch.	3. Versuch.	Theorie.
C	45,52	45,55	—	45,49
H	2,76	2,51	—	2,37
N	—	—	6,75	6,64

Diese Zahlen stimmen mit der Formel der Nitrophtalsäure $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$ überein.

Hr. Dr. Costa, welcher uns schon so oft hülfreiche Hand beim Studium vieler Körper durch seine Krystallformbestimmungen leistete, hatte auch hier wieder die Güte, einige gut ausgebildete Individuen dieser Substanz zu studiren. Er fand, dass sie einem der clinorhombischen Systeme angehören, und für das monoclinische stellte er für die Flächen folgende Formeln auf (Fig. 1 u. 2).

Fig. 1.

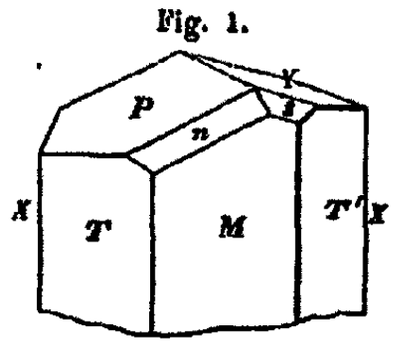
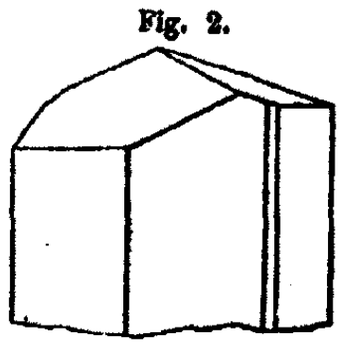


Fig. 2.



Nitrophtalsäure.

$s = +\frac{mP}{2}$ oder $+\frac{P}{2}$ Hemipyramide (Grund- oder abgeleitete).

$n = +\frac{m\mathbf{P}n}{2}$ Hemiclinopyramide
$P = +\frac{m\mathbf{P}\infty}{2}$ Hemiclinodoma
$y = -\frac{m\mathbf{P}\infty}{2}$ dito
} Diese beiden Formen gehören entweder demselben Clinodoma oder zwei verschiedenen an.

$T = \infty Pn$ Hemiclinoprisma
$T' = \infty Pn$ dito
} Clinoprisma.

$M = \infty P\infty$ Orthopinakoid.

Er setzte dabei voraus, dass die 4 Flächen n und s an beiden Enden des Krystalls sich symmetrisch wiederholen; da er aber bei demselben Krystall nur eine dieser Flächen und bei andern gar keine wahrnahm, überzeugte er sich, dass die Unregelmässigkeit grösser sei, als er anfangs voraussetzte. Er bemerkte dann bei einigen die Kante x modificirt, eine Kante, die obiger Hypothese zufolge dem Clinopinakoid angehören würde, ferner eine schmale Fläche längs der Combinationskante zwischen M und T', ohne dass dieselbe regelmässig bei M und T wiederkehren würde. Es führten ihn diese Bemerkungen zum Schluss, dass die Flächen s und n tetartoëdrische Formen zeigen, dass daher diese Krystallform dem tetartoëdrischen System nach Mohs oder einem der letzten di- oder triclinischen Systeme und wahrscheinlich dem letzteren angehören.

Die beobachteten Krystallformen zeigen also folgende einfache Formen:

$s = P'n$ oder P' Tetartopyramide
$n = {}'Pn$ oder ${}'P$ dito
} ${}'P'n$ oder ${}'P'$ Hemipyramide.

$T = \infty{}'P$
$T' = \infty P'$
} Hemiprismen $\infty{}'P'$.

Die Seite zwischen T' und M, $O = \infty P'\overline{m}$.

$M = \infty P\infty$ Brachipinakoid.
$x = \infty P\overline{\infty}$ Macropinakoid.
$P = oP$ Pinacoid oder Basis.
$y = +P\overline{\infty}$ Hemimacrodoma.

$$\underset{TT'}{\infty{}'P'} \,.\, \underset{\substack{O \\ \text{Seite zw.} \\ T' \text{ u. } M}}{\infty P'\overline{m}} \,.\, \underbrace{\underbrace{P'n \text{ oder } P'}_{s\ {}'P'n \text{ oder } {}'P'} \ \underbrace{{}'Pn \text{ oder } {}'P}_{n}} \,.\, \underset{M}{\infty P\infty} \,.\, \underset{x}{\infty P\overline{\infty}} \,.\, \underset{y}{+P\overline{\infty}} \,.\, \underset{P}{oP}$$

Marignac*) studirte eine Nitrophtalsäure, deren chemische Eigenschaften mit denen der von uns erhaltenen, wie wir weiter unten sehen werden, vollständig übereinstimmen. Er stellte dieselbe aus den sauren Mutterlaugen, die von der Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin zurückbleiben, dar und erhielt rhombische Tafeln, welche er von einem monoclinischen Prisma, mit Abstumpfung der spitzeren Ecken, die ihm die sechseckige Form geben, abgeleitet glaubt ($oP : \infty P = 104^0$, $\infty P : \infty P = 125^0$ ungefähr, $oP : \infty P\infty = 124^0$); dabei sollen die meisten Krystalle hemitropisch sein. — Ich bin überzeugt, dass der erwähnte Chemiker durch ein eingehenderes Studium dieser Krystalle zu demselben Resultat gelangt wäre als wir, und wird auch meinerseits die Reduction dieses Körpers zu Phtalsäure mit vollständiger Sicherheit schliessen lassen, ob wir es mit demselben, auf verschiedenem Wege erhaltenen Produkte zu thun hatten.

Nitrophtalsaurer Baryt. Man löst oben besprochene Säure in kochendem Wasser und trägt in Wasser suspendirten kohlensauren Baryt ein, doch so, dass derselbe nicht im Ueberschuss vorhanden bleibt. Die Reaction vollendet sich unter starkem Aufbrausen und in kurzer Zeit verwandelt sich die klare Flüssigkeit fast in eine Masse eines krystallinischen Niederschlages. Unter dem Mikroskop erscheint der nitrophtalsaure Baryt, bestehend aus kleinen durchsichtigen Blättchen, sehr brillant, fast weiss mit einem sehr leichten Stich in's Gelbe. Derselbe enthält kein Krystallwasser; kaltes und heisses Wasser lösen Spuren davon auf, sehr leicht lösen ihn Mineralsäuren und Essigsäure.

Bei 100° getrocknet gaben meine Analysen folgende Resultate:

a) Subst. 0,2058 gaben $BaSO_4$ 0,1386
b) - 0,1590 - $BaSO_4$ 0,1072.

	Versuch. a	Versuch. b	Theorie.
Ba	39,59	39,64	39,59

Diese Resultate führen also zu der Formel:

$$C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\Big\}Ba.$$

Nitrophtalsaures Silber. Auf dieselbe Weise dargestellt als das vorhergehende Salz, erhält man es als einen schweren weissen Niederschlag, der, getrocknet, beim Erhitzen explodirt und sich in Säuren leicht löst.

Subst. 0,3464 gaben AgCl 0,2348.

	Versuch.	Theorie.
Silber	51,01	50,82.

*) Gerhardt Bd. 3, pag. 485.

Seine Formel ist also $C_6 H_3 (NO_2) \begin{matrix} CO.O \\ CO.O \end{matrix} Ag_2$

Aus der Bildung dieser Säure aus Dinitronaphtalin glaube ich schon jetzt schliessen zu dürfen, dass die eine der Nitrogruppen im Benzolring des Naphtalins, das andere ausserhalb demselben im Neben-Nucleus enthalten ist. Ich will jedoch diese meine Meinung noch nicht mit voller Gewissheit aussprechen und werde später auf diesen Punkt nochmals zurückkommen.

Bei der oben angeführten Art der Operation habe ich niemals einen bei 147—154° C. schmelzenden, noch andere Körper als die angeführten entdecken können. Zu diesem Ende machte ich verschiedene Versuche, indem ich das Produkt mittelst mehrerer Flüssigkeiten verschiedene Male krystallisirte. Nachdem das Rohprodukt der Einwirkung von Salpetersäure auf Dinitronaphtalin α von Tetranitronaphtalin und Mononitrophtalsäure befreit und die ziemlich bedeutenden Mengen desselben (etwa 30 Gr.) durch Eisessig umkrystallisirt waren, löste ich dasselbe successive in vier Portionen Alkohol von 36°. Die ersten zwei Flüssigkeiten liessen nach dem Erkalten, dem Dinitro α sehr ähnliche, weissliche Nadeln fallen, zum Verwechseln für denjenigen, dem dieses Verhalten des Trinitronaphtalins noch nicht bekannt ist, was ich ebenfalls studirte. In den zwei letzten Mengen Flüssigkeit aber zeigten sich ausser diesen Nadeln kleine dickere, mit gebogenen Flächen versehene Krystalle. Ich krystallisirte beide Körper separat aus Eisessig um, und erhielt breite durchscheinende dünne Prismen und andererseits gruppirte durchsichtige brillante Krystalle. Letztere aus Chloroform krystallisirt wandelten sich fast vollständig in Krystalle mit gebogenen Flächen um; ausserdem waren nur einige sehr wenige wahre vierseitige Pyramiden wahrnehmbar, die jedoch den Schmelzpunkt 122° C. hatten (Schmelzp. des reinen Trinitronaphtalins α). Dieselben wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und erhielt ich dünne durchsichtige Blätter, die nach dem Trocknen das Aussehen von Dinitronaphtalin β hatten.

Vererwähnte breite durchscheinende dünne Prismen, nochmals aus minder concentrirter Lösung in Eisessig umkrystallisirt, gaben ebenfalls Krystalle mit gebogenen Flächen, gleich den obigen, vom Schmelzpunkt 118° C. Man sieht also, wie der Habitus der Krystalle von den Lösungsmitteln abhängt, gleichwohl die Schmelzpunkte dieser (reinen) Körper zwischen 110—122° variiren. Immer, wenn ich schliesslich aus Eisessig und Chloroform umkrystallisirte, hatten sie dieselbe Form und Schmelzpunkt. Ebenso ändert die Concentration der Flüssigkeiten das Aussehen. So erhielt ich aus einer sehr concentrirten Lösung reinen Trinitronaphtalins α in Chloroform sehr dicke

Krystalle mit gebogenen Flächen, deren Schmelzpunkt und chemische Analyse jedoch mit dem reinen Produkte übereinstimmten.

In seinem Bericht an die chemische Gesellschaft zu St. Petersburg beschreibt Hr. Beilstein ein Trinitronaphtalin mit dem Schmelzpunkt 147° C., über welches er mir einige Details in einem Privatbrief mittheilte. Obwohl dasselbe mir schon öfters durch die Hände lief, erwähnte ich es doch bis jetzt noch nicht, da es sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dinitro α unter den von mir beschriebenen Umständen nicht bildet. Ich theilte aber diesem Chemiker privatim andere Processe seiner Bildung mit und fand den Schmelzpunkt dieses Trinitronaphtalins in reinem Zustande zu 154° C. Dasselbe wurde auf die von Hrn. Beilstein beschriebene Weise durch die Reaction von 5 Th. rauchender Salpetersäure von 45° mit 5 Th. Schwefelsäure von 66° auf 1 Th. Dinitronaphtalin α und Erwärmung während 8 Minuten, bis sich eine ölige Schicht über der Flüssigkeit bildet, erhalten. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, ausgewaschen und der Niederschlag getrocknet. Bei Anwendung von 7 Gr. Dinitronaphtalin erhielt ich die gleiche Menge Rohprodukt; dasselbe wurde in 15 Gr. Eisessig gelöst, wobei nur eine Spur eines weissen Pulvers rückständig blieb. Die erhaltenen Krystalle wogen 5 Gr. und ihr Schmelzpunkt war bei 143° C. Die Mutterlauge gab, mittelst Wasser niedergeschlagen, nur noch eine sehr kleine Menge desselben Körpers, der jedoch in etwas niedrigerer Temperatur schmolz. Die erhaltenen Krystalle behandelte ich mit 150 Gr. kochendem Chloroform in zwei verschiedenen Gefässen; das erste gab Krystallgruppirungen, deren Schmelzpunkt bei 148° C. lag, während die des zweiten bei 154° schmolzen. Beide Mutterlaugen concentrirt gaben noch Krystalle, schmelzbar bei 147°. Diese Differenzen verschwinden beim Umkrystallisiren, da sie nur von einer kleinen Quantität verharzter Materien herrühren. Das bei 154° schmelzende Produkt nahm ich für rein und analysirte es nach dem Trocknen bei 100° C.

a) Subst. 0,3997 gab CO_2 0,6711 und H_2O 0,0805.
b) - 0,3111 - N : V = 45,5 C.C., $P = 759$, $T = 22,5$.

	Versuch.	Theorie.
C	45,79	45,62
H	2,23	1,90
N	16,49	15,97.

Diese Berechnung stimmt also mit $C_{10}H_5(NO_2)_3$ überein.

In Folgendem theile ich nochmals die Analyse des von mir beschriebenen Trinitronaphtalins mit, da ich bei meiner letzten Publikation die Stickstoffbestimmung nicht mit anführte.

a) Subst. 0,3179 gab CO_2 0,5328 und H_2O 0,0647
b) - 0,3797 - N : V = 56 C.C., $P = 756$, $T = 23,75$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	45,70	45,62
H	2,26	1,90
N	16,45	15,97.

Wie man also sieht, geben verschiedene Weisen der Nitrirung des Dinitronaphtalin α verschiedene Produkte: ein Trinitronaphtalin schmelzbar bei 122°, das andere bei 147° (Beilstein) oder 154° (Aguiar). Die Bildung dieses letzteren Körpers kann fast augenblicklich geschehen, ohne dabei künstliche Erwärmung anwenden zu müssen, wenn man folgendermassen verfährt. Man giesst 150 Gr. rauch. Salpetersäure von 45° über 9 Gr. Dinitronaphtalin α, und setzt unter Umrühren 150 Gr. engl. Schwefelsäure von 66° B. zu. Die Lösung wird nach und nach klar, und nach dem Erkalten giesst man dieselbe in kaltes Wasser. Man erhält so fast die theoretische Menge Trinitronaphtalin, welches, wenn durch Chloroform umkrystallirt, zuerst den Schmelzpunkt 148° und dann 154° besitzt, und in seiner Totalität Trinitronaphtalin nach Beilstein darstellt. —

Ich will mich nicht mehr weiter über diesen Gegenstand ausbreiten, da ich nicht in fremdes Gebiet eindringen will. — Wie ich Hrn. Beilstein privatim mittheilte, erhielt ich durch einfache Einwirkung von Salpetersäure auf Dinitronaphtalin α und Kochen während einiger Tage Krystalle, welche durch Alkohol gereinigt bei 150°, und umkrystallirt bei 154° schmolzen. Es sind dies schiefe Prismen mit rhombischer Basis, sehr hart, ungleich gelber als das Trinitronaphtalin α und nichts anderes als der von Hrn. Beilstein beschriebene Körper. Ich bin daher überzeugt, dass die Dauer der Einwirkung und vielleicht auch die Temperatur einen grossen Einfluss auf die Bildung von Isomerien ausüben, wenn man sonst unter denselben Umständen arbeitet.

Behandelt man auf dieselbe Weise, wie ich im Eingang dieses Artikels erwähnte, Dinitronaphtalin β (Schmelzp. 170° C.), so erhält man Trinitronaphtalin β (Schmelzp. 218°) und Tetranitronaphtalin (Schmelzp. 200° C.). Man trägt in einen Ballon 15 Gr. Dinitronaphtalin β (chem. rein) und 250 Gr. rauch. Salpetersäure von 45° B. ein, und kocht während 8 Stunden bei sehr mässigem Feuer. Die Flüssigkeit reducirt sich auf ein Fünftel, und nun lässt man 24 Stunden krystallisiren. Die farrenkrautähnlichen beinahe weissen Krystalle wogen abgepresst etwa 8 Gr. Die rückbleibende Salpetersäure wurde abgedampft, und wog die gewonnene feste Substanz etwa 10 Gr. — Die Krystalle schmelzen bei 213° C. Sie wurden mit etwa 130 Gr. Chloroform behandelt, woraus, da darin sehr wenig löslich, sich nur sehr kleine Mengen eines bei 216° schmelzenden

Körpers abschieden, welcher sich durch sein Verhalten in der alkoholischen Lösung als Trinitronaphtalin β, verunreinigt durch etwas Tetranitronaphtalin β, herausstellte. Der Rückstand löste sich sehr gut in heissem Eisessig und gab dann den in Salpetersäure gebildeten sehr ähnliche Krystalle, schmelzbar bei 218° C. Durch Alkohol wurden dieselben nochmals umkrystallisirt, und zeigten sich dann als die diesem Körper charakteristischen kleinen Prismen des monoklinischen Systems. Die essigsaure Mutterlauge wurde bis zur Hälfte eingedampft und liess noch mehr Krystalle von Trinitronaphtalin β fallen, die jedoch bei 214° C. schmolzen. — Das ganze Krystallisations-Produkt der Salpetersäure besteht demnach fast ausschliesslich aus Trinitronaphtalin.

Der aus der Salpetersäure gewonnene Rückstand gab an Alkohol von 36° einen sehr löslichen Körper ab, der sehr gefärbte Lösungen bildete. Es wurde schliesslich in heissem Weingeist aufgelöst und nun erhielt ich sehr biegsame fast weisse Nadeln von Tetranitronaphtalin, die bei 200° C. schmolzen; dennoch bildeten sich relativ nur kleine Mengen dieses Körpers und durch Eindampfen der geistigen Mutterlauge noch eine weitere Menge desselben, aber gefärbtere Krystalle. — Die vorerwähnte gelbgefärbte alkoholische Lösung wurde im Wasserbad eingedampft, in kaltem Wasser gelöst, welches eine harzartige Materie und noch einiges Tetranitronaphtalin niederschlägt. Die abfiltrirte klare Lösung wurde zur weiteren Reinigung wieder abgedampft und Lösen, Filtriren und Abdampfen so oft wiederholt, bis sich der Rückstand klar in Wasser löste und alle Salpetersäure verjagt war. Es besteht derselbe aus einer eigenthümlichen Nitrophtalsäure, deren Eigenschaften ich eben studire, und über welche ich später berichten werde.

Zum Schluss will ich noch eines Processes gedenken, welcher mit der grössten Leichtigkeit Trinitronaphtalin β bilden lässt. Man vermischt 10 Gr. Dinitronaphtalin β mit 50 Gr. rauch. Salpetersäure von 45° B. und fügt 50 Gr. conc. engl. Schwefelsäure von 66° B. zu. Es entsteht eine klare Lösung, und beim Umrühren, ohne die geringste Erwärmung vollendet sich die Reaktion, indem die Flüssigkeit fast zu einer festen Masse erstarrt. Nach dem Erkalten vermischt man mit Wasser, und süsst aus. Man erhält 11 Gr. trockener Substanz, welche bei 207° schmilzt. Bei der ersten Krystallisation aus Eisessig erhält man gleich 8 Gr. reinen Trinitronaphtalins β (Schmelzp. 218°), während die Mutterlauge desselben noch weitere Mengen desselben Körpers schmelzbar bei 212° liefert. Der davon bleibende Rest der essigsauren Flüssigkeit liefert noch eine Spur eines Produktes, welches bei 145° schmilzt. Dasselbe ist aber kein definirter Körper, und jedenfalls in seinem Haupttheil durch harzige Materien verunreinigtes Dinitronaphtalin, welches der Reaktion entging.

Ich glaube dies ist wohl die beste Art, Trinitronaphtalin β zu erzeugen und hat man nicht nöthig, Umkrystallisirungen u. s. w. wie bei der gewöhnlichen Bildung aus Naphtalin und Salpetersäure vorzunehmen.

Unter diesen Umständen bildet sich also, wie man sieht, aus dem Dinitronaphtalin β nur ein Trinitronaphtalin.

Ich schliesse damit für heute ab, indem ich diesen Stoff noch nicht für vollständig erschöpft betrachte. und bin überzeugt, dass, wenn einmal von der praktischen Seite völlig bekannt, diese Notizen wohl einige Anhaltspunkte zum theoretischen Studium der Isomerien geben können.

Chemisches Laboratorium der pol. Schule, den 26. October 1872.

---

241. Aug. Kekulé und A. Franchimont: Ueber das Triphenylmethan.

(Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 10. Novbr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe werden dermalen allgemein und fast ausschliesslich als Derivate des Benzols angesehen; also als Benzol in welchem Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradikale ersetzt sind. Die grossen Vortheile dieser Anschauung sind allgemein bekannt und brauchen daher nicht mehr erörtert zu werden. Es dürfte jetzt eher an der Zeit sein vor allzugrosser Einseitigkeit zu warnen und daran zu erinnern, dass alle aromatischen Substanzen auch noch in anderer Weise aufgefasst werden können, so nämlich, dass man sie auf Substanzen aus der Klasse der Fettkörper bezieht, indem man in diesen eine gewisse Anzahl von Wasserstoffatomen sich durch Reste des Benzols ersetzt denkt. Für die Alkohole, die Aldehyde und die Säuren der aromatischen Gruppe ist diese Auffassung schon seit lange geläufig; auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe ist sie bisher nur in vereinzelten Fällen und niemals mit systematischer Durchführung angewandt worden. Eine systematische Anwendung dieses Princips führt, wenn man zunächst von dem einfachsten Kohlenwasserstoff aus der Klasse der Fettkörper, dem Methan ausgeht, zu folgender Reihe:

$CH_3 . C_6H_5$	Phenylmethan
$CH_2 . (C_6H_5)_2$	Diphenylmethan
$CH . (C_6H_5)_3$	Triphenylmethan
$C . (C_6H_5)_4$	Tetraphenylmethan.

Der erste Kohlenwasserstoff dieser Reihe ist nichts Anderes als das Toluol, welches jetzt gewöhnlich als Methylbenzol aufgefasst wird.

Der zweite Körper der Reihe ist der von Jena schon beobachtete und von Zincke genauer untersuchte Kohlenwasserstoff, welchen der letztere auch als Benzylbenzol bezeichnet hat. Ueber den dritten Kohlenwasserstoff der Reihe, des Triphenylmetan soll jetzt berichtet werden.

Als Material zur Darstellung dieses Körpers wurde einerseits das von Otto entdeckte Quecksilberdiphenyl verwendet, mit Hülfe dessen schon Otto, wenngleich vergeblich, die Darstellung des Diphenyläthylens versucht hatte; andrerseits das aus dem Bittermandelöl sich herleitende Benzylenchlorid: $C_6H_5.CHCl_2$. Da das Quecksilberdiphenyl erfahrungsmässig nur einen seiner beiden Benzolreste eliminirt, um ihn beispielsweise gegen Chlor auszutauschen und so Quecksilberphenylchlorid zu erzeugen, wurden auf ein Mol. Benzylenchlorid zwei Mol. Quecksilberdiphenyl in Anwendung gebracht. Die Substanzen wurden in zugeschmolzenen Röhren auf 150—155° erhitzt und der gebildete Kohlenwasserstoff dann mit Aether ausgezogen Die gleichzeitig in geringer Menge gelösten Quecksilberphenylverbindungen wurden durch Erwärmen mit Salzsäure und mit Natronlauge zerstört und der Kohlenwasserstoff schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder besser aus heissem Benzol gereinigt.

Das Triphenylmethan ist ein fester, schön krystallisirender Körper. Er schmilzt bei 92°,5 und scheint bei etwa 355° zu sieden. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, in siedendem Alkohol, heissem Benzol, etc. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich sowohl beim Erkalten als beim Verdunsten in wohlausgebildeten, stark glänzenden und luftbeständigen Krystallen aus. Eine Lösung in heissem, reinem Benzol setzt beim Erkalten grosse wasserhelle Krystalle von völlig verschiedener Form ab, die beim Liegen an der Luft weiss und undurchsichtig werden und sich dann leicht zu Pulver zerreiben lassen. Ein solches Verwittern eines aus Benzol krystallisirten Kohlenwasserstoffs ist bis jetzt wohl nicht beobachtet worden und schien Anfangs schwer zu deuten. Der Versuch lehrte bald, dass diese Krystalle eine Verbindung von Triphenylmethan und Benzol sind, und dass sie auf 1 Mol. Triphenylmethan genau 1 Mol. Benzol enthalten. Die Verbindung schmilzt bei 76°, verliert dabei allmälig das Benzol und schmilzt schliesslich wie das aus Alkohol krystallisirte Triphenylmethan bei 92°,5. Werden die Krystalle der Luft ausgesetzt, so lassen sie unter allen Erscheinungen des Verwitterns Benzol entweichen; die nach einigen Stunden gebildeten Verwitterungs-Pseudomorphosen lassen sich leicht zu Pulver zerreiben; sie sind reines Triphenylmethan von dem Schmelzpunkt 92°,5. Aus Toluol krystallisirt auffallender Weise nur Triphenylmethan aus; eine Verbindung beider Kohlenwasserstoffe konnte nicht erhalten werden.

Zahlreiche Analysen des Triphenylmethans stimmen genau mit der Formel: $C_{19}H_{16} = CH(C_6H_5)_3$ überein.

Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Triphenylmethan selbst beim Erhitzen nur äusserst langsam angegriffen. Rauchende Schwefelsäure erzeugt schon in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen eine Sulfosäure, welcher nach einer Analyse des Barytsalzes die Formel: $CH(C_6H_4 . SO_3H)_3$ zukommt. Das in Wasser lösliche, aber durch Alkohol fällbare Barytsalz bildet feine weisse Nadeln. Andere Salze konnten nicht krystallisirt erhalten werden, aber die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff dargestellte Säure erstarrte nach dem Eindampfen bei längerem Stehen zu einer krystallinischen Masse. Die Nitroderivate des Triphenylmethan's scheinen wenig erquickliche Eigenschaften zu besitzen und sind bis jetzt nicht näher untersucht worden. In Betreff anderer Substitutionsprodukte haben wir uns vorläufig mit der Beobachtung begnügt, dass Brom substituirend einwirkt.

---

242. Aug. Kekulé und A. Franchimont: Ueber das Benzophenonchlorid und die Bildung von Anthrachinon bei der Darstellung von Benzophenon.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn).
(Eingegangen am 10. Nov.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Das in der vorhergehenden Notiz erwähnte Tetraphenylmethan sollte, nach den in Betreff des Triphenylmethans gemachten Erfahrungen, durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf das Chlorid des Benzophenons dargestellt werden können. Dies veranlasste uns, die Reindarstellung des Benzophenonchlorids zu versuchen, obgleich dieser Körper, nach Behr's Angaben*), sich bei der Destillation zersetzt und deshalb nicht in reinem Zustand erhalten werden kann. Wir fanden bald, dass das Benzophenonchlorid mit ausnehmender Leichtigkeit in völlig reinem Zustand erhalten werden kann, und dass es fast ohne Zersetzung und bei auffallend constantem Siedepunkt überdestillirt, wenn man die Destillation bei stark vermindertem Luftdruck und in einem schwachen Luftstrom vornimmt. Wird Benzophenon mit Phosphorsuperchlorid 1 bis 2 Stunden am Rückflusskühler auf 140° bis 160° erhitzt und das Produkt in einem Apparat der Destillation unterworfen, in welchem mittelst einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe ein luftverdünnter Raum erhalten wird, während gleichzeitig eine durch den Tubulus des Siedegefässes eingeführte und mit einer feinen Spitze in die siedende Flüssigkeit eingeführte Röhre

*) Diese Berichte 1870. 752.

einen schwachen Luftstrom vermittelt, so geht anfangs nur Phosphoroxychlorid über; später destillirt fast reines Benzophenonchlorid und es bleibt nur ein sehr geringer verkohlender Rückstand. Durch einmalige Rectification in demselben Apparat wird das Benzophenonchlorid völlig rein erhalten. Bei einem Druck von 671^{mm} war der Siedepunkt sehr constant 220°.

Das Benzophenonchlorid ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit; sp. Gew. 1,235 bei 18,5°. Es siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung bei 298°—300°, oder, wenn sich der ganze Quecksilberfaden im Dampf befindet, bei 305°. Es ist fast geruchlos und nimmt erst durch Anziehen von Feuchtigkeit den Geruch von Benzophenon und Salzsäure an. Von Wasser wird es in der Kälte nur sehr langsam, in der Hitze rasch zersetzt; dabei wird Benzophenon regenerirt. Wir haben u. a. die Einwirkung von Natriumaethylat, von essigsaurem Silber und von benzoesaurem Silber auf Benzophenonchlorid versucht, sind aber bis jetzt zu keinen bestimmten Resultaten gekommen. Die Untersuchung der bei Einwirkung von Quecksilberdiphenyl entstehenden Produkte ist noch nicht beendigt.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir noch erwähnen, dass wir bei der Darstellung des Benzophenons das Auftreten einer geringen Menge von Anthrachinon beobachtet haben. Dabei müssen wir zunächst bemerken, dass das Benzophenon durch Destillation von benzoesaurem Kalk ohne Zusatz von Aetzkalk dargestellt worden war. Als das durch Destillation schon einigermassen gereinigte Benzophenon aus Aether umkrystallisirt wurde, zeigten sich auf den voluminösen Benzophenonkrystallen feine, gelbe, in Aether verhältnissmässig schwer lösliche Nadeln. Die höher siedenden Antheile des Benzophenons lieferten grössere Mengen dieser Substanz und auch aus dem bei etwa 340° überdestillirten nicht mehr erstarrenden Antheil setzten sich nach Zusatz von Aether dieselben Nadeln ab. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Benzol zeigten die Krystalle genau die Zusammensetzung und auch alle Eigenschaften des Anthrachinons. Sie schmolzen bei 275°, sublimirten schon unter dem Schmelzpunkt, gaben beim Erwärmen mit Zinkstaub und Kalilauge die charakteristische violettrothe Lösung, lieferten beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen, etc.

Diese Bildung des Anthrachinons scheint uns nicht ohne Interesse. Sie kann nicht wohl einer Verunreinigung der Benzoesäure zugeschrieben werden; dazu war die Menge des gebildeten Anthrachinons zu beträchtlich. Man muss vielmehr annehmen, das Anthrachinon entstehe durch eine eigenthümliche Condensation der Benzoesäure. Diese Annahme dürfte sogar einigermassen wahrscheinlich erscheinen, wenn man bedenkt, dass das Anthrachinon die Zusammensetzung eines zweiten Anhydrids der Benzoesäure besitzt. Man hat nämlich:

$2\ C_7\ H_6\ O_2 - H_2\ O = C_{14}\ H_{10}\ O_3$ Benzoyl-Anhydrid.
$C_{14} H_{10} O_3 - H_2\ O = C_{14}\ H_8\ O_2$ · Anthrachinon.

In welcher Weise diese Condensation gedacht werden kann, wollen wir für den Augenblick nicht eingehender erörtern; wir bemerken nur, dass unter den verschiedenen Vorstellungen, die man sich bilden kann, eine ist, welche zu der jetzt gebräuchlichen Anthrachinonformel führt, dabei aber den beiden Sauerstoffatomen ihren Platz an den mittleren Kohlenstoffatomen des Anthracens anweist.

Ein andres Nebenprodukt bei der Darstellung des Benzophenons trat in so geringer Menge auf, dass es bis jetzt nicht näher untersucht werden konnte. Aus den am höchsten siedenden Produkten von der Rectification des rohen Benzophenons schieden sich nämlich bei Zusatz von Aether feine Krystalle aus, die sich schwer in Aether, noch schwerer in Alkohol, dagegen leicht in Benzol lösten und durch Umkrystallisiren in Form glänzender Prismen erhalten wurden. Der Schmelzpunkt wurde bei 145° gefunden. Eine, freilich nur mit sehr wenig Substanz ausgeführte Verbrennung führte zu Zahlen, welche am besten mit der Formel: $C_{14}\ H_{10}$ übereinstimmen.

---

243. Karl Heumann: Ueber chlorirte Azoderivate des Benzols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXVIII; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus; eingegangen am 9. November.)

Bis jetzt sind zwei isomere Modifikationen des Monochlornitrobenzols bekannt, welche nach Jungfleisch's Untersuchungen leicht durch Nitriren von Monochlorbenzol mittelst rauchender Salpetersäure zu erhalten sind. Es war nun interessant zu wissen, in wie weit sich die Verschiedenheit dieser Körper, welche ausser durch die Schmelzpunkte noch besonders durch die daraus bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure entstehenden Chloraniline dokumentirt wird, auch auf andere Derivate erstreckt.

Bekanntlich ist das Chlor im Monochlorbenzol so fest an den Kohlenstoffkern gebunden, dass es durch Kalihydrat nicht herausgenommen wird, während die Nitrogruppe des Nitrobenzols leicht durch alkoholische Kalilösung theilweise oder ganz reducirt werden kann und so die Bildung der complicirteren Azoderivate des Benzols veranlasst. Monochlornitrobenzol wird daher durch Behandlung mit alkoholischem Kali Azoderivate liefern müssen, in welchen 2 Atome H durch 2 Atome Cl ersetzt sind, weil sich bei ihrer Bildung immer zwei Benzolkerne zu einem Molekül vereinigen. In der Natur der Sache liegt es also, dass bei allen Chlorsubstitutionen des Azobenzols, Azoxybenzols etc. zwei Atome Chlor die geringste Menge ist, die sich in einem Molekül des Körpers findet.

Festes Chlornitrobenzol (α Modifikation), das vollständig von der gleichzeitig bei der Bereitung entstehenden flüssigen isomeren Verbindung befreit war und den richtigen Schmelzpunkt (83°) zeigte, wurde mit wenig Alkohol übergossen und etwa mit dem anderthalbfachen Volum concentrirter alkoholischer Kalilösung erwärmt. Bald war sämmtliches Chlornitrobenzol gelöst, die Flüssigkeit nahm eine braune Farbe an und bei einer bestimmten Temperatur begann plötzlich eine so heftige Reaktion, dass, besonders wenn zu Anfang nur sehr wenig Alkohol beigefügt worden war, der ganze Inhalt des Gefässes weit herausgeschleudert wurde. Doch ist immer noch Zeit, die allzu stürmisch werdende Einwirkung des Kalis durch Verdünnung mit Alkohol zu mildern. Am besten nimmt man das Erwärmen auf einem erhitzten Sandbade vor und entfernt die Lampen in der Nähe, damit sich die massenhaft entwickelten Alkoholdämpfe nicht entzünden können; Anwendung einer Retorte mit Kühlrohr kann ich nicht empfehlen, weil das Uebersteigen der dickflüssigen Masse fast unvermeidlich ist. Sobald die Reaktion eingetreten ist, nimmt man Kolben oder Bechergas von der Wärmequelle weg, worauf der Inhalt so lange von selbst fortsiedet, bis die Einwirkung vollendet ist, fügt alsdann, um ganz sicher zu gehen, noch etwas Kalilösung hinzu und kocht einige Minuten damit auf dem Sandbad. Beim Erkalten bildet sich ein Krystallbrei, der aus braunen, oft zolllangen, haarähnlichen Nadeln besteht, deren Reinigung aber nur auf umständliche Weise — (durch Waschen mit Wasser und vier bis fünfmaliges Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle und ebenso häufiges Umkrystallisiren) — zu bewerkstelligen ist. Auf diese Weise erhält man blassgelbe Krystallnadeln von schönem Seideglanz, die sich in Wasser gar nicht, in kaltem Alkohol nur wenig, leichter dagegen in siedendem auflösen.

Die Analyse ergab die Formel $C_{12} H_8 Cl_2 N_2 O$, welche dem Dichlorazoxybenzol angehört.

	Theorie.	Versuch. I.	II.	III.
Kohlenstoff	53,93	54,27	54,02	—
Wasserstoff	3,00	3,32	3,17	—
Stickstoff	10,49	—	—	—
Chlor	26,59	—	—	26,47
Sauerstoff	5,99	—	—	—
	100,00			

Die Struktur dieses Körpers ergiebt sich aus der Formel:

$$C_6 H_4 Cl N \cdots N Cl H_4 . C_6$$
$$O$$

Sein Schmelzpunkt liegt bei 155—156°, stärker erhitzt verdampft er und sublimirt unzersetzt.

Bei der Einwirkung der Kalilösung auf Chlornitrobenzol bilden sich ausser dem die Hauptmasse ausmachenden Dichlorazoxybenzol noch jene ölartigen, aromatisch riechenden und nicht krystallisirbaren Produkte von rother Farbe, wie sie auch bei der Behandlung des nicht chlorirten Nitrobenzols mit alkoholischem Kali entstehen. Wasser löst einen Theil dieser Stoffe auf und färbt sich dadurch dunkelroth, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich jedoch das Gelöste fast vollständig wieder aus.

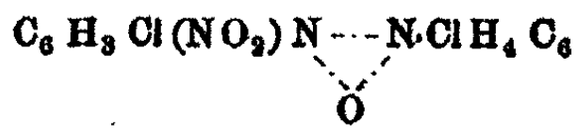
Die flüssige (β) Modifikation des Chlornitrobenzols, welche durch öfteres Erstarrenlassen in einer Kältemischung, Abpressen und Ausziehen mit Alkohol in reinem Zustande dargestellt worden war, lieferte bei der Behandlung mit Alkohol und Kali zwar immer geringe Mengen ganz desselben Dichlorazoxybenzols, wie bei Anwendung der festen, bei 83° schmelzenden, Modifikation, doch war die Reaktion bei Weitem nicht so lebhaft und selbst bei wiederholtem Kochen mit überschüssiger Kalilösung blieb immer noch unverändertes Chlornitrobenzol zurück. Es scheint somit die flüssige Modifikation desselben kein besonderes Azoderivat zu liefern und das erhaltene Dichlorazoxybenzol stammte wohl von einer geringen Menge der festen (α) Modifikation, welche noch im flüssigen Chlornitrobenzol enthalten war, obwohl dasselbe den richtigen Schmelzpunkt (+ 15°) zeigte; desto bedeutender war aber die Bildung von flüssigem Chloranilin, das in der Kälte nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Dichlorazoxybenzol lässt sich leicht nitriren. Beim Eintragen in erwärmte rauchende Salpetersäure löst es sich unter schwacher Entwicklung rother Dämpfe, und beim Abkühlen oder auf Zusatz von Wasser scheidet sich der hellgelbe Nitrokörper aus, den man nach dem Waschen mit Wasser in kochendem Alkohol löst und welcher alsdann beim Erkalten filzähnliche Flocken liefert, die aus kleinen Nädelchen gebildet sind; selbst bei noch so langsamem Abkühlen der Lösung gelang es nicht grössere Krystalle darzustellen. Die Analyse dieses Körpers gab Zahlen, welche der Zusammensetzung eines Dichlormononitroazoxybenzols entsprechen, d. h. des Dichlorazoxybenzols, in welchem nur 1 At. H durch die Nitrogruppe ersetzt ist.

	Theorie.	Versuch. I.	II.	III.
Kohlenstoff	46,15	46,44	—	—
Wasserstoff	2,24	2,49	—	—
Chlor	22,76	—	22,60	22,66
Stickstoff	13,46	—	—	—
Sauerstoff	15,39	—	—	—
	100,00			

Ein Dichlordinitroazoxybenzol würde dagegen 40,34 pCt. C, 1,68 pCt. H und 19,61 pCt. Cl verlangen.

Der neue Körper würde sonach mit folgender Formel zu versehen sein:



Eigenthümlich ist es, dass nur eine einzige Nitrogruppe in das Molekül eingetreten ist, während doch keine Gründe vorliegen, weshalb sich der eine Benzolkern leichter nitriren solle wie der andere; übrigens erhielt auch schon Zinin analoge Verbindungen beim Nitriren des nicht chlorirten Azoxybenzols.*)

Es gelang ihm nämlich zwei isomere Mononitroazoxybenzole darzustellen, deren Verschiedenheit aber keinenfalls darin beruhen kann, dass die Nitrogruppe in verschiedene Benzolkerne eingetreten ist, weil hierdurch die relative Lage jener Gruppe im Molekül nicht verändert wird.

Das Dichlormononitroazoxybenzol schmilzt bei 134° und ist in Wasser gar nicht, in kaltem und selbst in siedendem Alkohol nur äusserst schwer löslich; es besitzt schönen Seideglanz und zeichnet sich durch bedeutende Biegsamkeit seiner Krystallnadeln aus, wodurch das Pulvern derselben sehr erschwert wird Reduktionsversuche des Körpers mit alkoholischem Schwefelammonium scheinen befriedigende Resultate zu liefern, doch ist es schwierig, die wahrscheinlich entstehende Amidoverbindung rein zu erhalten. Weitere Versuche werden hoffentlich zu günstigem Ergebniss führen.

Sehr interessant ist das Verhalten des Dichlorazoxybenzols zu rauchender Schwefelsäure. Meine Erwartungen, eine Sulfosäure sich bilden zu sehen, wurden nicht erfüllt, dagegen entstand beim Eintragen der trockenen Substanz in rauchende Schwefelsäure eine beträchtliche Wärmeentwicklung, die Krystalle lösten sich und die schwarzrothe Flüssigkeit nahm einen sehr schönen grüngoldnen metallischen Reflex an, wie er auch den Anilinfarbstoffen eigenthümlich ist. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, welche nach dem Waschen mit Wasser in siedendem Alkohol gelöst wurden und durch mehrmaliges Kochen dieser Lösung mit Thierkohle endlich ein reines Produkt gaben, das in langen rothgelben Nadeln krystallisirte.

Die Vermuthung lag nahe, dass die Schwefelsäure wasserentziehend auf das Molekül des Dichlorazoxybenzols gewirkt haben möchte, wodurch ein Dichlorazophenylen entstanden sein würde, dessen

---

Jahresbericht f. 1860. 408. u. a. a. O.

Formel: $C_6H_3Cl = N - N = ClH_3C_6$ sich von der jenes Körpers:
$C_6H_4Cl - N - N - ClH_4C_6$
O

nur durch H_2O unterscheidet. Die Analysen ergaben aber, dass die Schwefelsäure nicht in dieser Weise gewirkt hatte, sondern dass nur 1 Atom O abgespalten wurde und aus dem Dichlorazoxybenzol Dichlorazobenzol entstanden war.

	Theorie.	Versuch. I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	57,37	57,12	57,58	—	—
Wasserstoff	3,18	3,32	3,50	—	—
Chlor	28,29	—	—	28,01	28,12
Stickstoff	11,16	—	—	—	—
	100,00				

Dieser Körper, das Dichlorazobenzol, schmilzt bei 183°, löst sich nicht in Wasser und wenig in kaltem Alkohol, dagegen leichter in siedendem und krystallisirt alsdann beim Erkalten in langen gelbrothen Nadeln, welche jedoch jenen grün metallischen Reflex nicht besitzen, der bei der Darstellung dieses Körpers aufgetreten war. Die Wirkungsweise der Schwefelsäure erscheint einigermassen auffallend, und es ist nur anzunehmen, dass das Dichlorazobenzol nicht der einzige Körper ist, der bei jener Reaktion aus dem Dichlorazoxybenzol entsteht. Die Ausbeute ist keine allzugeringe, doch bilden sich immerhin beträchtliche Mengen von Farbstoffen und anderen nicht krystallisationsfähigen Körpern; möglich also dass der austretende Sauerstoff von einer dieser Verbindungen in Anspruch genommen wird.

Genau derselbe Körper bildet sich auch auf andere Weise aus Dichlorazoxybenzol, nämlich durch Destillation desselben mit alkoholischem Kali, wie dies auch die Analogie mit Azoxybenzol nicht anders erwarten liess.

Wenn man festes Chlornitrobenzol mit alkoholischer Kalilösung erwärmt und nach beendeter Reaktion die Flüssigkeit in einer Retorte der Destillation unterwirft, so geht zunächst der Alkohol über, auf einmal aber wirkt das geschmolzene Kali äusserst heftig auf das bereits gebildete Dichlorazoxybenzol ein dichter rothgelber Rauch füllt Kühlrohr und Vorlage an und im Nu ist der ganze Rückstand in der Retorte in poröse Kohle verwandelt. Dicke Rinden eines gelbrothen Sublimats überziehen die Innenwände des Kühlrohrs und der Vorlage, während gleichzeitig bei der Destillation weissgelbe Oeltropfen übergehen, welche bei näherer Untersuchung als Chloranilin erkannt wurden. Durch Lösen in Salzsäure, Fällen mit Natronlauge und Schütteln mit

Aether wurde dasselbe rein erhalten und krystallisirte alsdann leicht in der bekannten oktaëderähnlichen Form. Der Schmelzpunkt dieses Körpers war 64° und er ist daher identisch mit dem Chloranilin, das von Hrn. A. W. Hofmann aus Chlorisatin und später von Hrn. Sokoloff bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf festes Chlornitrobenzol erhalten worden ist.

Bei jener bedeutenden Reaktion während der Destillation des Chlornitrobenzols mit Kali ist das Auftreten nicht unbeträchtlicher Mengen von Ammoniak nicht auffallend, sondern findet seinen Grund einfach in der tiefergehenden Zersetzung vorhandener stickstoffhaltiger Körper. Natürlich ist unter solchen Umständen die Ausbeute des gewünschten Destillationsprodukts nur eine verhältnissmässig geringe, doch wird auch in diesem Falle Hrn. Rasenack's Vorschrift, bei der Darstellung des Azobenzols Kochsalz vor der Destillation zuzusetzen,*) mit Vortheil angewandt werden können. Die erhaltenen gelbrothen Krystallrinden werden zur Entfernung des Chloranilins mit Salzsäure und Wasser gewaschen und zur weiteren Reinigung zweimal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse des so erhaltenen Körpers gab 57,64 pCt. Kohlenstoff und 3,31 pCt. Wasserstoff; Zahlen, die wie vorauszusehen war, vollständig mit der Zusammensetzung des Dichlorazobenzols harmoniren, denn dieses verlangt 57,37 pCt. Kohlenstoff und 3,18 pCt. Wasserstoff. Die Krystalle bilden röthlich-gelbe Nadeln, welche bei 183° schmelzen und überhaupt mit dem durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Dichlorazoxybenzol entstandenen Produkte vollkommen identisch sind.

Die Wirkung reducirender Agentien, wie Schwefelammonium in *statu nascendi* auf eine alkoholische Lösung des Dichlorazobenzol habe ich auch zum Gegenstand der Untersuchung gemacht und dabei weisse Krystallnadeln erhalten, die wahrscheinlich Dichlorhydrazobenzol sind, doch liess der Mangel an Material keine ferneren Prüfungen zu.

Ich beabsichtige die vorliegende Arbeit fortzusetzen, und namentlich auch auf die analogen Bromverbindungen auszudehnen, um dann weiter auch die entsprechend substituirten Azoderivate der Toluolreihe, welche selbst noch wenig bekannt sind, in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

---

244. A. W. Hofmann und A. Geyger: Ueber die Einwirkung des Natriums auf chlorirte Nitroverbindungen.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXIX; eingegangen am 17. Novbr.)

Die vorstehende Mittheilung des Herrn K. Heumann erinnert uns an einige ältere unvollendet gebliebene Versuche, welche theil-

*) Diese Berichte. 1872. S. 365.

weise wenigstens die von demselben bearbeiteten Körper betreffen. Wir benutzen diese Gelegenheit, um kurz einiger Erscheinungen zu gedenken, welche wohl weiter verfolgt zu werden verdienen.

Wenn man festes Chlornitrobenzol vom Schmelzpunkt 83° in wasserfreiem Aether auflöst und allmählig kleine Stücke metallischen Natriums in die Lösung einträgt, so überzieht sich das Metall mit einer dunkelen Kruste und verwandelt sich nach und nach gänzlich in eine schwarze bröckliche Masse. Trocken der Luft ausgesetzt erwärmt sich dieser Körper, während seine schwarze Farbe in Gelb übergeht. In Wasser löst er sich mit rother Farbe auf. Bei der grossen Veränderlichkeit der Verbindung haben wir es kaum versucht, dieselbe in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Es schien mehr Aussicht vorhanden, durch Darstellung von Zersetzungsproducten einigen Aufschluss über die Zusammensetzung dieser merkwürdigen Substanz zu erlangen.

Von der Ansicht ausgehend, dass wir eine Natriumverbindung vor uns hatten, versuchten wir zunächst die Einwirkung von Jodmethyl, um womöglich das Natrium durch Methyl zu ersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Jodmethyl auf den in wasserfreiem Aether suspendirten schwarzen Körper nicht ein, wird die Mischung aber einige Stunden lang bei 100° in zugeschmolznem Rohr digerirt, so entsteht eine gelbe schwach krystallinische Masse. Wenn diese alsdann mit Wasser der Destillation unterworfen wird, so zeigt sich im Destillat ausser viel Jodmethyl stets eine gewisse Menge von unverändertem festem Nitrochlorbenzol, obgleich die schwarze Verbindung von der Einwirkung des Jodmethyls durch mehrfaches Waschen mit wasserfreiem Aether von dem etwa noch mechanisch anhängenden überschüssigen Nitrochlorbenzol möglichst befreit worden war. Im Rückstand bleibt ein gelbes Harz, aus welchem durch häufiges Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus derselben Flüssigkeit schwach gelblich gefärbte Nadeln erhalten wurden, die in Wasser ganz unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, leichter in siedendem Alkohol und leicht löslich in Aether sind; der Schmelzpunkt wurde bei 155° gefunden.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Dichloroxyazobenzols

$$C_{12} H_8 Cl_2 N_2 O.$$

	Theorie.		Versuch. I.	II.	III.
C_{12}	144	53.93	54.07	—	—
H_8	8	3.00	3.06	—	—
Cl_2	71	26.59	—	26.55	26.36
N_2	28	10.49	—	—	—
O	16	5.99	—	—	—
	267	100.00			

Bei Behandlung des schwarzen Körpers mit concentrirter Salzsäure tritt starkes Erwärmen ein und es entsteht eine gelbe krystallinische Verbindung, welche sich der durch Jodmethyl erhaltenen völlig gleich verhält und aus der sich ebenfalls Chloroxyazobenzol abscheiden lässt. Seine Identität mit dem durch Jodmethyl erhaltenen wurde durch die Bestimmung des Schmelzpunktes festgestellt.

Wird der schwarze Körper unter Aether tropfenweise mit Chlorbenzoyl versetzt, so tritt eine heftige Reaction ein und nach kurzer Zeit ist die schwarze Farbe in Gelb übergegangen. Nach Zusatz von Wasser und Abdestilliren des Aether scheidet sich eine Krystallmasse ab, aus welcher man durch Behandlung mit Wasserdampf auch wieder Nitrochlorbenzol abtreiben kann. Wird die rückständige Krystallmasse zwischen Fliesspapier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man eine in schönen langen Säulen anschiessende Verbindung. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Aether; sie schmilzt bei 125°. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel

$$C_{26} H_{18} N_2 Cl_2 O_3$$

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{26}	312	65.40	65.01	—
H_{18}	18	3.77	4.02	—
N_2	28	5.88	—	—
Cl_2	71	14.89	—	14.58
O_3	48	10.06	—	—
	477	100.00		

Dieser Formel nach lässt sich die Verbindung als ein hydrirtes Dichloroxyazobenzol betrachten, in dem die beiden Wasserstoffatome durch Benzoylgruppen ersetzt sind, und man ist versucht, in dem schwarzen Körper eine entsprechende Natriumverbindung zu erblicken, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

Hydroverbindung $C_6 H_4 ClN \cdots O \cdots NClH_4 C_6$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad H \qquad\qquad H$

Natriumverbindung $C_6 H_4 ClN \cdots O \cdots NCl H_4 C_6$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Na \qquad\qquad Na$

Benzoylverbindung $C_6 H_4 ClN \cdots O \cdots NClH_4 C_6$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C_7 H_5 O \qquad\qquad C_7 H_5 O$

Hiernach würde die Wirkung des Natriums auf das Chlornitrobenzol einfach darin bestehen, dass ein Theil des Sauerstoffs aus den Nitrogruppen zweier Molecule Chlornitrobenzol durch das Natrium eliminirt werden und dass sich zwei Natriumatome dem gebildeten Dichloroxyazobenzol hinzuaddiren. Wir legen dieser Interpretation keinen allzuhohen Werth bei; jedenfalls bleibt die Reproduction von Chlornitrobenzol in diesen Reactionen noch zu erklären.

Wir haben versucht, die oben angenommene Hydroverbindung darzustellen. Wird Dichloroxyazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium in zugeschmolzener Röhre bei 100° digerirt, so bleibt nach dem Abdestilliren des Schwefelammoniums eine krystallinische Masse zurück, welche bei raschem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne wasserhelle Krystalle liefert. Diese Krystalle sind in Wasser unlöslich, im Alkohol dagegen ziemlich leicht löslich und schmelzen bei 122° C. Die Analyse zeigte jedoch, dass bei dieser Behandlung auch der Sauerstoff des Cichloroxyazobenzols eleminirt und die Hydroverbindung des Dichlorazobenzols gebildet worden war.

		Theorie.	Versuch.
C_{12}	144	56.92	57.17
H_{10}	10	3.95	4.18
Cl_2	71	28.06	—
N_2	28	11.07	—
	253	100.00	

Wird die alkoholische farblose Lösung der Krystalle von Hydrodichlorazobenzol längere Zeit an der Luft gekocht, oder auch nur unter Zusatz von Thierkohle zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und es scheiden sich beim Erkalten lange seideglänzende gelbe Nadeln aus, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind und bei 184° schmelzen. Diese Krystalle sind offenbar nichts anders als Dichlorazobenzol; wir haben uns begnügt, ihre Zusammensetzung durch eine Chlorbestimmung festzustellen.

		Theorie.	Versuch.
C_{12}	144	57.37	—
H_8	8	3.18	—
Cl_2	71	28.29	28.49
N_2	28	11.16	—
	251	100.00	

In der Hoffnung, ein leichter fassbares Product zu erhalten, haben wir noch einige dem Chlornitrobenzol analoge Verbindungen mit Natrium behandelt. Natrium wirkt auf die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Modification (Schmelp. 15° C.) des Nitrochlorbenzols

in ätherischer Lösung nicht ein, selbst tagelanges Sieden, sowie Digestion in geschlossener Röhre bei 100° ergaben kein Resultat.

Bromnitrobenzol vom Schmelzpunkt 126° verhält sich dem festen Chlornitrobenzol völlig analog; es entsteht bei der Behandlung mit Natrium ebenfalls ein schwarzer Körper, welcher mit Salzsäure oder Jodäthyl zersetzt Dibromoxyazobenzol liefert. Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen und schmilzt bei 172°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_{12}	144	40.45	40.42	—
H_8	8	2.25	2.59	—
Br_2	160	44.94	—	45.01
N_2	28	7.86	—	—
O	16	4.50	—	—
	356	100.00		

Chlornitrotoluol mit Natrium in ätherischer Lösung behandelt, giebt ebenfalls ein schwarzes natriumhaltiges leicht oxydirbares Product, welches durch Salzsäure in Dichloroxyazotoluol verwandelt wird. Nach der Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol bildet dieser Körper kleine verfilzte Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer und in Aether leicht löslich sind; ihr Schmelzpunkt liegt bei 128°. Die Zusammensetzung wurde durch folgende analytischen Zahlen festgestellt:

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_{14}	168	56.95	57.07	—
H_{12}	12	4.07	4.33	—
Cl_2	71	24.07	—	23.63
N_2	28	9.49	—	—
O	16	5.42	—	—
	295	100.00		

Schliesslich wollen wir noch bemerken, dass alle Versuche, aus Nitrobenzol in ätherischer Lösung eine schwarze Metallverbindung hervorzubringen, fehlgeschlagen sind. Metallisches Natrium übt auf in wasserfreiem Aether gelöstes Nitrobenzol kaum irgend welche Wirkung aus. Es bestätigt sich hier also von Neuem die so oft gemachte Erfahrung, dass die Benzolderivate, bei deren Bildung mehrere Atome oder Atomgruppen sich dem Wasserstoff substituirt haben, unter dem Einfluss chemischer Agentien ein ganz anderes Verhalten zeigen, als diejenigen, in denen nur ein Atom Wasserstoff vertreten ist.

245. F. Hobrecker: Ueber Reductionsprodukte der Nitracetamidverbindungen.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXX; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus; eingegangen am 11. November.)

Zur Darstellung der β Diamidverbindungen bedient man sich bekanntlich der Nitramidverbindungen (β nach A. W. Hofmann u. Anderen, α nach Griess). Die Reduction der Nitracetamidverbindungen scheint nicht versucht worden zu sein. Für das Anfangsglied der Reihe, das β Diamidobenzol, lässt sich, wie die unten beschriebenen Versuche zeigen werden, die Darstellung des Nitramidobenzols mit Vortheil umgehen. Versuche, dieselbe Reaction auch auf die höheren Glieder der Reihe auszudehnen, haben zu einem unerwarteten und nicht uninteressanten Resultat geführt.

Behandelt man Nitracetamidobenzol mit granulirtem Zinn und roher Salzsäure, so tritt eine stürmische Reaction ein, die nach kurzer Zeit beendigt ist. Aus der vom überschüssigen Zinn abgegossenen und durch Schwefelwasserstoff vollständig entzinnten Lösung krystallisiren beim Eindampfen und Erkalten mehrere Centimeter lange, breite, sehr dünne Prismen von salzsaurem Diamidobenzol, dessen Zusammensetzung sowohl durch eine Platinbestimmung, als auch durch den bei 140° C. gefundenen Schmelzpunkt der daraus abgeschiedenen Base festgestellt wurde.

0,4635 Grm. Substanz gaben 0,1747 Pt.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_4(NH_2)_2(HCl)_2 . PtCl_4$
Pt	37,69	37.97.

Vier andere mit erheblichen Mengen unter verschiedenen Bedingungen angestellte Versuche führten stets zu demselben Resultat. Wendet man zum Nitriren des Acetamidobenzols eine von Untersalpetersäure freie Salpetersäure von 1,450 spec. Gew. an, so ist die Ausbeute an Diamidobenzolchlorhydrat eine mit der Theorie nahezu übereinstimmende.

Aethenyldiamidotoluol, Aethenyltoluylendiamin. Unterwirft man Nitracetamidotoluol derselben Behandlung, so erhält man, beim Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff entzinnten Flüssigkeit, ein äusserst leicht lösliches Chlorhydrat, das sich durch Umkrystallisiren nur schwierig reinigen lässt. Im Wasser ist dasselbe so löslich, dass man es aus demselben nicht umkrystallisiren kann.

Mit mehr Erfolg lässt sich dazu concentrirte Salzsäure verwenden. Beim Erkalten derselben schiessen wenig charakteristische warzenförmige Krystalle an, die sich mit grosser Leichtigkeit in Alkohol, nicht aber in Aether lösen.

Versetzt man eine wässrige Lösung dieses Chlorhydrats mit Natriumhydrat, so scheidet sich eine alsbald strahlig krystallinisch erstarrende Base ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle leicht rein erhalten wird. Auf diese Weise werden sehr regelmässig ausgebildete rhombische Tafeln gewonnen, die sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether lösen, bei 203° C. schmelzen und bei einer über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegenden Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. Dieselben bleiben selbst nach wochenlanger Berührung mit der Luft vollkommen farblos.

I. 0.2750 Grm. gaben 0.7402 CO_2 und 0.1700 H_2O.
II. 0.2672 - - 0.7204 CO_2 - 0.1668 H_2O.

	Gefunden.		Berechnet für	
	I.	II.	$C_9H_{10}N_2$	$C_7H_{10}N_2$
C.	73,41	73,53	73,97	68,77
H.	6,87	6,93	6,85	8,19

Der etwas zu niedrige C Gehalt findet seine Erklärung in der schwierigen Verbrennlichkeit der Base. Vier andere Kohlenstoffbestimmungen gaben zwischen 71,43 und 72,79 Kohlenstoff.

Die Base bildet wie erwähnt ein sehr lösliches Chlorhydrat, das aus der mehrfach aus Wasser umkrystallisirten Substanz leicht rein erhalten wird. Eine concentrirte wässrige Lösung desselben scheidet auf Zusatz von Platinchlorid alsbald ein in mehrere Millimeter langen Nadeln krystallisirendes Chloroplatinat aus, das sich aus verdünnter Salzsäure ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt.

0,3706 Grm. gaben 0,1031 Grm. Pt.

Gefunden.	Berechnet.
Pt 27,82	28,04

Diese Base schliesst sich in ihrer Zusammensetzung eng an die von A. W. Hofmann*) durch Einwirkung von Säurechlorid oder eine Mischung von Säure mit Phosphortrichlorid auf Amidobenzol und seine Homologen erhaltenen an, und dürfte mithin die Bezeichnung Aethenyltoluylendiamin gerechtfertigt sein. Dasselbe wird sich daher auch wohl nach der von Hofmann aufgefundenen Reaction erhalten lassen. Die Bildungsweise mag im ersten Augenblick auffallend erscheinen, sie findet jedoch bei näherer Betrachtung leicht ihre Erklärung. In der ersten Reaction bildet sich das äthenylirte Diamin in Folge einer durch das Phosphorchlorid bewirkten Wasserabscheidung aus dem essigsauren Anilin,

*) Jahresbericht 1865, S. 414.

$$6C_6H_7N+3C_2H_4O_2+2PCl_3=3\left[\begin{matrix}C_2H_3\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\Big\}N_2\right]+2H_3PO_3+6HCl.$$

In der zweiten Reaction entsteht zunächst durch den Wasserstoff ein acetylirtes Diamin, welches alsdann gleichfalls durch Wasser austritt in die Aethenylverbindung übergeht.

$$C_7H_6(NO_2)NH(C_2H_3O)+3H_2=\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_7H_6\\H\end{matrix}\right\}N_2+3H_2O.$$

Aethenyldiamidoxylol, Aethenylxylendiamin. Nitracetamidoxylol liefert bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure leicht ein Reductionsprodukt, das durch Schwefelwasserstoff entzinnt, beim Eindampfen und Erkalten der Lösung als in schönen, meist concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat gewonnen wird. Aus diesem wird durch Zusatz von Natriumhydrat die Base leicht in festem Zustand abgeschieden. Alle Versuche jedoch, dieselbe krystallisirt zu erhalten, sind bis jetzt vergeblich gewesen. Die Base siedet unzersetzt bei einer weit über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegenden Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen spröden harzartigen Masse, die sich weder in kaltem noch in siedendem Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether löst. Dieselbe zeichnet sich durch Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze aus.

Das bereits erwähnte Chlorhydrat lässt sich durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure rein erhalten. Es bildet grosse weisse Nadeln, die sich leicht im Wasser, schwieriger in Alkohol und verdünnten Säuren lösen.

0,3042 Grm. gaben 0,6820 CO_2 und 0,1866 H_2O.
0,4034 Grm. gaben 0,2925 AgCl.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2.HCl$
C	61,17	61,07
H	6,81	6,61
Cl	17,94	18,06

Eine heisse mässig concentrirte Lösung des Chlorhydrats, mit Platinchlorid versetzt, liefert beim Erkalten ein in schönen Nadeln krystallisirendes Chloroplatinat, das sich aus heissem Wasser ohne Zersetzung zu erleiden, leicht umkrystallisiren lässt.

0,6996 Substanz gaben 0,1876 Grm. Pt.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_4,(HCl)_2,PtCl_4$
Pt	26,81.	26,95

Von den Salzen erwähne ich noch das charakteristische Nitrat. Bei der Chlorbestimmung war die Substanz in 2—300 CC. heissem

Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt worden. Nach einigen Stunden hatte sich über dem Chlorsilber fast die ganze Menge des Nitrats in Form mehrere Centimeter langer seideglänzender Nadeln abgeschieden. Dieselben lösten sich etwas leichter in kochendem Wasser und Alkohol, wenig in Aether.

0,2952 Grm. gaben 0,5812 CO_2 und 0,1623 H_2O.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2.NO_3$.
C	53,69	53,81
H	6,10	5,83.

Aethenyldiamidoxylolurethan (Aethenylxylendiaminurethan) wird leicht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die ätherische Lösung der Base erhalten. Das gebildete Chlorhydrat wird durch Filtration und Waschen des im Wasser fast unlöslichen Urethans getrennt und das Urethan aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Lange seideglänzende, in siedendem Wasser leicht zu einer ölartigen Flüssigkeit schmelzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen.

0,2043 Grm. Substanz gaben 0,5031 CO_2 und 0,1284 H_2O.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O_2$
C	67,16	67,24
H	7,03	6,89.

Aethenyltriamidobenzol. Die Reaction, welche ich beim Amidobenzol vergeblich zu verwirklichen suchte, vollzieht sich beim Diamidobenzol mit grosser Leichtigkeit. Zu diesem Zweck wurde Diamidobenzol acetylirt, nitrirt und alsdann reducirt. Beim Nitriren bilden sich jedoch mehrere Nitroprodukte, die ich bis jetzt noch nicht habe scheiden können. Die aus denselben gewonnenen Amidoverbindungen lassen sich jedoch durch Krystallisation trennen. Man erhält als schwer lösliches Produkt zunächst das Aethenyltriamidobenzol in Form langer weisser Nadeln, die an der Luft ihre Farbe nicht ändern, sich leicht in kaltem und heissem Wasser, sowie in Alkohol lösen. Mit Salzsäure bildet dasselbe ein sehr leicht lösliches, in dünnen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat und mit Salpetersäure ein etwas schwerer lösliches, in breiten Nadeln anschiessendes Nitrat.

0,1490 bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,3607 CO_2 und 0,0819 H_2O.

	Gefunden.	Berechnet für $C_9H_9N_3$
C	66,02	65,30
H	6,10	6,12.

Aus der Mutterlauge des Aethenyltriamidobenzols werden sehr kleine Krystalle erhalten, die wahrscheinlich Tetramidobenzol sind. Die dafür erhaltenen Zahlen lassen sich bis jetzt mit der Theorie nicht ganz in Einklang bringen. Mit einer eingehenden Untersuchung derselben bin ich noch beschäftigt und hoffe ich der Chemischen Gesellschaft über den Verlauf derselben bald Mittheilung machen zu können.

---

246. A. Michaelis und O. Schifferdecher: Ueber die Existenz und die Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe; eingegangen am 13. Novmbr.)

Ueber die Chloride des Schwefels liegen sehr viele, aber zum Theil einander widersprechende Angaben vor. Ohne dieselben alle aufzählen zu wollen, bemerken wir nur, dass Carius*) aus vielen von ihm angestellten Versuchen schloss, dass der sogenannte Einfach-Chlorschwefel ein Gemenge von Halbchlorschwefel mit einem noch unbekannten der schwefeligen Säure entsprechenden Chloride sei, während Hübner und Guerout**) durch Einleiten von Kohlensäure in Chlorschwefel, der in der Kälte mit Chlor gesättigt war, eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Einfach-Chlorschwefels SCl^2 erhielten, woraus sie zu schliessen scheinen, dass SCl^4 nicht existirt. Carius stützt seine Ansicht hauptsächlich darauf, dass er durch Einwirkung des braunen (mit Chlor gesättigten) Chlorschwefel auf Benzoesäure und Alkohol Chlorthionyl erhalten hatte, welches freilich nicht für sich isolirt, sondern nur durch eine Gemenge-Analyse nachgewiesen war. In der That liess eine Bildung von Chlorthionyl die Wahrscheinlichkeit sehr gross erscheinen, dass in einem in der Kälte mit Chlor gesättigten Chlorschwefel eine Verbindung SCl^4 enthalten sei. Die Angabe von Hübner und Guerout widersprach dem nicht, denn durch den anhaltenden Kohlensäurestrom konnte, indem aus allen in SCl^2 und Cl^2 zerfallenen Molekülen das Chlor stetig fortgeführt wurde, durch Dissociation schliesslich nur SCl^2 übrig bleiben. Es kam also darauf an, auf eine sichere und unzweideutige Weise die Bildung von Thionylchlorür nachzuweisen. Es ist uns dies durch Einwirkung von Chlorschwefel und Chlor auf Schwefelsäureanhydrid gelungen und zwar in dem Maasse, dass sich diese Reaction geradezu als vortheilhafte Darstellungsmethode des Thionylchlorürs eignet.

Die Einwirkung konnte hierbei nach der Gleichung

$$SCl^4 + S^2O^6 = SOCl^2 + S^2O^5Cl^2$$

---

*) Ann. Chem. Pharm. CVI, 322.
**) Zeitschr. f. Chem. 1870, 455.

vor sich gehen, indem es wenig wahrscheinlich war, dass sich das Chlorid*) SO^2Cl^2, welches sich sonst auf keine Weise aus dem Schwefelsäureanhydrid erhalten lässt, entstehen würde.**) 22 grm. S^2Cl^2, welche durch eine Kältemischung bis —19° abgekühlt waren, wurden daher vollständig mit Chlor gesättigt und dann aus einer kleinen Retorte 50 grm. wasserfreie Schwefelsäure, welche in etwa dem gleichen Gewicht Schwefelsäurehydrat gelöst waren, hinzudestillirt, während dessen ein Chlorstrom immerfort durch die Flüssigkeit hindurchgeleitet wurde. Dadurch bildete sich zuerst eine krystallinische Masse, welche aber nicht beständig war, sondern bald wieder zerfloss als die Kältemischung mit Wasser von 0° vertauscht wurde. Schwefligc-

*) In einer Correspondenz aus Petersburg (d. Ber. V. 882) wird angegeben, dass Gustavson durch Einwirkung von Chlorbor auf Schwefelsäureanhydrid das Chlorid SO^2Cl^2 erhalten habe. Es wäre von Interesse, wenn Hr. Gustavson darüber etwas Näheres mittheilen würde.

**) Ich theile bei dieser Gelegenheit einige mir von Prof. A. Geuther zugegangene Privatmittheilungen mit, die sich auf früher von mir angestellte Versuche beziehen. PCl^5 wirkt wie ich nachgewiesen in der Kälte nicht merklich, in der Wärme unter Bildung von PCl^3O und SO^2 und Cl^2 statt der von SO^2Cl^2 ein (Jena, s. Zeitschr. f. Med. u. Nat. 6, 235). Es war zu untersuchen, ob nicht bei ganz allmähliger Einwirkung in der Kälte SO^2Cl^2 entstehen würde. A. Geuther hat desshalb $S^2O^5Cl^2$ mit PCl^5 zu gleichen Mischungsgewichten in zugeschmolzene Glasröhren eingeschlossen und dieselben erst bei Winterkälte (1870/71) im Sonnenschein und darauf das ganze Jahr 71 und den Winter von 1872 wieder im vollen Sonnenschein stehen lassen. Einige Tage nach dem Zusammenbringen hatte sich der Inhalt verflüssigt und war von grünlicher Farbe. Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Chlor und die Flüssigkeit erwies sich bei der Destillation als ein Gemenge von $SOCl^2$, $POCl^3$ und $S^2O^5Cl^2$. Die Einwirkung war daher nach den Gleichungen

$$S^2O^5Cl^2 + PCl^5 = 2SO^2 + 2Cl^2 + PCl^3O$$
$$PCl^5 + SO^2 = PCl^3O + SCl^2O$$

verlaufen, so dass also auch so statt SO^2Cl^2 dessen Componenten entstanden waren.

Ich habe ferner früher angegeben (l. c.), dass durch Einwirkung von PCl^3 auf SO^4H^2 sich SO^3HCl, HCl und P^2O^5 bilde. Nach A. Geuther entsteht jedoch statt P^2O^5, PO^3H, indem der bei der Destillation erhaltene Rückstand mit PCl^5 Salzsäure und PCl^3O gab. Die Einwirkung geht daher nach der Gleichung

$$2SO^4H^2 + PCl^3 = SO^3HCl + SO^2 + PO^3H + 2ClH$$

vor sich. So wurde aus 10 grm. PCl^3 und 14 grm. SO^4H^2 nach der Einwirkung ein Rückstand ($SO^3HCl + PO^3H$) = 14 grm. erhalten, genau so viel als berechnet, ebenso betrug das Gewicht des zähflüssigen Rückstandes nach der Destillation 6 grm., während die Rechnung 5,8 grm. verlangt.

Um hierbei den Uebergang des trivalenten in den pentavalenten Phosphor zu erklären, nimmt A. Geuther folgende Uebergangsgleichungen an

$$\begin{array}{ll}
6SO^4H^2 + 2PCl^3 & = 6SO^3HCl + 2P(OH)^3 \\
2SO^3HCl + 2P(OH)^3 & = 2SO^2 + 2PO^4H^3 + 2ClH \\
2PO^4H^3 + POCl^3 & = 3PO^3H + 3ClH \\
SO^3HCl + PCl^3 & = SO^2 + POCl^3 + ClH \\
\hline
6SO^4H^2 + 3PCl^3 & = 3SO^3HCl + 3SO^2 + 3PO^3H + 6ClH \\
\text{d. i. } 2SO^4H^2 + PCl^3 & = SO^3HCl + SO^2 + PO^3H + 2ClH.
\end{array}$$

Dass PCl^3 in der angegebenen Weise auf SO^3HCl wirkt, wurde durch besondere Versuche nachgewiesen.

A. M.

Säure entwickelte sich erst gegen Ende der Operation und nicht in erheblichen Mengen. Es wurde sodann Kohlensäure durch die Flüssigkeit, welche zuletzt etwas erwärmt wurde, hindurchgeleitet um alles etwa absorbirte Chlor zu entfernen und dann das Produkt der fractionirten Destillation unterworfen. Es wurden so 56 grm. farbloses $S^2O^5Cl^2$ und 22 grm. noch schwach gelbgefärbtes $SOCl^2$ erhalten, welche Flüssigkeiten leicht durch ihren Siedepunkt und durch ihr Verhalten gegen Wasser identificirt werden konnten.

Der Vorgang bei dieser Reaction war nach unserer Voraussetzung durch die Gleichung

$$SCl^4 + S^2O^6 = SOCl^2 + S^2O^5Cl^2$$

ausgedrückt; er liess sich aber zunächst auch noch anders deuten. Es könnte nämlich das Thionylchlorür durch directe Oxydation von SCl^2 entstanden sein:

$$SCl^2 + SO^3 = SOCl^2 + SO^2$$

und durch Einwirkung eines Theils des Thionylchlorürs auf das Schwefelsäureanhydrid sich dann $S^2O^5Cl^2$ gebildet haben:

$$SOCl^2 + S^2O^6 = SO^2 + S^2O^5Cl^2.$$

Wir liessen daher zunächst Thionylchlorür auf Schwefelsäureanhydrid einwirken und fanden in der That das obige Gleichung realisirt wurde; unter Entwicklung von viel schwefliger Säure bildete sich nahezu die berechnete Menge $S^2O^5Cl^2$. Man könnte daher die oben besprochene Reaction auch nach der Gleichung

$$4SO^3 + 2SCl^2 = S^2O^5Cl^2 + SOCl^2 + 3SO^2$$

verlaufend auffassen. Allein man sieht sofort, dass, abgesehen von der Menge der gebildeten schwefligen Säure, nach dieser Gleichung, sich nur die Hälfte der Menge $S^2O^5Cl^2$ bilden würde, die nach der ersten Formel entstehen müsste. Nach dieser mussten sich 67 grm., nach letzterer 37,5 grm. bilden. Wir erhielten 56 grm., also kann kein Zweifel sein, dass die Reaction nach der angegebenen Gleichung verlief, denn man konnte durch die nachherige Behandlung der Flüssigkeit wohl weniger, niemals aber mehr als die wirklich vorhandene Menge $S^2O^5Cl^2$ erhalten. Die von uns gegen Ende der Operation beobachtete geringe Menge von SO^2 erklärt sich leicht aus der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das gebildete Thionylchlorür. Dass die Menge des letzteren geringer ausfiel als die berechnete, hat in der leichten Flüchtigkeit dieser Verbindungen seinen Grund.

Wir haben ferner den Versuch noch auf die Weise angestellt, dass wir die doppelte Menge Chlorschwefel anwandten. Die Reaction verlief dann nach der Gleichung:

$$SCl^4 + SO^3 = SOCl^2 + SO^2 + Cl^2.$$

Ebenso wie bei der Einwirkung von PCl^5 in diesem Verhältniss zerfällt also hierbei das Chlorid SO^2Cl^2 in seine Componenten.

Aus diesen Angaben geht also hervor, dass SCl^4 wirklich existirt

und zwar bei einer Temperatur von — 19° in einem Zustande der Dissociation, so dass also die Moleküle theilweise aus SCl^4 theilweise aus SCl^2 und Cl^2 bestehen. Dasselbe wirkt analog dem Phosphorsuperchlorid:

$$PCl^5 + S^2O^6 = PCl^3O + S^2O^5Cl^2$$
$$PCl^5 + SO^3 = PCl^3O + SO^2 + Cl^2$$
$$SCl^4 + S^2O^6 = SCl^2O + S^2O^5Cl^2$$
$$SCl^4 + SO^3 = SCl^2O + SO^2 + Cl^2$$

Ebenso wie das Phosphorsuperchlorid in höherer Temperatur in Chlor und PCl^3 zerfällt, so dass durch einen Gasstrom, der die zersetzten Moleküle stetig trennt, nur PCl^3 zurückbleibt, wird auch SCl^4 in SCl^2 und Cl^2 gespalten, nur dass hier die Zersetzung schon bei viel niedrigerer Temperatur vor sich geht, als beim Phosphorchlorid. Daher ist es sehr erklärlich, dass Hübner und Guerout durch Einleiten von Kohlensäure in mit Chlor gesättigten Chlorschwefel das Chlorid SCl^2 erhielten, während diese Flüssigkeit beim Einleiten von Chlor sich einer Substanz gegenüber, welche alle im Moment gebildeten Moleküle SCl^4 sofort in die beständige Verbindung $SOCl^2$ überführte, sich völlig als SCl^4 verhielt.

Hiernach existiren also ganz wie beim Phosphor zwei Chloride des Schwefels:

$$SCl^2 \quad SCl^4 \qquad PCl^3 \quad PCl^5$$

und von diesen leiten sich ab:

$$SCl^2O \qquad PCl^3O$$
$$SCl^2S \qquad PCl^3S^{*)}$$

Das Chlorid S^2Cl^2 führt daher eigentlich mit Unrecht den Namen Chlorschwefel, es müsste eigentlich, wie schon Carius vorgeschlagen Schwefelsulphochlorid heissen.

Wir haben weiter noch die Einwirkung von SCl^4 auf SO^3HCl untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist hierbei die Einwirkung dieselbe wie auf das Schwefelsäureanhydrid, wenn man während der ganzen Operation immerfort Chlor einleitet, nur dass dann etwa $\frac{2}{3}$ des Chlorschwefels als SCl^4, die übrigen $\frac{1}{3}$ als SCl^2 wirken, was sich aus den erhaltenen Mengen der entstandenen Produkte berechnen lässt. In der Kälte jedoch erhielten wir eine feste krystallinische, sehr leicht zersetzbare Masse, welche in ihren äusseren Verhalten ganz der von Millon**) beschriebenen Verbindung $S^2O^3Cl^4$, deren Studium wir ebenfalls begonnen haben, gleicht. Diese Substanz kann die rationelle Formel

*) Vergl. Carius Ann. Chem. Pharm. CVI, 325.
**) Ann. de chim. et de phys. (3) XXIX, 287.

$$SO^2Cl \cdots O \cdots Cl^3S$$

haben und dann nach der Gleichung

$$SO^2ClOH + Cl^4S = SO^2Cl \cdots O \cdots Cl^3S + HCl$$

entstehen.

Mit dem Studium dieser Verbindung sind wir noch beschäftigt und beabsichtigen ebenso die Analogie zwischen SCl^4 und PCl^5 noch weiter zu verfolgen.

Carlsruhe, Chem. Laborat. des Polytechnikums 12. Nov. 1872.

---

247. C. Scheibler: Ueber die Einwirkung der alkalischen Kupferlösung auf Rohrzucker und Gemische von Rohrzucker und Traubenzucker.

Aus einer im vorigen Hefte dieser Berichte S. 881 veröffentlichten Correspondenz aus Paris ersehe ich, dass Hr. E. Feltz der Academie in der Sitzung vom 21. October über Versuche berichtet hat, aus denen er folgert, das Rohrzucker die alkalische Kupferlösung auch reducire, und die Bestimmung des Traubenzucker's neben Rohrzucker mittelst der Trommer'schen Reaction folglich zu hohe Resultate ergebe.

Ich erlaube mir hier daran zu erinnern, dass ich bereits im Jahre 1869*), gelegentlich einer Besprechung von Versuchen, welche Hr. Dubrunfaut über das angebliche Vorkommen von Glucose in den Rübenrohzuckern und Raffinaden veröffentlichte, hervorhob, dass die Lösung des Rohrzuckers für sich allein die alkalische Kupferlösung zu reduciren vermöge und dass die Menge des sich ausscheidenden Kupferoxyduls von der Dauer der Operation abhänge. Den Versuchen Dubrunfaut's entgegen, hob ich speciell hervor, dass es nicht immer statthaft sei, auf einen Glucosegehalt in den Raffinaden u. s. w. zu schliessen, wenn diese in geringer Menge die Kupferlösung afficirten.

Wörtlich sagte ich (a. a. O.):

„Lässt man nämlich aus einer Bürette eine Rübenzucker-Lösung von bekanntem Gehalt, die man auf Glucose untersuchen will, in eine abgemessene, im Kochen erhaltene Quantität Fehling'scher Kupferlösung in streng vorgeschriebener Weise eintropfen, so hängt die Menge verbrauchter Zuckerlösung nach Cubik-Centimetern lediglich davon ab, wie rasch oder langsam man operirt. Bei raschem Eintropfenlassen in kleinen Zeitpausen wird man viel Zuckerlösung ver-

*) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie im Zollverein. Bd. XIX, S. 386.

brauchen müssen bis zur Endreaction, und demnach auf einen kleinen Glucosegehalt schliessen, umgekehrt, bei langsamer Ausführung der Operation früher die Endreaction erreichen und einen grossen Glucosegehalt daraus berechnen. Kurz, man wird nach Belieben die wechselndsten Resultate erhalten können. Der Grund ist offenbar der, dass nicht allein die Glucose, sondern selbst der reinste Rohrzucker als solcher sich an der Zerlegung der Kupferlösung betheiligt, wenn auch langsamer, mit anderen Worten: nicht allein die zu der Klasse der Glucosen zählenden Zucker üben eine zersetzende Wirkung auf Kupferlösung, sondern auch der Rohrzucker selbst, so dass es unstatthaft ist, die Analyse der Gemische von Rohrzucker und Glucose mittelst Fehling'scher Kupferlösung auszuführen, falls man genaue und nicht nur relativ richtige Resultate erzielen will."

Diese Bemerkungen stützte ich, wie ich auch hervorhob, auf vieljährige und zahlreiche Erfahrungen, so dass das hier erwähnte Verhalten der Gemische von Rohr- und Traubenzucker nicht zweifelhaft sein kann. Ich habe dieses Verhalten nicht allein durch eigene, sorgfältige Versuche wiederholt festgestellt, sondern auch seit dem Bestehen des von mir geleiteten Laboratoriums des Rübenzucker-Vereins durch Assistenten und Schüler desselben zu deren Belehrung in der Weise bestätigen lassen, dass ich in Gemischen von Rohr- und Traubenzucker von bekannten Gehalten den letzteren Zucker durch Fehling'- (Trommer')sche Kupferlösung bestimmen liess, wobei sich regelmäsig zu hohe Resultate für denselben ergaben.

---

248. A. Michaelis: Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Sulfochloride nach G. A. Barbaglia und Aug. Kekulé.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe; eingegangen am 15. November.)

In der letzten Nummer dieser Berichte theilen die HH. Barbaglia und Kekulé die interessante Angabe mit, dass Benzolsulfonchlorid durch Einwirkung von PCl^5 gemäss der Gleichung

$$C^6H^5SO^2Cl + PCl^5 = C^6H^5Cl + SOCl^2 + POCl^3$$

zersetzt werde. Als Erklärung nehmen sie an, dass sich zunächst $PSCl^3$ bilden könne und dies dann durch das noch unbekannte Chloroxyd Cl^2O^2 in $SOCl^2$ und $POCl^3$ zersetzt werde. Ich glaube diesen Vorgang durch eine früher von mir gemachte Beobachtung einfacher erklären zu können. Das Sulfurylchlorid SO^2Cl^2 wird nämlich wie viele andere derartige Verbindungen durch Phosphorchlorür sofort reducirt, indem sich Thionylchlorür und Phosphoroxychlorid bilden:

$$SO^2Cl^2 + PCl^3 = SOCl^2 + PCl^3O.$$

Ferner ist es nach einer Angabe von Otto*) wahrscheinlich, dass Benzolsulfochlorid durch Chlor im Sonnenlicht in Chlorbenzol und Sulfurylchlorid gespalten wird. Ich glaube nun, dass eine solche Zersetzung auch ebenso gut in hoher Temperatur durch Chlor bewirkt werden kann. Die HH. Barbaglia und Kekulé haben aber Phosphorsuperchlorid bei 200—210° auf Benzolsulfonchlorid einwirken lassen; bei dieser Temperatur ist der grösste Theil des Phosphorsuperchlorids in Phosphorchlorür und freies Chlor zerfallen, so dass durch dieses $C^6 H^5 Cl + SO^2 Cl^2$ gebildet werden kann.**) Indem nun letzteres sofort durch das Phosphorchlorür in Thionylchlorür übergeht, erhält man schliesslich die von HH. Barbaglia und Kekulé beobachteten Produkte. Die Zersetzung würde also in den beiden Phasen

$$C^6 H^5 SO^2 Cl + Cl^2 = C^6 H^5 Cl + SO^2 Cl^2$$
$$SO^2 Cl^2 + PCl^3 = SOCl^2 + PCl^3 O$$

vor sich gehen.

Ich glaube, dass sich diese Zersetzung so einfacher erklären lässt; bestätigen oder widerlegen liesse sie sich dadurch, dass man Chlor bei höherer Temperatur auf Benzolsulfonchlorid einwirken liesse.

Karlsruhe, den 13. November 1872.

---

249. Ernst Schmidt: Ueber einen neuen, dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Professor Wichelhaus; eingegangen am 18. November.)

In der letzten Nummer dieser Berichte beschreibt Graebe einen dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff, welcher bei dem Behandeln des Roh-Anthracens mit Lösungsmitteln sich in dem Filtrate vorfindet. Es scheint jedoch mit diesem neuen Kohlenwasserstoffe die Reihe der isomeren Körper von der Formel $C_{14} H_{10}$ nicht abgeschlossen zu sein; denn es ist mir gelungen, einen anderen, dem Anthracen isomeren Körper, welcher weder mit jenem, noch mit dem von Graebe beschriebenen übereinstimmt, zu isoliren.

---

*) Kekulé, Lehrb. der org. Chem. III. 198. Ann. Chem. Pharm. CXLI, 101.

**) Dass Phosphorsuperchlorid vielfach so wirkt, ist bekannt, so hat man z. B. die ganz analoge Umsetzung:

$$C^6 H^5 . SO^2 . C^6 H^5 + Cl^2 = C^6 H^5 . SO^2 Cl + C^6 H^5 Cl$$
$$C^6 H^5 . SO^2 . C^6 H^5 + PCl^5 = C^6 H^5 SO^2 Cl + C^6 H^5 Cl + PCl^3.$$

Vielleicht entstehen auch bei der Zersetzung des Sulfonchlorids durch Chlor in höherer Temperatur, statt $SOCl^2$ dessen Componenten SO^2 und Cl^2 (vgl. diese Nummer der Ber. A. Michaelis und O. Schifferdecher), was jedoch an den schliesslichen Endprodukten nichts ändern würde.

Die Umstände, unter welchen sich derselbe bildet, sind höchst eigenthümlicher Natur und dürften dieselben wohl bis jetzt ohne Analogie dastehen. Behandelt man nämlich das rothe Mononitro-Anthracen, über welches ich nachstehend noch einige vorläufige Mittheilungen machen will, mit Zinn- und Salzsäure, so verschwindet der rothe Nitrokörper nach einiger Zeit und an seine Stelle tritt ein gelblich graue Substanz, welche durch weiteres Kochen sich nicht mehr verändert. Schon durch zweimalige Umkrystallisation aus Alkohol oder Benzol lässt sich hieraus ein Körper von solcher Reinheit erhalten, dass sein Schmelzpunkt bei weiteren Versuchen, ihn durch Umkrystallisiren noch zu reinigen, stets constant bleibt. In geringerer Menge bildete sich dieser Kohlenwasserstoff auch bei der Sublimation des rothen Mononitro-Anthracens. —

Ich vermuthete zunächst, da dieser Körper bei der Reduction des Nitroanthracens in reichlicher Menge auftritt, einen Azokörper oder sonst eine verwandte Substanz unter den Händen zu haben; jedoch führten mehrfache Analysen zu der überraschenden Formel $C_{14} H_{10}$:

	Gefunden.	Berechnet.
C	94,27	94,38
H	5,98	5,62.

Dieser neue Kohlenwasserstoff hat in seinem äusseren Verhalten einige Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Anthracen, zeigt aber auch andererseits mannigfache Verschiedenheiten. Er krystallisirt in dünnen, atlasglänzenden Täfelchen, welche ebenso wie die alkoholische Lösung eine eigenthümliche, blauviolette Fluorescenz, ähnlich dem Anthracen, zeigen. Derselbe schmilzt bei 247°, unterscheidet sich also wesentlich von dem Anthracen (Schmelzp. 213°), sowie auch von dem Graebe'schen Körper (Schmelzp. 105°). —

In kaltem Alkohol ist dieser neue Kohlenwasserstoff fast unlöslich; in siedendem löst er sich in etwas reichlicherer Menge, wogegen Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ihn leicht lösen.

Löst man ihn zusammen mit Pikrinsäure in Benzol, so erhält man eine rothe Lösung, aus welcher sich lange, röthlich gelbe Nadeln einer Pikrinsäureverbindung ausscheiden.

Salpetersäure von 1,2 spec. G. zeigt selbst bei längerem Kochen keine Einwirkung, wogegen concentrirte oder rauchende Salpetersäure leicht darauf einwirken. Schwefelsäure zeigte bei 100° noch keine Einwirkung; erst bei weiterem Erhitzen löst sie den Körper mit bläulich grüner Farbe, unter Bildung einer Sulfosäure, ohne jedoch auch nur eine Spur von Verkohlung zu bewirken.

Das rothe Mononitro-Anthracen, aus welchem, wie bemerkt, sich dieser neue Kohlenwasserstoff bildete, wurde nach der Bolley'schen Methode, durch Nitrirung des Anthracens in alkoholischer Lösung er-

halten. Es ist mir jedoch nie gelungen, nur einigermassen annähernd die von Bolley angegebene Ausbeute (80 pCt. des angewendeten Anthracens) zu erreichen. Die bei einer Reihe von Versuchen erhaltenen Mengen an rothem Mononitroanthracen schwankten zwischen 8 und 12 pCt.

Unterwirft man das aus heisser alkoholischer Lösung bei der Nitrirung ausgeschiedene, durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol und Benzol gereinigte, rothe Mononitroanthracen der Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern, so spaltet sich ein Theil desselben in den bereits erwähnten neuen Kohlenwasserstoff und einen gelben, niedriger schmelzenden, vermuthlich aus Dinitroanthracen bestehendem Körper.

Sowohl dieses, bei anderen aromatischen Nitrokörpern bis jetzt nicht beobachtete, sonderbare Verhalten, sowie auch der eigenthümliche Umstand, dass bei der Reduktion ein dem ursprünglichen isomerer Kohlenwasserstoff gebildet wird, zeigen deutlich, wie lose gebunden die Nitrogruppe in dem Anthracen vorhanden sein muss; sie liefern den Beweis, dass das Anthracen, trotz mannigfacher Uebereinstimmung mit den übrigen aromatischen Körpern, Eigenthümlichkeiten besitzt, welche es wesentlich davon unterscheiden.

Die Eigenschaften des unzerlegt in schönen rothen Nadeln sublimirten Mononitro-Anthracens stimmen im Allgemeinen mit den von Bolley und später von Tuchschmid angegebenen überein.

Neben diesem rothen Mononitro-Anthracen scheidet sich bei der Nitrirung resp. beim Erkalten der alkoholischen Lösung ein weisser, krystallinischer Körper aus, welcher in Alkohol schwer, leichter dagegen in Benzol löslich ist. Durch mehrfaches Umkrystallisiren erhält man denselben in schönen farblosen Nadeln, welche bei der Analyse ebenfalls die Formel $C_{14}H_9NO_2$ ergaben.

Ich bin gegenwärtig mit der weiteren Untersuchung dieses Isomeren und seiner Reductionsproducte, sowie mit der Isolirung der übrigen bei der Nitrirung des Anthracens entstehenden Körper beschäftigt.

Neben dem bereits erwähnten neuen Kohlenwasserstoff bildet sich bei der Reduktion des rothen Mononitro-Anthracens Amidoanthracen. Die freie Base verwandelt sich an der Luft, sowie auch mit oxydirenden Agentien, in einen braunrothen, in Wasser unlöslichen, dagegen in Alkohol mit schön rothbrauner Farbe löslichen Körper. Vorsichtig erhitzt, sublimirt derselbe in äusserst zarten, rothbraunen Nadeln.

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen auch auf die substituirten Nitroanthracene auszudehnen, welche sich leicht erhalten lassen, wenn man die betreffenden Substitutionsprodukte des Anthracens in alkoholischer Lösung nitrirt. Der so aus dem Dibromanthracen erhaltene Mononitrokörper bildet schöne goldgelbe, in Alkohol schwer, in Benzol sehr leicht lösliche Nadeln.

Ich theile diese vorläufigen Resultate mit, um mir ein Feld zu weiteren, eingehenderen Untersuchungen zu reserviren, über welche ich in einer ausführlichen Mittheilung bald zu berichten hoffe.

Berlin, 15. November 1872.

---

250. E. Ostermayer und R. Fittig: Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 19. November.)

Der Eine von uns hat der chemischen Section der Leipziger Naturforscherversammlung im August d. J. Mittheilungen über einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheer gemacht und eine Anzahl der wohl charakterisirten und durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit sehr ausgezeichneten Abkömmlinge desselben vorgezeigt. Alle diese Derivate waren schon damals scharf untersucht, aber in Bezug auf die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs selbst, war vollständige Gewissheit noch nicht erlangt und es wurde diese ausdrücklich als eine noch offene Frage hingestellt, weil es uns bis dahin nicht gelungen war, den Kohlenwasserstoff absolut rein zu erhalten. Die Analysen hatten für denselben die Formel $C^{16}H^{12}$ ergeben und obwohl die Derivate desselben auch mit dieser Formel und der Annahme, dass der Kohlenwasserstoff Phenyl-Naphtalin sei, in Einklang zu bringen waren, so wurde in dem Vortrage doch schon darauf aufmerksam gemacht, dass das ganze Verhalten des Kohlenwasserstoffs eigentlich mehr dafür spreche, dafs er isomerisch mit dem Anthracen sei und dafs, wenn die weiteren Versuche dieses beweisen würden, ihm von den beiden von Graebe und Liebermann aufgestellten Constitutionsformeln diejenige zukommen müsse, welche diese Chemiker für das gewöhnliche Anthracen angenommen haben. Unsere seitherigen Versuche haben nun in der That ergeben, dass diese letztere Annahme die richtige ist. Wir hatten nicht die Absicht unsere Versuche schon jetzt zu publiciren, aber da es Hr. Glaser, welcher bei diesem Vortrage anwesend war, für gut befunden hat, unsern Kohlenwasserstoff seitdem nochmals zu entdecken*) und Hrn. Graebe, welcher keine Kenntniss von unsern Arbeiten haben konnte, zu der nähern Untersuchung desselben zu veranlassen, so sehen wir uns genöthigt, hier ein kurzes Referat über unsere bisherigen Resultate zu geben.

---

*) Unmittelbar nach der betreffenden Sitzung theilte Hr. Glaser mir unaufgefordert mit, dass merkwürdiger Weise in dem Rohanthracen, welches sie verarbeiteten, von einem derartigen Kohlenwasserstoff Nichts enthalten sei. Das genügt um die Zeit zu präcisiren, in welcher die Versuche von Glaser ausgeführt sind. Fittig.

Unser Kohlenwasserstoff wurde aus einem flüssigen über 300° siedenden Steinkohlentheeröl durch fractionirte Destillation, Abkühlen der mittleren Destillate, Abpressen der abgeschiedenen Krystallmasse und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 97—99°. Drei Analysen ergaben im Mittel 93,58 pCt. Kohlenstoff und 6,05 pCt. Wasserstoff. Die Formel $C^{16} H^{12}$ verlangt

$$C = 94,11$$
$$H = 5,89$$

die Formel $C^{14} H^{10}$

$$C = 94,38$$
$$H = 5,62.$$

Der Siedepunkt lag betrachtlich höher als 300° und wurde deshalb nicht genau bestimmt. Mit Pikrinsäure liefert der Kohlenwasserstoff eine in kleinen rothen Nadeln krystallisirende, aus gleichen Molekülen bestehende Verbindung.

Beim Behandeln der ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffs mit Brom wurde, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelte, ein in farblosen, vierseitigen Säulen krystallisirendes Additionsprodukt von der Zusammensetzung $C^{14} H^{10} Br^2$ erhalten. Dasselbe zersetzt sich beim Aufbewahren freiwillig unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali wird leicht alles Brom daraus entfernt und wie es scheint der ursprüngliche Kohlenwasserstoff regenerirt.

Charakteristisch ist das Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei der Oxydation. Erwärmt man denselben mit einer Mischung von 1 Th. saurem chromsaurem Kalium und 1½ Th. conc. Schwefelsäure, die vorher mit dem 3 fachen Volumen Wasser verdünnt wurde, so tritt bald eine ziemlich energische Reaction auf. Es entwickelt sich Kohlensäure und der Kohlenwasserstoff verwandelt sich in eine orangegelbe Masse. Unterbricht man jetzt die Operation und reinigt die Masse durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder besser aus einem Gemisch von gleichen Volumen Eisessig und Wasser, so erhält man ein in prachtvollen, orangefarbigen, büschelförmig vereinigten zolllangen Nadeln krystallisirendes Chinon von der Zusammensetzung $C^{14} H^6 O^2$, welches also isomerisch mit dem Anthrachinon ist. Dasselbe schmilzt constant bei 198° und sublimirt unter geringer Zersetzung in sehr schönen orangerothen Blättchen. In conc. Schwefelsäure löst sich dieser Körper mit dunkelgrüner Farbe. Beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure geht er in eine in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirende Hydroverbindung über, welche aber so unbeständig ist, dass sie schon beim Abfiltriren sich anfangs röthlich und dann braun färbt.

Von Zinkstaub wird das Chinon weit schwieriger als das Anthrachinon reducirt. Der auf diese Weise daraus erhaltene Kohlen-

wasserstoff zeigte alle Eigenschaften des ursprünglich angewandten und lieferte bei der Oxydation wieder dasselbe Chinon. Die Analyse desselben ergab 94,05 pCt. Kohlenstoff und 5,75 pCt. Wasserstoff, Zahlen, welche scharf mit der Formel $C^{14}H^{10}$ übereinstimmen. Dieser Versuch, in Verbindung mit der Analyse der Bromverbindung, machte es uns unzweifelhaft, dass der ursprüngliche Kohlenwasserstoff kein Phenyl-Naphtalin, sondern isomerisch mit Anthracen ist.

Das neue Chinon unterscheidet sich von dem Anthrachinon aber nicht nur durch seine physikalischen Eigenschaften, sondern noch weit charakteristischer durch sein Verhalten gegen Oxydationsmittel. Das Anthrachinon kann mit dem obigen Oxydationsgemisch einen Tag lang gekocht werden, ohne dass man irgend eine Veränderung wahrnimmt. Die isomerische Verbindung aber wird davon mit Leichtigkeit weiter oxydirt und verwandelt sich in eine wohlcharakterisirte zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C^{14}H^{10}O^4 = \begin{matrix} C^6H^4.CO.OH \\ \vdots \\ C^6H^4.CO.OH \end{matrix}$ welche die Dicarbonsäure des Diphenyls ist und die wir Diphensäure nennen wollen. Dieselbe krystallisirt bei rascher Abscheidung in glänzenden Blättchen, bei langsamem Erkalten ihrer verdünnten wässrigen oder alkoholischen Lösung in wohlausgebildeten, durchsichtigen, monoklinen Säulen. Sie ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr wenig, in Alkohol und Aether ausserordentlich leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 226°, bei sehr vorsichtigem Erhitzen lässt sie sich ohne Zersetzung in langen durchsichtigen Nadeln sublimiren. Wir haben eine Anzahl gut krystallisirter Salze dieser Säure dargestellt und analysirt, welche wir an einem andern Orte ausführlich beschreiben wollen.

Um die Constitution dieser Säure und ihre Beziehung zum Diphenyl nachzuweisen, erhitzten wir sie mit überschüssigem Aetzkalk erhitzt in der Hoffnung auf diese Weise Diphenyl zu erhalten. Die Reaction verlief indess in etwas anderer Weise als wir erwartet hatten. Es ging ein roth gefärbtes, im Hals des Destillationsgefässes rasch erstarrendes Produkt aber, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht von einer kleinen Menge eines beigemengten rothen Körpers befreit werden konnte. Aus Alkohol, worin dieser Körper sehr leicht löslich ist, krystallisirt er in grossen dünnen durchsichtigen Tafeln, aus einem Gemisch von gleichen Vol. Alkohol und Wasser in langen Nadeln von hellgelber Farbe. Sein Schmelzpunkt liegt bei 83°,5—84°; über 300° destillirt er ohne Zersetzung. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C^{13}H^8O$. Die Zersetzung der Säure war demnach nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C^6H^4.CO.OH \\ \vdots \\ C^6H^4.CO.OH \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ \vdots \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\rangle CO + CO^2 + H^2O$$

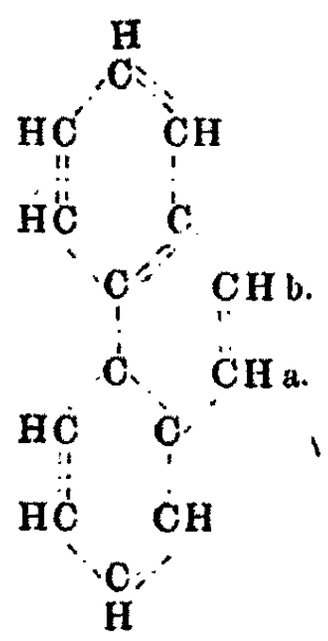
erfolgt. Das ist die bekannte, bei der Ketonbildung immer stattfindende Reaction. Ueber die Constitution dieses Körpers, welchen wir Diphenylenketon nennen wollen, kann wohl kaum ein Zweifel bestehen. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen daraus Diphenyl zu erhalten. Interessant ist das Verhalten dieses Ketons gegen schmelzendes Kalihydrat. Es wird dadurch nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} \!\!> CO + KOH = \begin{matrix} C^6H^4.CO.OK \\ \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

in das Kaliumsalz der Diphenylmonocarbonsäure verwandelt. Diese ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 102—103°. Wir haben sie bis jetzt nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten können.

Um die Constitution dieser Säuren mit unzweifelhafter Gewissheit festzustellen, ist Hr. Doebner auf Veranlassung des Einen von uns im Augenblick damit beschäftigt, dieselben aus Diphenyl darzustellen und damit die abgebrochenen Arbeiten von Engelhardt und Latschinoff zu ergänzen.

Man sieht, dass alle Derivate unseres Kohlenwasserstoffs zeigen, dass ihm und demnach nicht dem gewöhnlichen Anthracen die von Graebe und Liebermann angenommene Constitution



zukommt. Die Formel zeigt schon die nahen Beziehungen zum Diphenyl. Bei der Chinonbildung werden die mit a und b bezeichneten Kohlenstoffatome oxydirt und bei weiterer Oxydation von einander gerissen und jedes von ihnen in Carboxyl verwandelt. Der Kohlenwasserstoff ist Diphenyl in welchem zwei Wasserstoffatome durch Kohlenstoffketten substituirt sind und diese werden einfach nach dem bei der Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe allgemein herrschenden Gesetz oxydirt. Dem gewöhnlichen Anthracen wird wahrscheinlich

die von Graebe und Liebermann (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, S. 315) aufgestellte zweite Constitutionsformel zukommen. Dafür spricht die grössere Beständigkeit des gewöhnlichen Anthracens bei der Oxydation.

Tübingen, Nov. 15, 1872.

Correspondenzen.

251. A. Henninger aus Paris, den 11. November 1872.

Academie, Sitzung vom 28. October.

Die im Anfang dieses Jahres begonnene sehr heftige Discussion über die Alkoholgährung zwischen den HH. Pasteur und Fremy ist noch nicht zum Abschlusse gelangt. Nachdem sie einige Monate darnieder gelegen hat, ist sie in einer der jüngsten Sitzungen von neuem wieder angefacht worden. Es würde viel zu weit führen, dieselbe schrittweise zu verfolgen, umsomehr als die beiden Akademiker gegenseitig die Genauigkeit und Erklärung ihrer Versuche bestreiten und dadurch häufig Wiederholungen herbeiführen.

Der Drehpunkt des Streites ist die Weingährung des Traubenmostes. Hr. Pasteur behauptet, dass dieselbe durch die der Traubenbeere äusserlich anhängenden und aus der Luft herrührenden Sporen des Ferments verursacht wird, während nach Hrn. Fremy das Alkoholferment durch eine Umwandlung des Protoplasmas des Traubensaftes entsteht.

Nach den bis jetzt bekannten Versuchen des Hrn. Pasteur, von denen jedoch ein grosser Theil von Hrn. Fremy angegriffen wird, erscheint die Annahme des letzteren unhaltbar.

Die HH. Is. Pierre und E. Puchot haben die Isobuttersäure und Valeriansäure aus den Gährungsalkoholen auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht.

Die Isobuttersäure siedet bei 155,5° unter 760^{mm} Druck, sie ist optisch inactiv. Dichte bei 0° = 0,9697; bei 52,6° = 0,916; bei 99,8° = 0,8665; bei 139,8° = 822.

Der isobuttersaure Aethyläther siedet unter 760^{mm} Druck bei 113°. Dichte bei 0° = 0,890; bei 18,8° = 0,871; bei 55,6° = 0,831; bei 100,1° = 0,7794.

Der isobuttersaure Methyläther siedet bei 93° und 760^{mm} Druck. Dichte bei 0° = 0,9056; bei 38,65° = 0,8625; bei 78,6° = 0,815.

Die Valeriansäure siedet unter normalem Druck bei 178°. Dichte bei 0° = 0,947; bei 54,65° = 0,8972; bei 99,9° = 0,8542; bei 147° = 0,8095. Dieselbe ist rechtsdrehend. Der valeriansaure

Isobutyläther lenkt die Polarisationsebene des Lichtes ebenfalls nach rechts ab, jedoch in geringerem Maasse, wie die freie Säure. Der Amyläther ist stärker rechtsdrehend.

Hr. H. Debray betrachtet den Cassius'schen Goldpurpur als ein Gemenge von sehr fein vertheiltem Gold mit Zinnsäurehydrat; das Gold ist so innig von dem Hydrate eingeschlossen, dass Quecksilber dasselbe nicht aufzunehmen vermag. Er betrachtet den Goldpurpur als ein Gemenge, denn es ist ihm gelungen denselben zu erhalten, indem er zuerst in einer Lösung von Zinnchlorid das Zinn als Zinnsäure niederschlug und erst darauf Goldchlorid und oxalsaures Kalium zusetzte. Ein dem Cassius'schen Purpur ganz ähnliches Präparat erhält man, wenn man das Zinnchlorid durch Aluminiumchlorid ersetzt.

Hrn. Violette ist es gelungen in einem, mit einem 30 Meter hohen Schornstein in Verbindung stehenden Windofen, der mit Gaskohle gespeist worden, Platin zu schmelzen. Die HH. A. Rabuteau und F. Papillion haben ihre Versuche über die die Gährung verhindernde Wirkung des kieselsauren Natriums fortgesetzt.

Dieses Salz in ziemlich geringer Dosis (1—2 Grm. für 100 Grm.) hemmt die Fäulniss des Blutes, der Galle, des Eiweisses und des Eiters, sowie die Gährung der Myronsäure.

Hr. Rabuteau theilt ferner mit, dass er vergebens versucht hat, aus den Blättern des *Eucalyptus globulus*, die gegen das Wechselfieber in gewissen Gegenden angewendet werden ein Alkaloid zu isoliren.

Hr. A. Béchamp legt eine Arbeit über die physiologische Theorie der Alkoholgährung vor.

Sitzung vom 4. November.

Hr. F. Raoult hat beobachtet, dass in einer aus Kupfer, Cadmium und Cadmiumsulfatlösung bestehenden Kette, sich Cadmium auf der Kupferplatte niederschlägt. Wird die Kette geöffnet, so findet die Einwirkung nicht statt.

Hr. Cr. Calvert hat den Einfluss einer grossen Anzahl Salze und organischer Stoffe auf die Fäulniss studirt und theilt dieselben nach ihren Wirkungen in 7 Klassen. Als vollkommen hemmendes Mittel führt er allein Kresylol an, während Kalk, Holzkohle, übermangansaures Kalium, phosphorsaures Natrium und Ammoniak die Entwicklung der Vibrionen sogar begünstigen. Dazwischen führt er 5 Reihen von Körpern auf, welche eine intermediäre Wirkung ausüben.

252. R. Gerstl, aus London den 16. November.

Wie bei früherer Gelegenheit, will ich auch diesmal meine Berichte in der kommenden Session mit einigen Notizen über die in der allgemeinen Ferienzeit zur Veröffentlichung gekommenen chemischen Arbeiten beginnen. Die folgenden Mittheilungen sind den „Roy. Soc. Proc." entnommen:

„Ueber den Einfluss des Alkohols auf die Stickstoffausscheidung, die Temperatur und den Puls des Körpers" von Dr. Parker. Ein kräftiger, 30 Jahre alter Soldat wurde mehrere Tage lang auf genau zugemessener, bloss aus Hafermehl und Milch bestehender Diät gehalten. Nachdem das Individuum einige Tage auf erwähnter Kost gehalten worden, während welcher Zeit die Menge des ein- und austretenden Stickstoffs genau gemessen wurde, erhielt der Mann für 3 Tage täglich in 3 Dosen 12 Unzen Brandy, was 5,4 Unzen absoluten Alkohols entspricht. In diesen 3 Tagen arbeitete der Mann schwer und anhaltend. Aus diesen, sowie einigen früher gemachten Beobachtungen*) ergaben sich folgende Punkte:

1. In gesunden Personen, die gleichförmig gute Nahrung nehmen, hat Alkohol keinen Einfluss auf die Disintegration stickstoffhaltiger Gewebe.

2. Die Körpertemperatur, gemessen in der *Axilla* und im *Rectum*, bleibt bei den in diesen Versuchen gegebenen Dosen Alkohols unverändert.

3. Bei Dosen von 4 Unzen tritt Vermehrung der Pulsschläge ein; grössere Dosen riefen Herzklopfen und Athembeschwerden hervor, so sehr, dass das Individuum verhindert war, irgend eine rasche Bewegung zu machen. Da nun Arbeit für sich schon eine Vermehrung der Herzthätigkeit bewirkt, so erscheint die Verabreichung von Alkohol in solchen Fällen durchaus nicht empfehlenswerth.

4. Aus den narkotischen Symptomen, die sich unmittelbar nach dem Einnehmen der dritten täglichen Dose zeigten, ist zu vermuthen, dass die 4, bezüglich 8 Stunden vorher genommenen zwei Dosen noch grossentheils im Körper gewesen sein mussten.

„Ueber einige Eigenschaften des flüssigen (wasserfreien) Ammoniaks" von G. Gore. Etwa 250 Substanzen wurden mit der Flüssigkeit in Berührung gebracht. Von den Elementen lösten sich nur die Metalle der Alkalien, Jod, Schwefel und Phosphor. Die am häufigsten löslichen Salze waren Nitrate, Chloride, Bromide und Jodide, während Oxyde, Fluoride, Sulfide, Sulfate und Carbonate meist unlöslich waren.

„Nachweis organischer Stoffe in der Atmosphäre" von A. H. Smee. Ein Glastrichter, dessen Röhre in eine Spitze ausgezogen und geschlossen ist, wird mit Eis gefüllt auf ein Filtrirgestell gesetzt. De-

*) Roy. Soc. Proc. XVIII, 362 und XIX, 73.

Wasserdampf der Atmosphäre condensirt sich auf der Aussenseite des Trichters und tröpfelt längs der Trichterröhre in eine darunter gestellte Schale. Die Menge der in einem gewissen Zeitraum angesammelten Flüssigkeit wird gemessen und das darin befindliche Ammoniak nach einer der üblichen Weisen bestimmt. Mittelst dieser Methode, vom Verfasser „Destillation durch Kälte" genannt, können Substanzen destillirt werden, die bei höherer Temperatur zerfallen würden. So konnte z. B. der Wohlgeruch von Blumen destillirt werden, wenn diese und der eisgefüllte Trichter unter eine Glasglocke gebracht wurden.

„Untersuchungen über das Atomgewicht des Thalliums" von W. Crookes. Diese Bestimmung wurde mit ausserordentlichen Vorsichtsmassregeln ausgeführt. Eine gewisse Menge von Thallium wurde einmal unter gewöhnlichem Luftdruck gewogen, und ein zweites Mal in sehr luftverdünntem Raume, sodann in Nitrat überführt, und dieses gleichfalls zweimal, unter bezüglich verschiedenen atmosphärischen Bedingungen, gewogen. Zehn so vollführte Wägungen ergaben im Mittel für das Atomgewicht des Thalliums 203.642, wenn man mit Stas für Sauerstoff 15.960 und für Stickstoff 14.009 annimmt. Dieses Gewicht ist somit ein weiterer Einwurf gegen das Prout'sche Gesetz, dem zufolge die Atomgewichte der Elemente Multiplen vom Atomgewicht des Wasserstoffs wären.

„Ueber die Wirkung von Elektricität auf Gase" von Sir Benjamin C. Brodie. Die gegenwärtige Mittheilung, der später andere folgen sollen, sucht die Veränderungen, die Sauerstoff durch Elektrisiren erleide, durch seine in chemischen Beziehungen stattgefundenen Veränderungen nachzuweisen. Das Endresultat zahlreicher Experimente ist die Bestätigung der Ansicht, dass das Molekül des (durch Elektricität hervorgerufenen) Ozons aus 3 Atomen Sauerstoff besteht. Der Artikel ist im Ganzen eine Wiedergabe dessen, was Prof. Brodie über den Gegenstand vor etwa einem Jahre in der Chemical Society vorgetragen hat.*)

„Ueber Pyrologie oder Feuer-Analyse" von Hauptmann Ross. Es ist dies eine längere Abhandlung über Löthrohrversuche und enthält unter andern interessanten Bemerkungen den Vorschlag, Aluminiumblech statt der Holzkohle als Unterlage zu gebrauchen. Ich muss bezüglich Einzelnheiten auf die Abhandlung selbst verweisen, da selbe nicht wohl abgekürzt werden kann.

„Ueber das Spektrum des Stickstoffs" von A. Schuster. Hierauf bezügliche Experimente, bei denen besondere Sorge getragen wurde, dass die den Stickstoff enthaltenden Röhren frei von Sauerstoff waren, ergaben, dass der Stickstoff nur ein Spektrum besitze, und

*) Diese Berichte IV, 564.

dass das von Plücker und Hittorf angegebene secundäre einem Stickstoffoxyd angehöre.

„Ueber übersättigte Salzlösungen" von A. Liversidge. Eine grosse Anzahl von Experimenten, in denen zumeist Glaubersalz verwandt worden war, führte zu folgenden Beobachtungen:

1. Flüssigkeiten und feste Körper, wie Alkohol, Aetzkalk u. dgl., welche in übersättigten Lösungen Krystallisation einleiten, wirken nicht mittelst ihrer wasserentziehenden Eigenschaft.

2. Dünne Häutchen, von Öel etwa, dienen durchaus nicht als Nuclei.

3. Chemisch reine Krystalle des normalen Salzes (mit $10H_2O$) sind gute Nuclei.

4. Lässt man übersättigte Lösungen von Glaubersalz spontan verdampfen, so entstehen nicht die Krystalle des normalen Salzes, wie in den Fällen, wo man die Lösung mit einem schmutzigen Stabe berührt, oder selbe der Luft aussetzt, sondern jene, welche mit sieben Molekülen Wassers existiren.

Die atmosphärischen Partikeln, welche fähig sind, Krystallisation in übersättigten Glaubersalzlösungen hervorzurufen, erklärt Verfasser für schwefelsaures Natron, dessen Existenz er aus dem überall umherschwebenden Chlornatrium und der gleichzeitig auftretenden schwefligen Säure herleitet.

In den „Chemical News" finde ich zwei erwähnenswerthe Mittheilungen von E. Sonnstadt. Die eine beschreibt eine Methode, um die geringe Spur von Gold, die sich im Meerwasser findet, etwa 1 Grän auf die Tonne Wassers, nachzuweisen. Man löst in 150 bis 200 CC. Wasser, das mit 2 oder 3 Tropfen Salzsäure angesäuert worden, ungefähr 3 Decigr. schwefelsaures Eisenoxydul, erhitzt, ohne zu kochen, die Lösung in einer Porzellanschale über blosser Flamme, bis ein glänzendes Häutchen von Eisenoxyd sich gebildet hat, giesst dann die Flüssigkeit fort, so, dass das Häutchen in der Schale bleibt, spült dieses mit Wasser, übergiesst es mit etwa 50 CC. Chlorwasser, lässt einige Stunden stehen, und dampft hierauf bis auf einige Tropfen ein, während man gleichzeitig gegen Ende der Operation etwas Salzsäure zusetzt. Die stark concentrirte Flüssigkeit wird nun in ein Proberöhrchen gebracht und mit Zinnchlorür vermischt: die jetzt eintretende bläuliche Färbung zeigt das Vorhandensein von Gold an. Aus dem Verhalten des Goldes im Seewasser gegen Chlorbarium schliesst Verfasser, dass das Metall als Aurat existiren müsse.

Derselbe Verfasser giebt, behufs Bestimmung des im Meere oder in Mineralwässern vorkommenden Jodes, die folgende Methode zur Ueberführung der Jodide in Jodate an: Die jodhaltige Flüssigkeit wird durch Aetznatron stark alkalisch gemacht, mit soviel Kalipermanganat versetzt, dass es blassroth gefärbt bleibt, und filtrirt. Dem Filtrate

setzt man, wenn es kein Sulfat enthält, etwas schwefelsaures Kali zu, sodann Chlorbariumlösung in Ueberschuss und filtrirt vom gebildeten Niederschlage. Der Niederschlag wird, nach Auswaschen, mit Lösung von schwefelsaurem Kali im Ueberschusse erhitzt und die Flüssigkeit abermals filtrirt. Im Filtrate hat man nun alles Jod in Gestalt von jodsaurem Kali; die Säure kann in gewöhnlicher Weise volumetrisch bestimmt werden. Gegenwart von Chloriden und Bromiden ist ohne störenden Einfluss auf die Operation.

---

253. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

373. W. R. Lake, London. (Für B. Morison, Philadelphia, V. St.) „Ueberziehen von Eisenblech."

Datirt 5. Februar 1872.

Man befreit vor Allem die Bleche von Oxyd an der Oberfläche durch Eintauchen in eine sehr schwache Säure und passirt sie nach Abtrocknen zwischen glatten Walzen hindurch. So vorbereitet werden dieselben in Kasten aus Schmiedeeisen oder feuerfestem Thon gebracht, — den Raum zwischen je zwei Blechen füllt man mit Stücken feuerfesten Thones. In ein am Boden des Kastens befindliches Loch fügt man eine Röhre, durch welche Wasserstoffgas in das Innere gepresst wird. Der Kasten befindet sich während dieser Zeit in einem auf niedrige Rothgluth erhitzten Ofen. Nach ungefähr einer Stunde, während welcher der durch die Vereinigung des eingeleiteten Wasserstoffs und des im Eisen befindlichen Sauerstoffs entstandene Wasserdampf durch das Loch am Boden entwichen ist, kühlt man ab unter fortgesetztem Zuleiten von Wasserstoffgas. Die kalt gewordenen Platten taucht man nun in gesättigte Lösungen von Zinkvitriol, Zinkchlorid, Zinnchlorid, Zinkacetat, Bleiacetat, Nickelchlorid oder irgend ein Salz, dessen Metall sich bei Rothgluth mit Eisen vereinigen kann. Man kann beliebig ein Salz oder ein Gemenge von zwei oder mehreren gebrauchen. Nach 5 bis 10 Minuten Eintauchens werden die Bleche getrocknet und wieder in oben angegebener Weise in die Kasten gebracht und etwa eine Stunde in Wasserstoffgas-Atmosphäre auf Dunkelrothgluth, und dann eine weitere Stunde auf Hellrothgluth erhitzt. Es wird nachher unter fortgesetztem Einleiten von Wasserstoffgas abgekühlt. Um Zeit zu ersparen, kann man das weitere Reduciren der durch Säuren vom grössten Theile des Oxydes befreiten Eisenbleche unterlassen, und selbe geradezu in die Salzlösungen tauchen. Das Produkt ist aber etwas minder vorzüglich als im ersteren Falle. Statt der erwähnten Salze von Zink, Zinn, Nickel u. s. w. können auch einfach die Oxyde dieser Metalle mit Oel oder Fett angerieben auf die Bleche gebracht werden, und anstatt reinen Wasserstoffs mag man auch kohlenwasserstoffhaltigen anwenden.

376. H. A. Bonneville, London. (Für E. Beckmann-Olofsen, Strassburg.) „Substitut für Kaffee."

Datirt 5. Februar 1872.

Pulverisirtes, geröstetes Roggenmalz, dem ungefähr $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Gerstenmalz und etwas Caramel zugesetzt worden, wird mit dem, beim Rösten natürlichen Kaffees aufsteigenden Dampfe gesättigt.

379. F. G. Prange und W. Whitthread, Liverpool. „Behandlung von Kloakenstoffen."

Datirt 6. Februar 1872.

Die Cloakenwässer werden in eigenen Reservoirs mit einer Lösung von saurem

phosphorsaurem Kalke in einer wässrigen Lösung des neutralen Kalksalzes, der ein Alkali oder eine alkalische Erde etwa Kalk, zugesetzt worden, vermischt. Ist in den Wässern ein Ueberschuss von freiem Ammoniak, so fügt man auch noch Magnesiasalze zu. Nach Absetzen des sich bildenden Niederschlages, lässt man die überstehende Flüssigkeit abfliessen, und presst den Bodensatz in Ziegelform.

388. A. M. Clark, London. (Für Blanchard, Bang und Provost, Paris.) „Behandlung von Cloakenstoffen und anderen ammoniakalischen Wässern."

Datirt 6. Februar 1872.

Zweck des Verfahrens ist, das in den Wässern existirende oder in Bildung begriffene Ammoniak zu fixiren und werden hierzu neutrale phosphorsaure Magnesia und Kalk-Magnesia-Phosphat verwendet. Für die Darstellung dieser Salze werden die folgenden Vorschriften gegeben: irgend ein natürliches Phosphat wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, hierauf mit einer entsprechenden Menge schwefelsaurer Magnesia vermengt, und die Flüssigkeit von dem entstandenen Gypse decantirt. Zu dieser Flüssigkeit, welche saure phosphorsaure Magnesia in Lösung hat, setzt man Magnesiahydrat in Breiform und erhält so ein unlösliches neutrales Phosphat, welches gesammelt und getrocknet, als Pulver in die ammoniakalischen Wässer gebracht wird. Das Magnesiahydrat bereitet man durch Behandeln der, zumeist Chlormagnesium enthaltenden Mutterlösungen von Seesalzwerken mit Kalkmilch. Um das Kalk-Magnesia-Phosphat zu gewinnen, variirt man vorstehend beschriebenen Process dahin, dass man die Zugabe von schwefelsaurer Magnesia unterlässt. Da dieses Doppelsalz löslich ist in den erwähnten Seesalz-Mutterlösungen, so bringt man es in solcher Lösung in die Wässer, aus denen es das Ammoniak fortführen soll.

393. J. Sellars, Droylesden bei Manchester. „Appretur-Material."

Datirt 7. Februar 1872.

Das Grundmaterial der für Tuch, Leinen, Wollenzeug, Cattun brauchbaren Appretur ist zu sehr feinem Mehl geriebener Schieferthon. Dasselbe kann auch als Zusatz zu Papierbrei dienen.

404. J. H. Johnson, London. (Für E. Leconte, Paris.) „Alkoholbereitung."

Datirt 7. Februar 1872.

Das Wesentliche ist die Beigabe von Welschkorn- oder Reisstärkemehl zu Getreide oder sonst einem in der Alkoholfabrikation verwendbaren Materiale.

405. W. R. Lake, London. (Für A. Hitchcock, New-York.) „Ueberziehen von Papier mit Graphit."

Datirt 7. Februar 1872.

Papier wird, wie bei der Darstellung von vegetabilischem Pergamente, in eine Säurelösung getaucht, und, wenn seine Oberfläche gelatinisirt erscheint, mit Graphitpulver, auf einer Seite oder auf beiden bestreut, sodann gewaschen, mit blossem Wasser oder mit schwacher Lösung von Soda, um die Säure zu neutralisiren, und endlich sorgfältig getrocknet. Natürlich kann anstatt Graphits irgend eine mineralische Substanz, etwa Schmirgel, auf diese Weise dem Papiere einverleibt werden. Auch ist das Verfahren nicht auf Papier allein beschränkt; Holz, Filz, oder eine Gespinst aus vegetabilischen Fasern, mag gleichfalls so behandelt werden.

413. J. Young, Kelly, Schottl. „Behandlung natürlicher Steinöle."

Datirt 8. Februar 1872.

Das Verfahren bezweckt Entfernung von Unreinigkeiten, und besteht im Umrühren des Oeles unter Einführung von flüssiger oder gasförmiger Salzsäure, bei

gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur. Die Specification giebt weder Mengenverhältnisse noch Temperaturgrade an.

422. E. A. Cook und N. H. Henderson, Edinburg. „Behandlung von Kohlenwasserstoffölen."

Datirt 10. Februar 1872.

Die Oele werden wie üblich mit kräftiger Schwefelsäure behandelt, von der entstandenen Lösung von Sulfosäuren und Sulfaten organischer Basen rasch getrennt, und nun mit Sand, oder Glaspulver, oder aber auch gepulvertem Glaubersatze geschüttelt. Diese letzteren Materialien fallen, wenn die Flüssigkeit der Ruhe überlassen ist, zu Boden und reissen die vorher im Oele noch suspendirt gewesenen Partikeln von Sulfosäuren und Kohlenwasserstoffsulfaten mit nieder. Diese Methode soll viel reinere Produkte liefern als die übliche, bei der die Oele nach der Behandlung mit Schwefelsäure der Einwirkung von Aetzalkalien ausgesetzt werden.

Nächste Sitzung: Montag, 25. November.

Berichtigungen:

In No. 14.

Seite 783, Z. 5 v. o.	lies: überführt	statt:	übergeführt
- 783, Z. 20 v. u.	lies: Payne	-	Sayne
- 783, Z. 14 v. u.	lies: feine	-	seine
- 784, Z. 9 v. u.	lies: geleitet worden ist	-	geleitet ist
- 784, Z. 5 v. u.	lies: Kieselsteine	-	Holzschindeln
- 785, Z. 16 v. o.	lies: Zusatzes	-	Zusatz
- 787, Z. 4 v. o.	lies: Kalkes	-	Kalk
- 787, Z. 15 v. o.	lies: kalt	-	Kalk
- 787, Z. 20 v. o.	lies: keine weitern Details an	-	keine Details mehr an
- 787, Z. 4 v. u.	lies: streicht	-	strömt

In No. 15.

Seite 804, Z. 4 v. u.	lies: Chlorkalk mit 35 pCt.	-	Chlorkalk mit 30 pCt.
- 812, Z. 4 v. o.	lies: erlaubt an der	-	erlaubt der
- 813, Z. 9 v. o.	lies: eben so wie	-	eben wie
- 813, Z. 2 v. u.	lies: Goldmünzlegirung	-	Goldmünzlegierung
- 814, Z. 6 v. o.	lies: „Porcupina"	-	„Porcupini"
- 817, Z. 14 v. u.	lies: Wirksamkeit	-	Wirkung
- 818, Z. 8 v. o.	lies: Radicale an,	-	Radicale,
- 818, Z. 18 v. o.	lies: Anspruch auf Correctheit haben	-	Anspruch haben
- 819, Z. 18 v. o.	lies: Abschlusshähne	-	Zuflusshähne
- 819, Z. 7 v. u.	lies: ein	-	eine
- 834, Z. 1 v. o.	lies: Jenkinson	-	Juckinson
- 835, Z. 12 v. o.	lies: ausgefunden	-	aufgefunden
- 835, Z. 16 v. o.	lies: einzurechnen	-	einzunehmen
- 835, Zeilen 12, 13 und 14 v. u. gehören zu Pat. Spec. 328 auf S. 836			
- 836, Z. 18 v. o.	lies: einer	statt:	eine
- 836, Z. 26 v. o.	lies: das	-	der
- 836, Z. 27 v. o.	lies: -ganat	-	-ganit
- 837, Z. 4 v. o.	lies: vorbereitete	-	verbreitete

In No. 16.

Seite 861, Z. 24 v. o.	lies: Phosen	-	Phoen.

Sitzung vom 25. November 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied:
Hr. R. Heyl, Fabrikbesitzer;

2) als auswärtige Mitglieder
die Herren:
Geo F. Barker, Professor, New-Haven,
C. Böttinger, Tübingen,
Erdmann, Dr. phil., Altona,
E. Kachel, Assistent, Tübingen,
Oudemans, Professor, Delft,
J. J. van Renesse, Dr. phil., Delft,
G. Rhodius, Fabrikbesitzer, Linz,
Ad. Urich, stud. phil., Heidelberg.

Der Präsident giebt der Freude Ausdruck, mit welcher er einen berühmten französischen Fachgenossen, Hrn. Auguste Cahours, Professor an der *école polytechnique* in Paris, unter den zur Wahl Vorgeschlagenen begrüsse.

Der Präsident theilt ferner der Gesellschaft die letzten Nachrichten über das Befinden ihres auswärtigen Mitgliedes, des Hrn. Prof. Carius in Marburg mit. Hr. Carius liege noch immer schwer darnieder, allein die Versammlung werde mit Genugthuung vernehmen, dass laut Berichten, welche bei Hrn. Dr. Hitzig, einem nahen Anverwandten des Erkrankten, erst heute noch eingelaufen seien, in dem Zustande desselben sich eine Veränderung geltend gemacht habe, welche zu der frohen Hoffnung berechtige, dass Hr. Carius der Wissenschaft und seinen Freunden erhalten bleibe.

Hr. Hildesheimer legt der Gesellschaft eine Wasserstandsröhre vor, welche am oberen, über dem Wasserspiegel im Dampfkessel befindlichen Ende und zwar auf der äusseren von der Metallfassung umfangenen Fläche stark angefressen ist, während sich das untere im Wasser befindliche Ende völlig unversehrt zeigt. Die Röhre sei

an einem Dampfkessel der Messingwerke von Aron, Hirsch & Co. bei Neustadt-Eberswalde vor etwa zwei Jahren angesetzt worden. Eine ganz ähnliche Wasserstandröhre, welche man gleichzeitig an einem andern Kessel angebracht habe, sei vollkommen unverändert. Die Röhren seien in der Metallfassung mit einer Mischung von Werg und Talg gedichtet.

Der Termin der diesjährigen General-Versammlung wird auf Sonnabend, den 14. Decbr. festgesetzt.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1) Dr. Ferd. Fischer: Leitfaden der Chemie und Mineralogie. Bogen 1—5. (Geschenk des Hrn. Verfassers.)
2) Dr. Lothar Meyer: Die modernen Theorien der Chemie. Erste Hälfte. (Geschenk der Verlagsbuchhandlung.)
3) G. Auerbach: Das Anthracen und seine Derivate. 2 Exemplare. (Geschenk der Verlagsbuchhandlung und des Verfassers.)
4) Dr. Albert Orth: Geognostische Durchforschung des schlesischen Schwemmlandes zwischen dem Zobtener und Trebnitzer Gebirge. (Geschenk der Verlagsbuchhandlung.)

Mittheilungen.

254. Louis Henry: Ueber den Cyan-Kohlensäureäther.

(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die letzte Nummer der „Berichte"*) enthält die Correspondenz des Hrn. A. Pinner über die Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte zu Leipzig im Monat August dieses Jahres.

Ich finde in dieser Correspondenz den Inhalt einer Mittheilung des Herrn Dr. Weddige über den Cyankohlensäureäther $C^2H^5O---CO---CN$. Dieselbe Mittheilung unter der Form einer vorläufigen Notiz lese ich soeben auch in der letzten Nummer des „Journal für praktische Chemie"**).

Ich bitte, einige Betrachtungen über den Ursprung und die Darstellung dieses, nach meinem Dafürhalten höchst interessanten Körpers anstellen zu dürfen.

Ich habe zu wiederholten Malen die Aufmerksamkeit auf den Widerstand gelenkt, den die Aethergruppen Methoxyl CH^3O, Aethoxyl C^2H^5O etc. der Einwirkung der negativen Chlorüre im Allge-

---

*) Diese Berichte 1872, S. 806.
**) Band VI, S. 117.

meinen, besonders des PCl^3, PCl^5 etc. entgegensetzen. Diese Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit ist um so bemerkenswerther, als die entsprechende Gruppe Hydroxyl HO leichter und bei gewöhnlicher Temperatur doppelte Zersetzung mit denselben Chlorüren eingeht.

Ich habe hinreichend zahlreiche Beweise durch das Experiment zur Stütze dieser allgemeinen Idee beigebracht. Sie hat mir ausserdem dazu gedient, einige Umwandlungen zu bewirken und einige Präparate darzustellen, die mir nicht unwichtig und ohne Interesse zu sein scheinen. So habe ich unter andern Verbindungen das Anissäurenitril $C^6H^4(CH^3O)--CN$*), sowie die Chloride der Aethylglycolsäure $C^2H^5O---CH^2---CO---Cl$**) und der Aethyloxalsäure $C^2H^5O---CO---COCl$***) erhalten.

Am Schluss einer Notiz, welche sich in diesen Berichten, Sitzung vom 13. Dec. 1869, Seite 711 befindet, und welche dem Berichte über die Einwirkung von PCl^5 und PBr^5 auf die Aetherderivate des Phenols gewidmet ist, sagte ich:

„Ich bin mit dem Studium der Einwirkung von PCl^5 auf verschiedene Amide beschäftigt. So können die Aether der Amidosäuren solche der Cyansäuren geben

$$\begin{matrix} CO---H^2N \\ \vdots \\ CO---C^2H^5O \end{matrix} + PCl^5 = \begin{matrix} CN \\ \vdots \\ CO---C^2H^5O \end{matrix} + POCl^3 + 2HCl^{\text{*}}$$

Mit folgendem Satze schloss ich eine in den *Comptes rendus*, Sitzung vom 1. Aug. 1870 (Band 71, Seite 314—318), erschienene Mittheilung, in der ich über die Wirkung des PCl^5 und PBr^5 auf die neutralen Aether verschiedener organischer Säuren berichtete:

„*Les monochlorures des acides biatomiques et bibasiques, tels que* $C^2O^2(HO)^2$ *et* $C^4H^4O^2(HO)^2$, *monochlorures des acides oxalique et succinique, n'existent pas non plus et ne peuvent même exister à l'état libre. J'espère les remplacer par les dérivés éthérés* $C^2O^2\left\{\begin{matrix}Cl\\C^2H^5O\end{matrix}\right.$, *Chlorure d'Ethyloxalyle*†), $C^4H^2O^2\left\{\begin{matrix}Cl\\C^2H^5O\end{matrix}\right.$ *Chlorure d'Ethyloxy-Succinyle.*

J'ajouterai en finissant que je crois avoir obtenu, dès à présent par l'action du PCl^5 *sur l'Oxamate d'Ethyle* $C^2O^2\left\{\begin{matrix}H^2N\\C^2H^5O\end{matrix}\right.$ *le Cyanoformiate* $CN---CO---C^2H^5O$."

---

*) Diese Berichte II, S. 666.
**) Diese Berichte II. S. 276.
***) Diese Berichte VI, 598.
†) Seitdem ist dieser Körper beschrieben (diese Berichte II, S. 276) und ich habe ihn benutzt, um die Synthese der Oxalursäure zu bewerkstelligen. (Diese Berichte IV, S. 644).

Im Januar 1870 hatte ich in der That Phosphorchlorid auf Oxamethan*) einwirken lassen. Folgendes finde ich über diesen Gegenstand neben andern Angaben in meinem Versuchs-Journal aufgezeichnet: Phosphorpentachlorid (1 Mol.) reagirt schon in der Kälte auf Oxamethan (1 Mol.). Diese Reaction geht ruhig und ohne merkliche Erwärmung vor sich, die Masse schmilzt und es entwickelt sich Salzsäure.

Beim Destilliren geht eine beträchtliche Menge Flüssigkeit schon unter 100° über; am Ende steigt das Thermometer auf 115 bis 120°, die Masse bläht sich auf und verkohlt. Das Rohprodukt dieser Destillation, eine farblose Flüssigkeit, destillirt zu $\frac{2}{3}$ ungefähr bei 115°; es hinterlässt einen merklichen Rückstand.

Mit Wasser behandelt, zersetzt sich der Körper langsam, indem er eine kleine Menge eines unlöslichen öligen Liquidums hinterlässt. Das Wasser, in welchem die Reaction sich vollzogen hat, haucht einen starken Blausäuregeruch aus, und man kann darin leicht die Gegenwart einer beträchtlichen Menge CNH durch die geeigneten Reagentien constatiren.

Ich habe diesen Versuch 2 Mal wiederholt, aber ich habe nicht eine genügende Quantität des unlöslichen Körpers — welcher das Aethylcyancarbonat ist — sammeln können, um ihn erfolgreich im Einzelnen zu prüfen. Obgleich ich die Absicht nicht aufgegeben hatte, auf diesen interessanten Körper zurückzukommen, so gestehe ich doch, dass ich seitdem, durch andre Arbeiten in Anspruch genommen, mich nicht mehr ernstlich damit beschäftigt habe.

Wie dem auch sei, es geht daraus hervor, dass das Phosphorpentachlorid dem Oxamethan, wie den Amiden im Allgemeinen, Wasser entzieht und als Reaktionsprodukt Aethylcyancarbonat liefert, ohne Zweifel in Verbindung mit PCl^3; ebenso wie dies für das Acetonitril stattfindet, wenn man PCl^5 auf Acetamid wirken lässt**). Aber diese Reaction ist durchaus keine Darstellungsmethode; im Augenblick der Zersetzung des PCl^3 und $POCl^3$ durch das Wasser wird der grösste Theil des Körpers zerstört.

Ferner habe ich festgestellt, dass das Oxamethan unter Einwirkung von Phosphorpentasulfid P^2S^5 zugleich mit geschwefelten Aethylverbindungen Aethylcyanoformiat liefert, aber diese Reaction ist als Darstellungsmethode ebensowenig vortheilhaft.

Vom Oxamethan ausgehend, wie ich es schon vor ziemlich langer Zeit angekündigt und wie ich es selbst ausgeführt hatte, hat Hr Weddige auf diesen Körper das einzige Wasser entziehende Mittel,

*) Der Verf. nennt „*Oxamethane*" den Aethyläther der Oxaminsäure, den er vorhin mit „*Oxamate d'Ethyle*" bezeichnet hat. Der Uebers.

**) Henke, Ann. Chem. Pharm. vol. 106, Seite 272.

P^2O^5, welches fähig ist, den Körper im Zustande der Reinheit zu liefern, einwirken lassen. Darin liegt der Grund des Erfolgs seiner Untersuchungen über diesen so bemerkenswerthen Körper.

Wie dem auch sei, die Bemerkungen und die Thatsachen, an die ich soeben erinnere, genügen, um festzustellen, dass das Aethylcyanocarbonat mit in dem Rahmen meiner Forschungen und meiner Studien lag. Indem ich darthue, dass ich diesem Körper nicht fremd bin, habe ich nicht die Absicht, Hrn. Weddige das Recht zu bestreiten, mit dem Studium des Körpers, dessen Darstellung ihm gelungen ist, fortzufahren. Ich habe die Ueberzeugung, dass Hr. Weddige, indem er unter der Leitung des hervorragenden Chemikers, der dem Laboratorium zu Leipzig vorsteht, arbeitet, aus dem Körper alles zu machen wissen wird, was er verspricht.

Löwen, den 9. November 1872.

---

255. L. Henry: Ueber Aethyloxy-Oxalylchlorür.

(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

§ 1. Die Reaction der Säurechloride $(C^n H^{2n+1}).CO---Cl$ auf die organischen Zinkverbindungen $(C^n H^{2n+1})^2 Zn$ gestattet, wie bekannt, nach Willkühr, sei es Acetone

$$(C^n H^{2n+1}) - - CO --- (C^n H^{2n+1})^{*)}$$

sei es tertiäre Alkohole $HO --- C --- (C^n H^{2n+1})^{3\ **)}$ zu erhalten.

Ich durfte nach Analogie hoffen, dass das Aethyloxy-Oxalylchlorür (Chlorid der Aethyloxalsäure) $C^2H^5O - - CO --- CO --- Cl$ sich diesen Zinkverbindungen gegenüber wie die andern negativen Chlorüre im Allgemeinen verhalten würde und mir den Aether, sei es einer Acetonsäure, sei es einer tertiären Alkoholsäure liefern würde, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:

$$\begin{array}{l} CO --- Cl \\ \vdots \\ CO --- C^2H^5O \end{array} \qquad \begin{array}{l} CO --- C^n H^{2n+1} \\ \vdots \\ CO --- C^2H^5O \end{array} \qquad \begin{array}{l} OH \\ \vdots \\ C = = (C^n H^{2n+1})^2 \\ \vdots \\ CO --- C^2H^5O \end{array}$$

Ich glaubte besonders, so mit Hülfe des Zinkmethyls $(CH^3)^2 Zn$ die Synthese der Brenztraubensäure

$$C^3H^4O^3 \text{ oder } CH^3 --- CO --- COOH$$

bewerkstelligen zu können.

---

*) Freund, Annal. Chem. Pharm. Bd. 118, p. 1.
**) Butlerow, Bull. de la soc. chim. de Paris. t. II, pag. 106; t. V, pag. 17.

Meine Vermuthungen sind, wie man sehen wird, nur zum Theil durch den Versuch bestätigt worden.

Ich habe zunächst und hauptsächlich Zinkäthyl verwandt. In Zinkäthyl habe ich tropfenweise das Chlorür des Oxalovinyls fallen lassen, im Verhältniss von einem Molekül dieses Körpers auf zwei Zinkäthyl*). Die Reaction ist lebhaft und energisch; jeder Tropfen des Chlorürs erzeugt ein Zischen; ich habe Sorge für Abkühlung getragen, indem ich den Ballon, in welchem die Operation vor sich ging, mit kaltem Wasser umgab. Die flüssige Masse, anfangs farblos und beweglich, wird mehr und mehr gelb, dick und am Ende pechartig.

Ich habe während der Reaction die Entwicklung eines farblosen, brennbaren Gases bemerkt, welches ohne Zweifel Deutylen, $C^2 H^6$, ist.

Nachdem die ganze Menge des Chlorürs eingeführt war, wurde das Produkt der Reaction unmittelbar darauf der Einwirkung des Wassers unterworfen; denn das sind die Bedingungen, unter welchen nach Hrn. Butlerow**) sich bei dieser Methode die Acetone bilden. Die Berührung des Wassers ruft eine energische Zersetzung hervor; es entwickelt sich Deutylen $C^2 H^6$ und es bildet sich Zinkhydrat. Als dies in Salzsäure gelöst wurde, schied sich über der Flüssigkeit eine dünne Oelschicht ab. Das Ganze wurde der Destillation unterworfen.

Das vollkommen farblose Destillat wird von zwei Schichten gebildet, einer obern, welche das entstandene Produkt bildet, einer untern wässrigen, aus der Kaliumcarbonat noch ein wenig der unlöslichen Flüssigkeit abscheidet.

Das Produkt wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und rectificirt.

Es ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von ganz eigenthümlichem, stechendem, pfefferartigem Geruch und Geschmack, sehr wenig löslich in Wasser; sein spec. Gew. ist 0,98 bei + 12°; es siedet vollständig bei 175—176° unter einem Druck von 750^{mm}.

Ich habe mittelst des Hofmann'schen Apparats die Dampfdichte dieses Körpers in Anilindampf bestimmt:

Angewandte Substanz .	0.1192.
Höhe des Quecksilbers .	544 Mm.
Barometerstand. . . .	750 Mm.
Dampfvolum.	98 Cc.
Temperatur	185°.
Gefundene Dampfdichte =	5.36.

*) Der Versuch hat mir die Wahrheit der von Butlerow schon früher gemachten Bemerkung gezeigt, dass man nicht gut dieses Verhältniss des Säurechlorürs überschreiten kann. Sobald man mehr davon anwendet, vollzieht sich plötzlich eine Reaction von äusserster Heftigkeit; Ströme weisser Dämpfe entwickeln sich, und die flüssige Masse verwandelt sich in einen festen schwammigen Körper. Fast die Gesammtheit des Produkts geht unter diesen Umständen verloren.

**) Bull. de la soc. chim. t. V, p. 18.

Das Produkt ist nichts Anders, als das Diäthylglycollat des Aethyls*) $C^2 H^5 O --- CO --- C \equiv\equiv (C^2 H^5)^2 OH$. Die berechnete Dampfdichte ist = 5.52.

Es ist derselbe Körper, der von Frankland und Duppa unter dem Namen Aethylleucat oder Diäthyloxalsäure-Aethyläther beschrieben ist und von ihnen durch Einwirkung von Oxalsäureäther auf Zinkäthyl oder auf Jodäthyl bei Gegenwart von metallischem Zink erhalten wurde.

Ich habe die durch beide Reactionen, durch die des Hrn. Frankland und die meinige, erhaltenen Produkte mit einander verglichen und habe sie in allen Punkten identisch gefunden.

Der Körper $C^6 H^{11} (C^2 H^5) O^3$ ist zugleich der Aether einer einbasischen Säure und ein tertiärer Alkohol, wie es seine rationelle Formel deutlich ausdrückt und seine Reactionen bestätigen

$$C^2 H^5 O --- CO --- C \equiv\equiv (C^2 H^5)^2, OH.$$

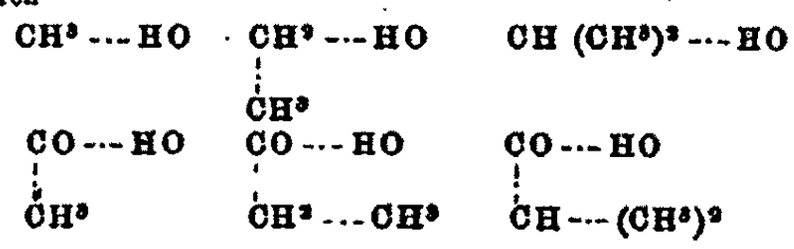
Ich hatte diese Reaction schon vor einem Jahre ausgeführt; ich habe sie in letzterer Zeit wiederholt, ohne ein anderes Resultat erhalten zu können.

Man sieht daraus, dass in den Bedingungen, unter welchen die Chlorüre der negativen Radikale $(C^n H^{2n+1}) CO --- Cl$ Acetone geben

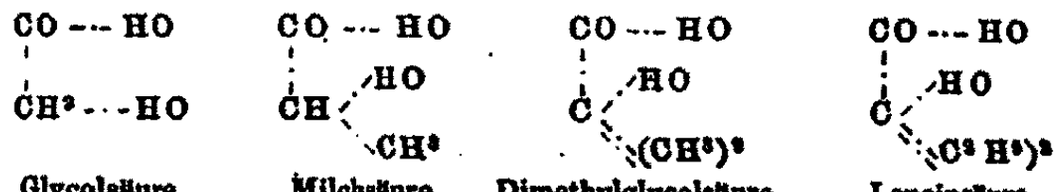
$$(C^n H^{2n+1}) --- CO --- (C^n H^{2n+1}),$$

---

*) Man kann zwischen der Glycolsäure $HO --- CH^2 --- COOH$ und den zweiatomigen alkoholischen, secundären und tertiären Säuren dieselben Beziehungen in Zusammensetzung und Structur aufstellen, wie zwischen den einatomigen Alkoholen und dem Methylalkohol, den Fettsäuren und der Essigsäure; alle diese Körper: Alkohole, fette Säuren, zweiatomige Alkoholsäuren, leiten sich von Primitivkörpern, Methylalkohol, Essigsäure, Glycolsäure ab durch die Substitution der Radicale $(C^n H^{2n+1})$ für den Wasserstoff der Gruppe CH^3, und CH^2, OH bei den zweiatomigen Säuren



Durch Einführung des Namens der substituirten Radicale in den Namen der Glycolsäure kann man den zweiatomigen, secundären und tertiären Säuren Namen geben, die deutlich ihre Struktur ausdrücken.



Glycolsäure — Milchsäure, Methylglycolsäure. — Dimethylglycolsäure — Leucinsäure, Diäthyloxalsäure, Diaethylglycolsäure.

das Chlorür des Oxalovinyls (C^2H^5O) CO - - CO - - - Cl einen entsprechenden tertiären Alkohol liefert.

Vielleicht darf man die Ursache dieser Verschiedenheit in dem Vorhandensein eines sauren Radicals wie C^2H^5O - - - CO neben der Gruppe des Chlorcarbonyl CO - - - Cl suchen.

§. 2. In einer Mittheilung, die kürzlich in diesen Berichten*) und in dem *Bulletin de la soc. chim. de Paris***) erschienen ist, beschäftigen sich die Hrn. J. Ossikowsky und G. Barbaglia mit dem Oxalovinylchlorür. Unter andern erwähnen sie den Misserfolg eines Versuchs zur Synthese der Mesoxalsäure, wozu sie, vom Oxalovinylchlorür ausgehend, mittelst des Aethylcyanooxalats

$$C^2H^5O - - - CO - - - CO - - - CN$$

gelangen wollten.

Man möge mir erlauben, bei Gelegenheit dieser Notiz einige Bemerkungen zu machen.

Die Beziehungen, die man zwischen Oxalsäure und Mesoxalsäure mit Hülfe des Oxalovinylchlorürs herstellen kann, waren mir nicht entgangen; aber ich hielt es für unnütz, um zur Mesoxalsäure zu gelangen, die Darstellung des Cyanoxalsäureäthyläthers zu versuchen. Man weiss in der That, dass die Cyanüre der negativen Radikale sich wenig zur Synthese eignen, umgekehrt wie die eigentlichen Nitrile, und sich wie die Säurechloride mit Wasser — und Basen — umsetzen in HCN und freie Säure. So verhalten sich namentlich das Benzoylcyanid C^7H^5O - - - CN, das schon vor langer Zeit von Liebig und Wöhler***) dargestellt worden ist; das Acetylcyanid C^2H^3O - - CN von Hübner†), und das Aethylcyanoformiat CN - - - CO - - - C^2H^5, das kürzlich von Hrn. Weddige angezeigt worden ist††). Sowie es möglich ist, das Aethylcyanooxalat†††) zu erhalten, so lässt die Analogie voraussehen, dass dieser Körper sich ohne Zweifel mit Wasser in Blausäure und Aethyloxalsäure umsetzen wird.

Ich hatte gehofft, den Mesoxalsäureaether durch trockne Destillation des Kaliumäthyloxalats zu erhalten. Der Mesoxalsäure-Aethyläther kann in der That als das Aethyloxalsäureketon angesehen werden.

---

*) Diese Berichte Bd. V, pag. 667.
**) Bull. de la soc. chim. tome XVIII, p. 169.
***) Annal. Chem. Pharm. Bd. III, p. 267. (1832.)
†) Bull. de l'Acad. de Belgique. T. XII, p. 267. (1861.)
††) Diese Ber. V, p. 806.
†††) Man darf wohl annehmen, dass die Reaction des Silbercyanids auf das Oxalovinylchlorid bessere Resultate liefern würde, als die des Kaliumcyanids, welches die Hrn. Ossikowsky und Barbaglia ohne Erfolg angewandt haben.

$$\begin{array}{l} CO\cdots C^2H^5O \\ \vdots \\ CO\cdots OK \\ CO\cdots OK \\ \vdots \\ CO\cdots C^2H^5O \end{array} \quad - CO\left\{\begin{array}{l} OK \\ OK \end{array}\right. = \begin{array}{l} CO\cdots C^2H^5O \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CO\cdots C^2H^5O. \end{array}$$

Zu dem Ende habe ich in drei auf einander folgenden Operationen ein Gemisch von 30 Gr. Kaliumäthyloxalat mit ungefähr seinem doppelten Gewicht Sand, um das Schmelzen der Masse zu vermeiden, erhitzt.

Ich habe ungefähr 10 Gr. einer Flüssigkeit gesammelt, welches, wie die Destillation zeigte, ein Gemisch von Alkohol und Oxalsäure-Aethyläther war. Vielleicht verwandelt sich Kaliumäthyloxalat bei Einwirkung der Wärme in Oxalsäureäther und Kaliumoxalat, welches seinerseits zerstört wird.

$$2\,C^2O^2\left\{\begin{array}{l} C^2H^5O \\ KO \end{array}\right. = C^2O^2\left\{\begin{array}{l} KO \\ KO \end{array}\right. + C^2O^2\left\{\begin{array}{l} C^2H^5O. \\ C^2H^5O. \end{array}\right.$$

Vielleicht wird sogar der gebildete Mesoxalsäure-Aethyläther zerstört unter Bildung von Oxalsäureäther.

Hr. Ossikowsky kündigt eine andere Methode der Synthese der Mesoxalsäure an. Ich finde sie sehr elegant und spreche den Wunsch aus, dass sie gelingen möge.

Da ich nicht darauf verzichtet habe, mich mit dem Oxalovinylchlorür zu beschäftigen, ebenso wenig wie auf das Studium des Aethyloxyglycolylchlorürs $C^2H^5O\cdots CH^2\cdots COCl$, das ich früher zur Kenntniss gebracht habe, so füge ich zum Schluss hinzu, dass ich mich damit beschäftige, sie beide in ihre entsprechenden Aldehyde überzuführen.

$$\begin{array}{l} CO\cdots Cl \\ \vdots \\ CH^2\cdots C^2H^5O \end{array} \quad \begin{array}{l} CO\cdots H \\ \vdots \\ CH^2\cdots C^2H^5O \end{array} ; \quad \begin{array}{l} CO\cdots Cl \\ \vdots \\ CO\cdots C^2H^5O \end{array} \quad \begin{array}{l} CO\cdots H \\ \vdots \\ CO\cdots C^2H^5O \end{array}$$

Diese Aldehyde nehmen die Stelle der Aldehyde der Glycolsäure und der Glyoxalsäure

$$HO\cdots CH^2\cdots CHO \text{ und } HO\cdots CO\cdots CHO$$

ein, welche Körper bis jetzt noch nicht bekannt sind.

Löwen, den 9. November 1872.

256. Rudolph Fittig: Ueber die Metatoluylsäure.

(Eingegangen am 19. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Angaben über die Eigenschaften dieser Säure weichen beträchtlich von einander ab. Ahrens*), der sie zuerst darstellte, fand ihren Schmelzpunkt bei 90—93°, Tawildarow**) bei 85°, Wurtz***) bei 90° und endlich Richter†) den der aus Wasser krystallisirten Säure bei 105—106° und den der sublimirten Säure bei 108°. Diese Abweichungen in den Angaben machen es unzweifelhaft, dass jedenfalls mehrere der genannten Chemiker die Säure nur in unreinem Zustande in Händen gehabt haben, aber welche Angabe die richtige ist, lässt sich schwer beurtheilen, da bei keiner der angewandten Darstellungsmethoden die Möglichkeit der Verunreinigung mit einer isomeren Säure absolut ausgeschlossen war.

Es lag mir daran, diese Modification der Toluylsäure in reinem Zustande näher kennen zu lernen, weil ich es für wichtig hielt, für Untersuchungen über die Stellung der Atomgruppen in den aromatischen Körpern einen Stützpunkt in den drei Toluylsäuren zu erhalten. Ich suchte deshalb nach einer Darstellungsweise, welche eine Verunreinigung mit Ortho- oder Paratoluylsäure so gut wie unmöglich machte. Als Ausgangspunkt wählte ich dazu die Weinsäure. Herr Böttinger ist seit längerer Zeit im hiesigen Laboratorium mit dem Studium der Brenztraubensäure und deren Umwandlung in Uvitinsäure beschäftigt. Bei dieser Arbeit hatte er eine ziemliche Quantität von Uvitinsäure auf die von Finckh beschriebene Weise gewonnen. Es stand zu erwarten, dass, wenn es gelänge, dieser Säure ein Mol. Kohlensäure zu entziehen, reine Metatoluylsäure entstehen würde. Herr Böttinger hat gefunden, dass diese Umwandlung, ähnlich wie die der Phtalsäure in Benzoësäure, stattfindet, wenn man 1 Mol. des Calciumsalzes der Uvitinsäure mit etwas mehr als 1 Mol. Kalkhydrat innig gemengt, in einem Bleibade mehrere Stunden erhitzt. Es muss dabei ziemlich stark erhitzt werden, denn bei der Schmelztemperatur des Bleis findet die Umwandlung noch nicht statt.

Aus der Masse wurde die Toluylsäure auf die gewöhnliche Weise, durch Lösen in Säure, Destillation mit den Wasserdämpfen etc. rein abgeschieden. Die so erhaltene Säure war in Wasser beträchtlich leichter löslich als die beiden andern Modificationen, krystallisirte daraus in nadelförmigen Krystallen, die genau bei 105° schmolzen. Auch ihr Calciumsalz ist beträchtlich leichter löslich, als das paratoluylsaure Salz.

---

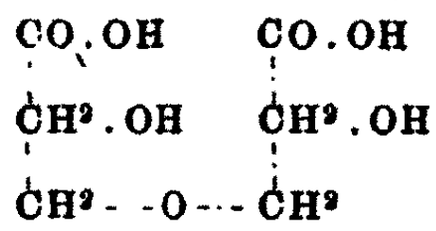
*) Zeitschr. f. Chem. N. F. 5, 108.
**) Zeitschr. f. Chem. N. F. 6, 419 und diese Berichte 4, 410.
***) Compt. rend. 70, 850.
†) Diese Ber. 5, 426.

Um die Ursache der abweichenden Angaben von Ahrens aufzufinden, hat Herr W. Ramsay darauf auf meine Veranlassung dessen Versuche wiederholt. Monobromxylol, aus künstlichem constant siedendem Xylol dargestellt, wurde mit saurem, chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt und aus dem erhaltenen Säuregemisch die Calciumsalze dargestellt. Schon aus der stark verdünnten Lösung schied sich, wie Ahrens richtig angiebt, ein Salz in prächtigen, farblosen Nadeln ab, welches, obwohl es ganz den Character einer reinen Verbindung besass, doch noch einige Male aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die dann daraus abgeschiedene einfach gebromte Toluylsäure besass den von Ahrens beobachteten Schmelzpunkt und liess sich durch Behandeln mit Natriumamalgam leicht entbromen. Die gebildete Toluylsäure wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit den Wasserdämpfen abdestillirt und das Destillat mit Kalkspathpulver neutralisirt. Aus der eingeengten Flüssigkeit schieden sich büschelförmig vereinigte, zoll-lange spiessförmige Krystalle ab, die dem aus Wasser krystallisirten benzoesauren Calcium sehr ähnlich waren. Das Aussehen dieser Krystalle liess es uns unzweifelhaft erscheinen, dass sie eine Verbindung und keine Gemenge waren. Wir schieden die Säure daraus ab und fanden zu unserm Erstaunen die Angabe von Ahrens bestätigt. Die Säure schmolz bei 92°, allein nicht ganz so momentan, wie man es bei einer reinen Substanz gewohnt ist. Wir lösten sie desshalb noch in Alkohol, um bessere Krystalle zu erhalten. Aus dieser Lösung schieden sich aber zwei ganz verschiedenartige Krystalle, Drusen von matten Nadeln und glänzende, durchsichtige, anscheinend monokline Krystalle ab, die sich leicht mechanisch durch Auslesen von einander trennen liessen. Die ersteren waren reine Paratoluylsäure, die letzteren schmolzen genau bei 105°, also bei derselben Temperatur wie die aus Weinsäure bereitete Metatoluylsäure. Es folgt hieraus, dass unser schön krystallisirtes Calciumsalz doch noch ein Gemenge von zwei Salzen war und dass man auch bei organischen Verbindungen nicht berechtigt ist, daraus dass ein Körper in grossen schönen Krystallen erhalten wurde, den Rückschluss zu machen, dass man es mit einem chemischen Individuum, und nicht mit einem Gemenge zu thun hat. Es liegt das eigentlich auf der Hand, denn warum soll das Zusammenkrystallisiren isomorpher Verbindungen nicht ebenso gut bei organischen, wie bei unorganischen Verbindungen stattfinden? Wenn wir auf unsere Beobachtungen trotzdem einiges Gewicht legen, so geschieht das nur, weil wir glauben, dass dieser Umstand bei organischen Untersuchungen bislang zu wenig beobachtet ist. Ahrens sowohl, wie auch Wurtz und Tawildarow haben sich augenscheinlich durch das homogene Aussehen der Krystalle ihrer Salze täuschen lassen.

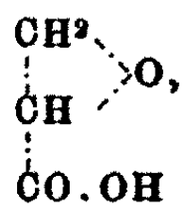
Zum Schluss möchte ich noch kurz ein weiteres Resultat der Untersuchung des Herrn Böttinger mittheilen. Finckh giebt an, dass der Niederschlag, den man mit Barytwasser in einer Lösung von Brenztraubensäure erhält, basisch-brenztraubensaures Baryum sei und diesem Salze eine Säure $C^9 H^{12} O^9$ ($= 3 (C^3 H^4 O^3)$) zu Grunde liege. Diese Angabe ist nicht richtig. Behandelt man den in Wasser suspendirten Niederschlag mit Kohlensäure, so geht ein Baryumsalz in Lösung und es scheidet sich kohlensaures Baryum ab. Dasselbe lösliche Baryumsalz erhält man, wenn man den Niederschlag in sehr verdünnter Essigsäure löst und die Lösung mit Alkohol versetzt. Ihm kommt die Zusammensetzung $C^6 H^8 O^7 Ba$ zu. Diese Formel wurde durch die Analyse anderer Salze controllirt. Die erste Einwirkung des Barythydrats auf die Brenztraubensäure besteht also darin, dass sich zwei Moleküle dieser Säure unter Aufnahme der Elemente von einem Molekül Wasser vereinigen.

$$2(C^3 H^4 O^3) + H^2 O = C^6 H^{10} O^7$$

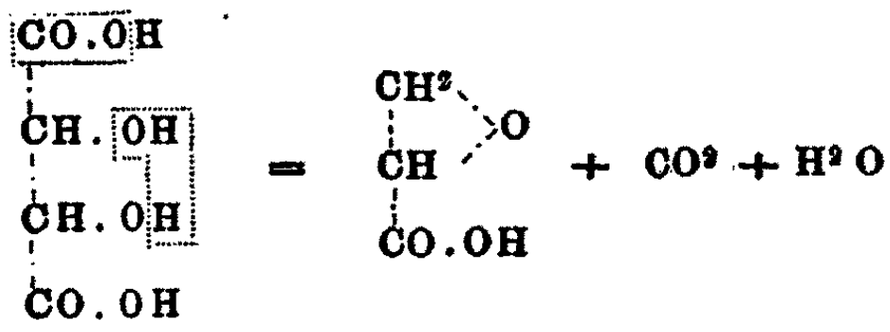
und der neuen Säure kann nicht wohl eine andere Constitutionsformel als



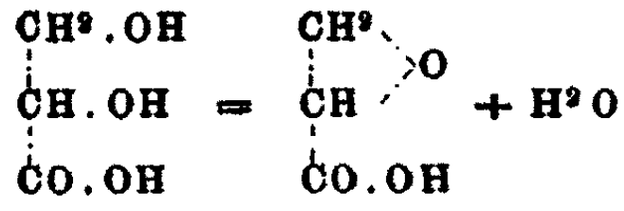
zukommen. Dadurch wird freilich die von Wichelhaus für die Brenztraubensäure angenommene Formel $CH^3.CO.CO.OH$ in Frage gestellt und die Formel



wonach sie als ein Derivat des Aethylenoxyds aufzufassen wäre, wahrscheinlicher gemacht. Die neue Säure, welche wir Hydruvinsäure nennen wollen, stände dann zu der Brenztraubensäure in derselben Beziehung, wie der Diäthylenalkohol zum Aethylenoxyd. Wir werden später ausführlich über diese Versuche berichten und wollen nur noch bemerken, dass auch die Entstehung der Brenztraubensäure aus der Weinsäure



und namentlich die aus der Glycerinsäure



die obige Constitutionsformel wahrscheinlicher als die von Wichelhaus erscheinen lässt.

Bei der Umwandlung der Brenztraubensäure in Uvitinsäure entsteht keine Spur von Trimesinsäure. Meine Vermuthung, dass das von Finckh für oxalsaures Baryum gehaltene unlösliche Salz trimesinsaures Baryum gewesen sein möchte, hat sich nicht bestätigt. Finckh's Angabe ist richtig.

Tübingen, November 1872.

---

257. Julius Thomsen: Ueber die Bildung und Zersetzung der Ameisensäure.

(Eingegangen am 21. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Hr. Berthelot hat in *Ann. chim. phys.* (4) 18, S. 24—57 die Bildungs- und Zersetzungsphänomene der Ameisensäure vom dynamischen Standpunkte einer Discussion unterworfen. Als Grundlage für die Discussion dient die von Favre und Silbermann bestimmte Verbrennungswärme der Ameisensäure, und der Werth der von Hrn. Berthelot erreichten Resultate ist demnach ganz und gar abhängig von der Genauigkeit, mit welcher jene Zahl bestimmt worden ist.

Ueber diesen wichtigen Punkt geht aber Hr. Berthelot leicht hinweg, indem er ohne Kritik die Zahl als hinlänglich genau betrachtet, ungeachtet dass fast Jeder, der über die Verbrennungswärme der fetten Säuren geschrieben hat, sich bestimmt gegen die Genauigkeit der fraglichen Zahl ausgesprochen hat. Es schreibt z. B. Nordenskjöld in Pogg. Ann. CIX. 189: „Sollte diese Bestimmung der Verbrennungswärme der Ameisensäure richtig sein, so würde dieselbe bei ihrer Verbrennung mit derselben Menge Sauerstoff mehr Wärme entwickeln, als irgend eine andere organische Verbindung, ja sogar mehr als Wasserstoff.“ Selbst die Urheber der fraglichen Zahl erklären diese als ungenau und als Resultat eines einzelnen misslungenen Versuches; es schreiben nämlich Favre und Silbermann in ihrer bekannten Abhandlung in *Ann. chim. phys.* (3) 34, 438: „*Cette combustion a été difficile à effectuer; aussi prévenons-nous que la chaleur de combustion obtenue doit s'écarter du nombre théorique. Cet acide n'a éprouvé dans une expérience qu'un commencement de combustion;*

il a fallu deux allumages successifs, rien que pour brûler 500 milligrammes à peu près, et nous sommes restés constamment au-dessous de la température ambiante." Diese Aeusserung muss Hrn. Berthelot ganz unbekannt sein, sonst wäre es wohl unmöglich, dass er an angegebener Stelle S. 28 folgendermaassen reden konnte: „*Ce chiffre se déduit des expériences de MM. Favre et Silbermann, qui ont enregistré le nombre donné par leur expérience, sans en tirer aucune conséquence particulière et sans soupçonner l'anomalie calorifique que je cherche à mettre en lumière.*" Dass die Urheber der Zahl dieselbe nicht für Speculationen benutzt haben, ist wohl leicht daraus erklärlich, dass sie dieselbe als ungenau erkannt haben. Herr Berthelot ist aber einer anderen Meinung; ihm bietet diese ungenaue Zahl eine Grundlage für eine Reihe von Speculationen.

Die Abhandlung über die Ameisensäure gleicht in dieser Beziehung ganz der später erschienenen über die Oxyde des Stickstoffs, welche ich in diesen Berichten V, 181 kritisirt habe; in diesen verschiedenen Abhandlungen entwickelt Hr. Berthelot aus höchst zweifelhaften Grundlagen eine Reihe von Resultaten, ohne dass er die als Grundlage dienenden älteren Versuche irgend einer Kritik unterwarf.

Nach der oft besprochenen älteren Bestimmung von Favre und Silbermann sollte die Verbrennungswärme der Ameisensäure für ein Molekül 96000^c betragen, d. h. ungefähr ebensoviel wie diejenige des in dem Molekül der Ameisensäure CH_2O_2 enthaltenen Kohlenstoffs. Bekanntlich bildet sich die Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Natronhydrat, und es wäre zu erwarten, dass dieser chemische Process, ebenso wie die Mehrzahl der übrigen, von einer Wärmeentwicklung begleitet sein würde. Berechnet man aber nach dem oben besprochenen Werthe der Verbrennungswärme der Ameisensäure die Wärmetönung bei der Bildung des ameisensauren Natron aus Kohlenoxyd und Natronhydrat, so gelangt man mit Berthelot zu dem Resultat, dass dieser Prozess von einer Wärmeabsorption begleitet sein sollte, dessen Grösse 21000^c betrage. Da ferner auch die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Natriumcarbonat und -bicarbonat stattfinden kann, würde in diesen Fällen die Wärmeabsorption 34500^c und 38000^c betragen.

Anstatt nun durch dieses Resultat zweifelhaft, bezüglich der Genauigkeit der für die Berechnung benutzten Verbrennungswärme der Ameisensäure zu werden, erkennt Hr. Berthelot in diesen Zahlen ein eigenthümliches Phänomen, dass auf eine abnormale, von derjenigen der übrigen fetten Säuren abweichende Constitution der Ameisensäure deuten soll, und sucht durch mehrfache Speculationen die Anomalie zu erklären. Weit natürlicher und dem Geiste der exacten Wissenschaften entsprechend wäre es gewesen, die Grundlage für die Berechnung zu controlliren, ehe man die scheinbare Anomalie zu erklären

versuchte, zumal weil die Wahrscheinlichkeit eines Fehlers in dem Fundamentalversuche von den Urhebern selbst dargelegt ist.

Es ist schon seit Jahren meine Absicht gewesen, die Verbrennungswärme der Ameisensäure genau zu bestimmen, und die Bestimmung auf dem nassen Wege durchzuführen; aber erst vor Kurzem sind meine übrigen thermo-chemischen Arbeiten so weit fortgerückt, dass eine genaue Berechnung der Oxydationswärme der Ameisensäure sich durchführen lässt. Meine Bestimmung stützt sich auf die Thatsache, dass ameisensaures Kali, mittelst übermangansaurem Kali in verdünnten Lösungen und bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu kohlensaurem Kali oxydirt wird. Um aus der, diesen Process begleitenden Wärmeentwicklung, die fragliche Grösse zu berechnen, ist eine genaue Kenntniss der calorischen Constanten des übermangansauren Kalis durchaus nothwendig; diese Constanten sind aber ihrerseits wieder abhängig von andern Fundamentalgrössen, deren Bestimmung ich erst nach und nach im Laufe meiner planmässig fortschreitenden Arbeiten habe durchführen können. Es liegt ausser dem Zweck dieser Berichte, die ganze Reihe von Untersuchungen darzulegen, auf welche die Berechnung der Oxydationswärme der Ameisensäure aus der Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des ameisensauren Kalis, mittelst übermangansaurem Kali beruht; ich werde wie gewöhnlich alles Detail in den grösseren Abhandlungen in Pogg. Ann. der Phys. und Chem. geben.

Aus der Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des ameisensauren Kalis mittelst übermangansaurem Kali in wässriger Lösung, berechnet sich diejenige Wärmemenge, welche das Resultat einer Oxydation des ameisensauren Kalis zu normalem kohlensaurem Kali sein würde, oder

$$(CO^2\,HKAq, O, \overline{K}Aq) = 72912^c$$

d. h. wenn in Wasser gelöstes ameisensaures Kali durch Sauerstoff und Kalilösung in normales kohlensaures Kali verwandelt wird, dann ist die Wärmeentwicklung pro Molekül des ameisensauren Kalis 72912 Wärmeeinheiten. (Das Zeichen $\overline{K}$ bedeutet wie bekannt KOH, siehe diese Berichte IV, 586.)

Aus dieser Zahl lässt sich nun leicht die Verbrennungswärme der Ameisensäure, so wie auch die Wärme bei der Bildung der Ameisensäure aus ihren Bestandtheilen berechnen. Es ist nämlich

$$\begin{array}{rr} 147^c = & (CO^2\,H^2, Aq) \\ 13200 = & (CO^2\,H^2\,Aq, \overline{K}Aq) \\ 72912 = & (CO^2\,HKAq, O, \overline{K}Aq) \\ \hline 86259^c & \end{array} \left.\vphantom{\begin{array}{r}1\\1\\1\end{array}}\right\} = \left\{ \begin{array}{l} (CO^2\,H^2, O) = 60193^c \\ (CO^2, 2\overline{K}Aq) = 26066 \end{array} \right. \quad \begin{array}{r} \\ \\ \\ \hline 86259^c \end{array}$$

Nach der linken Seite der Gleichung ist die Oxydation der Ameisensäure folgendermassen vollzogen; erst das Hydrat in Wasser gelöst,

dann diese Lösung mit Kalilösung neutralisirt und endlich die Lösung des gebildeten Salzes mittelst Sauerstoff und Kalilösung zu normalem kohlensauren Kali und Wasser oxydirt. Nach der rechten Seite der Gleichung ist dasselbe Endresultat erreicht, indem erst das Hydrat mittelst Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser oxydirt ist, dann die Kohlensäure mit Kali neutralisirt. Die Summen der Processe beider Reihen müssen gleich gross sein, und es lässt sich demnach das unbekannte Glied ($CO^2 H^2, O$) berechnen. Die beigefügten Zahlen sind die Resultate meiner Untersuchungen und es resultirt daraus

$$(CO^2 H^2, O) = 60193^c$$

d. h. ein Molekül Ameisensäurehydrat entwickelt bei der vollständigen Oxydation zu Wasser und Kohlensäure eine Wärme von 60193°. Dividiren wir die Zahl 60193 mit dem Molekulargewicht der Ameisensäure oder 46, dann resultirt die Verbrennungswärme für 1 Gramm Ameisensäure gleich 1308°.

Während die von mir bestimmte Zahl 60193° ist, rechnet Hr. Berthelot mit der Zahl 96000° oder mit einer Zahl, die für jedes Molekül Ameisensäure um 36000° zu gross ist. Dass demnach alle Zahlenwerthe, welche Hr. Berthelot auf Grundlage der Zahl 96000° berechnete, vollständig ungültig sind, bedarf wohl keiner weiteren Erörterung.

Aus der oben mitgetheilten Zahl berechnet man nun die Wärmephänomene, welche die Bildung und Zersetzung der Ameisensäure begleiten. Die Wärmetönung bei der Bildung der Ameisensäure aus ihren Elementen berechnet sich folgendermaassen:

$$(C, H^2, O^2) + (CH^2 O^2, O) = (C, O^2) + (H^2, O)$$
$$105124^c + 60193^c = 96960^c + 68357^c.$$

Für die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs bei der Kohlensäurebildung benutze ich den von Favre und Silbermann bestimmten Werth 96960°; die übrigen Zahlen sind meine Bestimmungen. Es ist demnach

$$(C, H^2, O^2) = 105124^c.$$

Bildet sich die Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser, dann ist die Wärmetönung aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(C, O) + (H^2, O) + (CO, H^2 O) = (C, O^2, H^2)$$
$$30160^c + 68357^c + 6607^c = 105124^c.$$

Unter der Voraussetzung, dass der Werth $(C, O^2) = 96960^c$ richtig ist, wird (C,O) 30160°, indem ich die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds zu $(CO, O) = 66800^c$ bestimmt habe, wie ich es später mittheilen werde. Es ist demnach

$$(CO, H^2 O) = 6607^c$$

oder die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser würde von einer Wärmeentwicklung von 6607° begleitet sein.

Grösser als die eben besprochene Wärmeentwicklung ist diejenige, welche die factische Bildung des ameisensauren Natrons aus Kohlenoxyd und Natronhydrat begleitet; es ist nämlich

$$(CO, H^2O) + (CO^2H^2, Aq) + (CO^2H^2Aq, \overline{Na}Aq) = (CO, NaAq)$$
$$6607^c + 147^c + 13200^c = 19954^c$$

oder in Worten: Die Bildung des ameisensauren Natrons aus Kohlenoxyd und Natronlauge ist von einer Würmeentwicklung begleitet, die wenigstens 19954^c beträgt. Diese Zahl gilt nämlich für sehr verdünnte Natronlauge, je stärker aber die gedachte Natronlauge wird, desto grösser wird auch die Zahl.

Die Bildung der Ameisensäure aus Kohlensäure und Wasserstoff würde ebenfalls von einer Wärmeentwicklung begleitet sein, denn es ist

$$(C, O^2) + (CO^2 H^2) = (C, O^2, H^2)$$
$$96960^c + 8164^c = 105124^c.$$

die Grösse der Wärmeentwicklung ist demnach

$$(CO^2, H^2) = 8164^c.$$

Die verschiedenen Bildungsarten der Ameisensäure bieten demnach durchaus kein abnormales Verhalten dar; denn die Wärmetönung bei der Reaction von Kohlenoxyd auf Wasser, ebenso wie diejenige der Reaction von Kohlensäure auf Wasserstoff ist positiv, selbst wenn man nicht die bedeutende, über 13200^c betragende Wärmeentwicklung der bei der effectiven Synthese gleichzeitig stattfindenden Neutralisation der Ameisensäure durch Natron in die Rechnung zieht. Die von Hrn. Berthelot stark accentuirten Anomalien der Ameisensäure haben einzig ihren Grund in seiner fehlerhaften Grundlage der Berechnung, wodurch alle seine Zahlen um etwa 36000^c zu klein werden.

Die Zersetzungen der Ameisensäure durch concentrirte Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser, oder diejenige in Kohlensäure und Wasserstoff durch starkes Erhitzen der Dämpfe, bieten ebenfalls keine Anomalien dar. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Ameisensäure, wodurch Kohlenoxyd und Wasser sich bildet, verbindet sich die Schwefelsäure mit dem gebildeten Wasser; aber schon die Bindung von einem Molekül Wasser durch ein Molekül Schwefelsäurehydrat giebt nach meinen Bestimmungen (Berichte III, 496) eine Wärmeentwicklung von 6272^c, während zur Zersetzung der Ameisensäure zu CO und H^2O eine Wärmemenge von 6607^c verbraucht wird (siehe oben). Es ist demnach einleuchtend, dass, sobald mehr als ein Molekül Schwefelsäure gegen ein Molekül Ameisensäure benutzt wird, wird auch die Wärmeentwicklung der Schwefelsäure die Absorption der Zersetzung schon bei normaler Temperatur compensiren können.

Für die Zersetzung der Ameisensäure in Kohlensäure und Wassertoff habe ich oben folgenden Werth gefunden

$$-(CO^2, H^2) = -8164^c,$$

der aber selbstverständlich nur für normale Temperatur gültig ist. Um den Werth der Zersetzung bei höherer Temperatur zu bestimmen, muss man zu dem gefundenen Werthe, diejenige Wärmemenge hinzu addiren, welche nöthig ist, um die Ameisensäure auf die fragliche Temperatur zu erhöhen, wir wollen sie mit R_t bezeichnen — und von dem Werthe diejenige Wärmemenge abziehen, welche zur Erwärmung der entstehenden Produkte von der normalen Temperatur auf die Temperatur der Zersetzung erforderlich ist — wir wollen sie mit Q_t bezeichnen. Es ist demnach für die Temperatur t das Wärmephänomen der Zersetzung

$$-(CO^2, H^2) + R_t - Q_t.$$

Die Zersetzung der Ameisensäure findet wie bekannt nur statt bei höherer Temperatur, wo die Ameisensäure als Dampf zugegen ist. Die erste Grösse R_t enthält demnach drei Glieder, erstens die Wärmemenge, welche zur Erwärmung der Säure auf seinen Siedepunkt nöthig ist, zweitens die latente Wärme der Verdampfung der Säure und drittens die Wärmemenge, welche zu Ueberheizung des Dampfes nöthig ist. Nur die beiden ersten Glieder sind bekannt, und wir können desshalb das Wärmephänomen nur für Ameisensäuredämpfe bei dem Siedepunkte der Säure berechnen. Die Erwärmung der Säure von normaler Temperatur (18° C.) auf ihren Siedepunkt umfasst demnach 82°; die specifische Wärme ist nach Favre und Silbermann 0,604; die Wärmemenge wird demnach 0,604 . 82° . 46 Gr. = 2277°.

Die latente Wärme des Ameisensäuredampfes ist ebenfalls nach Favre und Silbermann 120°,7 für ein Gramm der Säure oder für das Molekül 46 . 120,7 = 5552°. Es wird demnach für den Siedepunkt der Säure.

$$R_{100} = 2277 + 5552^c = 7829^c.$$

Da nun nach Regnault die specifische Wärme der Kohlensäure 0,2164, diejenige des Wasserstoffs 3,405 ist, erfordert die Erwärmung eines Moleküls dieser Gase von 18—100° eine Wärmemenge

$$Q_{100} = (2 . 3,405 + 44 . 0,2164)\, 82 = 1339^c.$$

Eine Zersetzung der Ameisensäure bei dem Siedepunkte der Säure würde demnach von folgendem Wärmephänomen begleitet sein

$$8164^c + 7829 - 1339^c = -1674^c.$$

Die Zersetzung findet aber erst statt bei bedeutend höherer Temperatur; wenn nun die Molekularwärme der Ameisensäuredämpfe grösser ist, als die Summe derjenigen ihrer Zersetzungsprodukte, wird bei steigender Temperatur der Werth der Zersetzung sich allmählich Null nähern und bei höherer Temperatur positiv werden.

Hr. Berthelot hat gefunden, dass diese Zersetzung der Ameisen-

säure erst bei einer Temperatur von 170° anfängt und, dass sie bei der Temperatur von 265° so lebhaft wird, dass die Temperatur der Dämpfe um 14° steigt, was demnach mit dem oben Entwickelten gut überein stimmt. Wenn aber Hr. Berthelot aus der Steigerung der Temperatur um 14° eine sehr bedeutende Wärmeentwicklung der Zersetzung ableitet, um dadurch seine um etwa 36000c unrichtigen Zahlen zu erklären, dann ist es ein Irrthum. Denn einer Temperatur von 14° entspricht nur 228c, indem die Summe der Molekülenwärme der Gase nur 16c,3 beträgt.

Es ist nach dem Entwickelten wohl evident, dass das thermische Verhalten der Ameisensäure keine Anomalien darbietet; dass die Bildung der Säure aus Kohlenoxyd und Wasser, ebenso wie aus Wasserstoff und Kohlensäure, selbst ohne Mitwirkung von Natronhydrat, von einer Wärmeentwicklung begleitet sein wird; dass die Zersetzungserscheinungen ebenfalls keine Anomalie darbieten und dass die von Hrn. Berthelot berechneten Zahlenwerthe durchaus falsch sind.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Novbr. 1872.

---

58. C. Bischoff: Zur Kenntniss der Chlorderivate des Acetons.

(Nachträgliche Bemerkung; vorgetr. vom Verfasser.)

Seit dem Erscheinen der vor Kurzem von mir über Chlorderivate des Acetons*) veröffentlichten Arbeit**) hat mich Hr. Prof. Hofmann, veranlasst durch eine briefliche Mittheilung des Hrn. Prof. Kolbe, auf zwei vorläufige Notizen aufmerksam gemacht, die beim Nachschlagen der Literatur meiner Beachtung leider entgangen sind. Es sind dies die Notizen der Herren L. Glutz und E. Fischer über Chlor- und Cyanacetone***), denen zum Theil die gleichen Ideen, wie meiner Arbeit zu Grunde liegen und die somit eine Einschränkung des Feldes meiner weiteren Versuche erfordern. Die genannten Herren haben in der That beobachtet, dass die Siedepunkte des Mono- und Dichloracetons fast genau zusammenfallen. Beide Produkte sieden nämlich bei 119°—120°, und ersteres bildet sich in unvollständig

*) In meiner Arbeit hat sich Seite 864, Zeile 22 ein Druckfehler eingeschlichen: „das dann bis 120° übergehende", muss heissen: „das dann bis 180° übergehende".

**) Diese Berichte V, 863.

***) Journ. f. pr. Ch. N. F. I, 141. IV, 52.

chlorirtem, letzteres in heiss gesättigtem Aceton. Und zwar betrifft dies gerade das Dichloraceton $CHCl_2 - CO - CH_3$, während das symmetrische Dichloraceton $CH_2Cl - CO - CH_2Cl$, das die HH. Glutz und Fischer aus dem Oxydationsgemisch des Dichlorhydrins isolirten, bei 170° — 171° siedet. Damit würde also die Ausgleichung fallen, die ich über die Anomalie der Siedepunkte vermuthungsweise ausgesprochen habe und in der That eine wirkliche Anomalie vorliegen.

Was nun die Einführbarkeit des Cyans betrifft, so hat Glutz das Monocyanaceton durch Cyankalium aus dem Monochloraceton direct erhalten. Dichloraceton dagegen gestattet eine Substitution des Chlors durch Cyan unter den gleichen Bedingungen nicht; es bildet vielmehr chlorirte Substitutionsprodukte des von F. Urech erhaltenen Diacetoncyanhydrins*), indem 2 Mol. Dichloraceton durch 1 Mol. Blausäure verkettet werden, welche letztere bei Gegenwart von Wasser aus dem Cyankalium unter Alkalibildung entstanden sein muss. Diese Tetrachlordiacetoncyanhydrine lassen nun durch Spaltung mit Säuren zweifach chlorirte Acetonsäuren erwarten. Es ist dies der Punkt, in welchem jene Notiz und meine Versuche sich berühren. Die bekannte Reaction, die Blausäure direct zu Aldehyd zu addiren, versuchte ich auch auf Chloracetone anzuwenden, wie dies für chlorirte Aldehyde**) bereits geschehen war. Während die Herren Glutz und Fischer mit Cyankalium operirten und dadurch zu den complicirteren Diacetoncyanhydrinen kamen, deren Spaltung gechlorte Acetonsäuren erwarten liess, unternahm ich die Anlagerung und Umwandlung der Blausäure direct, addirte also einfach 1 Mol. Ameisensäure zu dem gechlorten Aceton. Auch die weitere Cyaneinführung in die erhaltenen Säuren lag in meiner Absicht, wie dies bei der Monochloracetonsäure bereits geschehen ist; und die Dichloracetonsäure, von der auch ich zu einer Synthese der Citronensäure zu gelangen hoffte, bot deshalb besonderes Interesse dar. Diese letztere Idee haben die Herren Glutz und Fischer am Schluss ihrer Notiz ebenfalls ausgesprochen, und so will ich es denn wünschen, dass sie auf ihrem Wege zur Verwirklichung derselben gelangen mögen. Um daher fernerhin Berührungen der Untersuchungen nach dieser Richtung zu vermeiden, gedenke ich das Studium der Monochloracetonsäure weiter zu verfolgen, da dies nicht mit dem von Glutz und Fischer Mitgetheilten collidirt. Besonders jedoch werde ich die Chlorderivate aus Mischungen von Aceton und Holzgeist nach Bouis' Arbeiten untersuchen, unter welchen letzteren ich bereits einige Produkte isolirt habe, über deren Natur ich sobald wie möglich Rechenschaft ablegen werde.

---

*) Diese Berichte IV, 527.
**) Diese Berichte V, 208.

259. L. Henry: Bemerkungen über das Monochloraceton.

(Eingegangen am 27. November.)

§ 1. In einer meiner früheren Mittheilungen über die Glycid-Verbindungen*), habe ich dem zweifachsalzsauren Glycid $C^3H^4Cl^2$ die folgende rationelle Formel gegeben:

$$CH^2 \cdots CCl \cdots CH^2Cl,$$

eine Formel, deren Genauigkeit ich dadurch bewiesen habe, dass ich gezeigt habe, wie dieser Körper unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure in Monochloraceton $CH^3 \cdots CO \cdots CH^2Cl$ übergeht, in eine Verbindung, über deren Structur kein Zweifel bestehen kann.

Seitdem haben die HH. Friedel und Silva**) nachgewiesen, dass das zweifachsalzsaure Glycid des Hrn. Reboul vom Siedepunkte 101—102°, welches durch Einwirkung der kaustischen Alkalien auf $C^3H^5Cl^3$ erhalten wird, ein Gemenge von 2 isomeren Körpern ist, welche verschiedene Siedepunkte besitzen

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CCl \\ | \\ CH^2 \end{array} \quad \text{S. P. } 94^0 \qquad\qquad \begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH \\ | \\ CHCl \end{array} \quad \text{S. P. } 106^0$$

Ich halte es nicht für unnütz hervorzuheben, dass der Körper, dessen ich mich bedient habe, um die oben erwähnte Umsetzung auszuführen, nach den Notizen in meinem Versuchsjournal bei 97—98° destillirt hatte. Sein spec. Gewicht bei 8° war 1.22 und seine Dampfdichte war zu 3.88 gefunden (die Bestimmung im Wasserdampf ausgeführt), während die berechnete Dampfdichte 3.83 ist.

Dies Produkt war also, wenn nicht seiner ganzen Menge nach, so doch wenigstens zum grössten Theil, der Körper des Hrn. Friedel vom Siedepunkt 94°, der von ihm dieselbe rationelle Formel erhalten hat, wie die ist, welche ich früher dem zweifachsalzsauren Glycid ertheilt habe.

Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass ich niemals zweifachsalzsaures Glycid — durch Einwirkung von festem kaustischen Natron auf $C^3H^5Cl^3$ — vom Siedepunkt 101—102°, wie er von Hrn. Reboul angegeben ist, erhalten konnte. Der reine Körper, dessen Dampfdichte der Berechnung entsprach, ging grösstentheils immer bei der oben angegebenen Temperatur über***).

*) Diese Berichte 1872, S. 186.

**) Diese Berichte 1872, S. 650. Compt. rend. 1872, p. 85.

***) Ich zweifle keinen Augenblick daran, dass das zweifachbromwasserstoffsaure Glycid $C^3H^4Br^2$, das Produkt der Einwirkung festen Alkalis auf $C^3H^5Br^3$, auch ein Gemisch von 2 Isomeren ist, welche den beiden von den HH. Friedel und Silva angegebenen zweifachchlorwasserstoffsauren Glyciden entsprechen. Ich

Man kann sich nicht wohl vorstellen, wie der bei 106° siedende Körper, dessen Formel $CH^2Cl - CH - CHCl$ ist, durch die schöne Reaction des Hrn. Oppenheim vermittelst Schwefelsäure Monochloraceton geben sollte.

Das Monochloraceton, welches ich auf diesem Wege erhalten habe, hatte alle Eigenschaften des auf dem directen Wege dargestellten. Es siedete vollständig bei 118—120°; seine Dichtigkeit bei + 12° war gleich 1.17; seine Dampfdichte, im Wasserdampf bestimmt, war gleich 3.13 gefunden, während die Rechnung 3.19 verlangt.

§ 2. Da es mir nicht gelungen war, durch Einwirkung der organischen Zinkverbindungen $(C^nH^{2n+1})^2Zn$ auf das Aethyloxyoxalylchlorür $(C^2H^5O) - CO - COCl$*) die Synthese der Acetonsäuren $C^nH^{2n+1} - CO - COOH$ und namentlich der Brenztraubensäure $CH^3 - CO - COOH$ zu bewirken, so habe ich versucht, diesen Körper auf anderm Wege zu erhalten, vermittelst der Oxydation des entsprechenden Alkohols $CH^3 - CO - CH^2OH$, welcher Alkohol übrigens an sich interessant genug ist, und sich eng an die Untersuchungen anknüpft, die ich schon seit längerer Zeit über die Verbindungen mit drei Atomen Kohlenstoff anstelle.

Ich habe diese Untersuchung in Gemeinschaft mit meinem Assistenten, Hrn. Dr. L. Bisschopinck unternommen. Es scheint mir nicht überflüssig zu sein, schon heute in vorläufiger Weise bekannt zu machen, wie weit unsere Untersuchungen gediehen sind.

Der Brenztraubenalkohol $CH^3 - CO - CH^2OH$ ist bis jetzt nur durch sein Chlorür und sein Bromür bekannt. Das sind das Monochloraceton und Monobromaceton $CH^3 - CO - CH^2X$.

In der Absicht, den Alkohol selbst zu isoliren, haben wir die gewöhnliche Methode befolgt.

Das Monochloraceton reagirt leicht auf Kaliumacetat in alkoholischer Lösung; man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Durch Filtriren trennt man die braune alkoholische Flüssigkeit von dem gebildeten KCl, und man gewinnt dann leicht durch fractionirte Destillation den entstandenen Essigsäureäther

$$CH^3 - CO - CH^2(C^2H^3O^2).$$

Dieser Essigsäure-Brenztraubenäther bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von erfrischendem saurem Geruch und bitterem Geschmack.

Seine Dichtigkeit bei 11° ist gleich 1.053; er siedet unter dem Druck von 745^{mm} gegen 175°.

Der Körper löst sich leicht in Wasser, sowie in Alkohol

werde in der Gesammtabhandlung über die substituirten Allylderivate, von der ich jetzt die Elemente gebe, in eingehender Weise auf diesen Gegenstand zurückkommen.

*) Siehe diese Nummer S. 949.

und Aether; er ist unlöslich in Kaliumcarbonatlösung, auf welcher er schwimmt.

Rein und frisch destillirt zeigt er neutrale Reaction; aber er wird rasch sauer an gewöhnlicher feuchter Luft und in Berührung mit Wasser.

Phosphorpentachlorid greift ihn ziemlich lebhaft schon in der Kälte an, ohne Entwicklung von HCl, indem ohne Zweifel

$$CH^3 \cdots CCl^2 \cdots CH^2 \cdots C^2 H^3 O^2$$

entsteht.

Wir haben bis jetzt noch nicht mit Hülfe dieses Körpers auf den gewöhnlichen Wegen den Brenztraubenalkohol selbst erhalten können. Wir haben anfangs ohne Erfolg festes Kaliumhydrat angewandt, das ihn aber leicht zerstört wie alle Essigsäureäther; dann Wasser allein, welches ihn in zugeschmolzener Röhre auch schnell bei 100—120° zersetzt. Der Acetonalkohol $CH^3 \cdots CO \cdots CH^2 OH$ erleidet ohne Zweifel eine sehr rasche und leichte Veränderung: er geht leicht in die Säure, glatt oder unter Zersetzung, über. Man weiss übrigens, mit welcher Leichtigkeit das Monochloraceton, wie dies Hr. Linnemann gezeigt hat*), sich in Säuren umwandelt, sowohl durch die Einwirkung von Wasser allein, als von starken Basen.

Ich enthalte mich für den Augenblick länger bei den Zersetzungsprodukten des Essigsäure-Brenztraubenäthers, wie sie unter den oben angegebenen Bedingungen entstehen, zu verweilen, da die Prüfung derselben noch nicht ganz abgeschlossen ist.

Vielleicht wird die Einwirkung des trocknen Ammoniaks auf den Aether bessere Resultate liefern, als Wasser und Alkalien; dies beabsichtigen wir zunächst zu untersuchen.

Ich muss hinzufügen, dass es uns auch nicht gelungen ist, das Aethylderivat des Alkohols $CH^3 \cdots CO \cdots CH^2 (C^2 H^5 O)$ durch Einwirkung von Monochloraceton auf Natriumäthylat zu erhalten.

Die berechnete Dampfdichte des Essigsäure-Brenztraubenäthers ist 4.00; ich habe zu zwei verschiedenen Malen im Anilindampf (bei 185°) 4.02 gefunden.

Die Analyse dieses Körpers, welche von Hrn. Bisschopinck ausgeführt worden ist, hat mit der Theorie übereinstimmende Zahlen geliefert.

Berechnet: C = 51.7; H = 6.9
Gefunden: C = 51.2; H = 7.2

Das analysirte Produkt hatte bei 172—173° destillirt.

Wir können zugleich die Angaben bestätigen, welche in letzterer Zeit verschiedene Chemiker über die Darstellung des Monochloracetons

*) Ann. Chem. Pharm. vol. 134, S. 170 und vol. 159, S. 247.

gemacht haben. Es wird leicht und in sehr beträchtlicher Menge durch directe Einwirkung von Chlor auf Aceton erhalten.

Löwen, 25. November 1872.

---

260. C. Graebe: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 29. November.)

Die Publikation der HH. Ostermayer und Fittig in der letzten Nummer dieser Berichte nöthigt mich, gegen die in derselben enthaltene Anklage wider meinen Freund, Dr. Glaser, zu protestiren, und zwar in erster Linie im Interesse von Dr. Glaser selbst, in zweiter aber auch in Bezug auf mich, da, wenn die Anklage begründet wäre, sie bis zu einem gewissen Grad auch mich treffen würde. Ich hatte nämlich von Hrn. Prof. Fittig's Vortrag über einen neuen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ gehört, und sowie es mir möglich war, seine Angaben im Tageblatt der Naturforscherversammlung nachgelesen. Aus denselben geht hervor, dass Hr. Fittig von einem bedeutend höher wie Anthracen siedenden Kohlenwasserstoff gesprochen hat. Aus diesem Grund konnte Glaser, der das für mich zurückgestellte und mir persönlich übergebene Material für Acenaphten, Fluoren oder einen ähnlichen niedriger wie Anthracen siedenden Kohlenwasserstoff hielt, gar nicht auf die Vermuthung kommen, dass er mit dem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ in irgend einem Zusammenhang stehe.

Da ferner im Tageblatt nur die Formel $C_{16}H_{12}$ gegeben ist, ohne sie als unentschieden hinzustellen, und bei dem von mir untersuchten Körper es durch Analyse der Pikrinsäureverbindung so leicht war, die richtige Zusammensetzung festzustellen, so konnte ich, nachdem ich zu der Formel $C_{14}H_{10}$ und zu dem Siedepunkt 340° (Quecksilberfaden ganz im Dampf; bei anderen Thermometern wurde 325—330° beobachtet) gelangt war, gar nicht im Zweifel darüber sein, es mit einer noch nicht bekannten Verbindung zu thun zu haben. Man vergleiche nur die Notiz von Hrn. Fittig im Tageblatt (S. 118) der Leipziger Naturforscherversammlung oder die richtige Wiedergabe derselben im Chemischen Centralblatt (1872, 710) mit meiner Publikation in diesen Berichten, so wird Niemand nur auf die Idee kommen können, dass es sich um denselben Körper handelt. Der von Hrn. Prof. Fittig falsch angegebene Siedepunkt ist allein Schuld, dass Glaser (um den von den HH. Ostermayer und Fittig gewählten Ausdruck zu gebrauchen) für gut befunden hat, den Kohlenwasserstoff nochmals zu entdecken, und er zur Ansicht kam, derselbe komme nicht in dem in Mannheim verarbeiteten Rohanthracen vor.

Die unrichtige Formel ist zweitens die Veranlassung, dass ich bei

der weiteren Untersuchung gar nicht auf die Vermuthung kommen konnte, es handle sich möglicherweise um einen mit dem Kohlenwasserstoff der HH. Ostermayer und Fittig identischen Körper. Diese Bemerkungen werden wohl die völlige Haltlosigkeit der Anklage darthun. Ich kann hiernach nicht umhin, mein Bedauern darüber auszusprechen, dass dieselben nicht meine Antwort auf ein vom 14. d. M. datirtes Schreiben des Hrn. Fittig, welches denselben Vorwurf enthält, abwarteten, sondern ihn schon am 15. d. M. zur Veröffentlichung einsandten. Auch habe ich wohl ein Recht, darüber mein Erstaunen zu äussern, dass, nachdem Hr. Fittig in Leipzig von einem bedeutend höher wie Anthracen liegenden Siedepunkt gesprochen und Hr. Ostermayer in seiner Dissertation (Ende August 1872), die Hr. Fittig so freundlich war, mir in Folge meiner Publikation einzusenden, an verschiedenen Stellen ihn als höher wie 360°*) angiebt, die Herren ihn jetzt einfach als höher wie 300° bezeichnen, ohne ihre früheren Angaben zu erwähnen. Ich muss dies desshalb betonen, weil sonst der gegen Hrn. Glaser erhobene Vorwurf einen Schein von Berechtigung erhält.

In Bezug auf die thatsächlichen Mittheilungen der HH. Ostermayer und Fittig füge ich nur hinzu, dass ich jetzt nachträglich auch versucht habe, mein Chinon unter denselben Umständen wie die genannten Herren zu oxydiren, und eine Säure von denselben physikalischen Eigenschaften erhalten habe. Ich zweifle daher nicht an einer Idendität der Chinone. Dasselbe wird auch, nachdem die Siedepunktsangabe berichtigt ist, sich von dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff ergeben, da die Schmelzpunktsdifferenzen nicht erheblich sind und nur noch Hrn. Ostermayer's abweichende Angaben über Zusammensetzung und Löslichkeitverhältnisse der Pikrinsäureverbindung aufzuklären bleiben.

Ueber die Annahme, dass die von Liebermann und mir dem Anthracen zuertheilte Constitutionsformel dem neuen Kohlenwasserstoffe zukomme, wird sich erst ein Urtheil fällen lassen, nachdem sicher nachgewiesen ist, dass die Diphensäure als Diphenyldicarbonsäure angesehen werden muss.

Königsberg, 28. November.

---

*) Auch in dem vom 14. d. M. datirten Brief spricht Hr. Fittig von diesem höher wie Anthracen siedenden Kohlenwasserwasserstoff.

261. Arno Behr: Ueber Schwefelbenzophenon und ein Produkt der Destillation des benzoesauren Baryts.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die dem Benzophenon entsprechende, ketonartige Schwefelverbindung erhält man leicht durch Einwirkung von alkoholischem HKS auf das Chlorid des Benzophenons. Eine absolute Reinigung des letzteren Körpers ist für diesen Zweck nicht nothwendig; es genügt hierzu das durch einen trockenen Luftstrom bei 150° von $POCl_3$ ziemlich befreite Produkt der Einwirkung von PCl_5 auf Benzophenon. Fügt man dasselbe zu einem Ueberschuss einer alkoholischen HKS Lösung, so tritt nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion ein und die Flüssigkeit wird durch die entstandenen, in Alkohol unlöslichen Produkte breiig. Durch Behandeln mit Wasser entfernt man die unorganischen Salze und den Schwefel, der sich im Ueberschuss des Schwefelkaliums löst, durch mehrmaliges Auskochen mit Weingeist gefärbte ölige Nebenprodukte und erhält so ein lockeres, nur schwach röthlich gelb gefärbtes Pulver. Dasselbe löst sich mit grosser Leichtigkeit in CS_2 und diese Lösung liefert beim Erkalten oder langsamen Verdunsten die neue Substanz in grossen prismatischen Krystallen. Dieselben zeigen sich leider nur in einer Zone ausgebildet; es waren nie Endflächen daran zu bemerken, so dass eine genauere Bestimmung besonders zum Zweck einer Vergleichung mit Benzophenon, bisher unausführbar war. Sie scheinen triklin zu sein.

Zur Analyse reinigte ich die Substanz durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, woraus sie beim Erkalten in schneeweissen, zu Kugeln gruppirten, feinen Nadeln anschiesst. Dieselben schmelzen bei 152—53° und ergaben

	Ber. f. $C_{13}H_{10}S$
C = 77,96	C = 78,78
H = 5,61	H = 5,05
S = 17,09	S = 16.17

Von Oxydationsmitteln wird das Schwefelbenzophenon leicht angegriffen, doch vermag es nicht Sauerstoff aufzunehmen; der Schwefel wird eliminirt und Benzophenon zurückgebildet. Eine ähnliche Unbeständigkeit zeigt der Körper in höherer Temperatur. Wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wird er intensiv blau. Steigert man die Temperatur bis zum Sieden, so ändert sich, während H_2S entweicht, die Farbe in schmutzig grün. Bei der Destillation geht wenig eines stinkenden gelben Oeles über, der Rest des Destillats erstarrt noch bei hoher Temperatur im Retortenhals, die Hauptmenge jedoch wird verkohlt. Der krystallinische Körper erwies sich nach dem Schmelzpunkt und seinen sonstigen Eigenschaften als Tetraphenyläthylen.

Die Herren Kekulé und Franchimont theilen in dem letzten Heft dieser Berichte mit, dass sie bei der Bereitung von Benzophenon aus benzoesaurem Kalk neben einem bei 145° schmelzenden Kohlenwasserstoff das Auftreten von Anthrachinon beobachtet haben. Ich kann dem hinzufügen, dass ich bei derselben Darstellung aus den letzten Theilen des Destillates, wie es als dunkel gefärbtes einigermassen zähes Oel bei der Destillation des Rohproduktes übergeht, Anthracen isolirt und nach allen den Reaktionen, wie sie Liebermann und Chojnacki in ihrer Arbeit über Rufiopin (Ann. 162. 326) angeben, constatirt habe. —

Ein Kohlenwasserstoff, der, wie es scheint, mit dem von Kekulé und Franchimont erwähnten identisch ist, entsteht in verhältnissmässig reichlicher Menge bei der Destillation des benzoesauren Baryts. Ich hatte dieselbe versucht in der Hoffnung, eine bessere Ausbeute an Benzophenon als aus benzoesaurem Kalk zu erhalten. Diese Hoffnung erfüllte sich nicht, doch erhielt ich aus dem Barytsalz von 500 Gr. Benzoesäure etwa 10 Gr. des bei 144—146° schmelzenden Kohlenwasserstoffs. Derselbe geht zum Theil zusammen mit Benzophenon, das in diesem Falle sehr schwierig erstarrt, über und kann daraus durch Lösen in Alkohol und längeres Stehenlassen in weissen langen Nadeln abgeschieden werden. Die Hauptmenge jedoch befindet sich in den höher als Benzophenon siedenden Antheilen zusammen mit einem andern bei 83—85° schmelzenden Körper, der in Alkohol viel leichter löslich ist und daraus in salmiakähnlichen Krystallaggregaten erhalten werden kann. Der erstere Körper, mehrfach umkrystallisirt, gab bei der Verbrennung

$$C = 93{,}53 \quad H = 5{,}98 \quad \text{und} \quad C = 93{,}27 \quad H = 5{,}94$$

Ein in federförmigen Krystallen anschiessendes Bromprodukt vom Schmelzpunkt 181—82°, das durch Bromirung in heissem Eisessig erhalten war, gab 40,2% Br, während ein anderes durch direkte Einwirkung auf den Kohlenwasserstoff erhaltenes, aus Benzol in glänzenden Körnern vom Schmelzpunkt 167—71 krystallisirendes Bromprodukt 51,1% Br lieferte.

Aus diesen Zahlen lassen sich mehrere Formeln berechnen; sie differiren nur wenig von denen der Formel $C_{25}H_{20}$, derjenigen des Tetraphenylmethans. Die Bildung dieses Körpers war mir bei der trockenen Destillation des Kalk- oder Barytsalzes der Benzoesäure, wo Benzophenon und Benzol im Entstehungszustand zusammen treffen, — das letztere tritt immer auch ohne Zusatz von Aetzkalk auf — wahrscheinlich

$$(C_6H_5)_2\,CO + 2\,C_6H_6 = H_2O + C\,(C_6H_5)_4$$

Ich versuchte seine Darstellung auf anderem Wege, durch Be-

handeln von $(C_6H_5)_2CCl_2$ und C_6H_5Br mit Natrium, sowie durch Durchleiten von Benzophenon mit Benzol durch glühende Röhren, jedoch vergeblich. Die von Kekulé und Franchimont in Aussicht gestellte Synthese dieses Körpers aus Benzophenonchlorid und Quecksilberdiphenyl wird über meine Vermuthung entscheiden. Die erwähnten Herren werden auch jedenfalls den Kohlenwasserstoff aus benzoesaurem Kalk weiter untersuchen und ich begnüge mich damit, gezeigt zu haben, wie man ihn in grösserer Menge gewinnen kann.

Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

---

262. E. Mylius: Ueber Kohlensäure- und Sulfokohlensäurederivate des Isobutylalkohols.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CXXI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Die Leichtigkeit, mit welcher der Isobutylalkohol jetzt auf dem Wege des Handels zu erhalten ist, reizte mich, durch Darstellung derjenigen Derivate desselben, welche sich von der Kohlensäure und Sulfokohlensäure ableiten, zur Vervollständigung der Geschichte dieses Alkohols beizutragen.

Die für diesen Zweck einzuschlagenden Wege schliessen sich, was die demnächst zu beschreibenden Körper betrifft, so eng an die in der Aethylreihe befolgten Methoden an, dass es hier genügen wird, mit Umgehung aller Einzelheiten der Darstellungsweise, letztere nur im Allgemeinen zu berühren. Ich werde mich daher auf die Aufzählung und kurze Beschreibung der gewonnenen Produkte beschränken.

Isobutylchlorkohlensäureäther $\begin{matrix} C_4H_9O \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!CO$

Chlorkohlenoxyd wird durch Isobutylalkohol mit grosser Begierde absorbirt, es entwickeln sich Ströme von Salzsäure und man erhält nach vollständiger Sättigung des Alkohols in geeigneten Apparaten eine Flüssigkeit, welche, mit Wasser gewaschen und schnell über Chlorcalcium getrocknet, in jeder Weise dem Aethylchlorkohlensäureäther ähnlich ist. Den so gewonnenen Butylchlorkohlensäureäther einer weitern Reinigung durch fractionirte Destillation zu unterwerfen, geht nicht an, da derselbe sich bei der Destillation, welche bei 130 bis 140° erfolgt, grossentheils zersetzt. Die Reinheit des Präparates möchte aber trotzdem in den meisten Fällen allen Anforderungen genügen, wie eine quantitive Bestimmung des durch alkoholisches Ammoniak daraus abgespaltenen Chlors erwies:

Theorie.	Versuch.
26,00 Cl	25,24 Cl

Mit Wasser zersetzt sich der Aether unter Bildung von Kohlensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, daher bei seiner Darstellung auf schnelles Trocknen nach dem Waschen mit Wasser Bedacht genommen werden muss. Ammaniak und Amine zersetzen ihn eben so leicht wie den analogen Aethyläther. Von den hierbei entstehenden carbaminsauren Aethern wurden folgende dargestellt:

Isobutylurethan $\left.\begin{matrix} C_4H_9O \\ NH_2 \end{matrix}\right\} CO$

Humann, welcher diesen Aether durch Einwirkung von Chlorcyan auf Butylalkohol erhielt (An. Chem. Phys. 94, 340), giebt als Siedetemperatur 220°C an, während mein Präparat, von welchem etwa 150,0 Grm. zu Gebote standen, bei 206° — 207° siedete und einen bei 55° liegenden Schmelzpunkt besass. Die Reinheit der Substanz, an welcher die Beobachtungen gemacht wurden, ergab sich aus den Zahlen einer Verbrennung, welche, wie alle folgenden, mittelst warm in die Röhre gefüllten Kupferoxyds ausgeführt wurde, daher das sonst unvermeidliche Plus an Wasserstoff wegfällt.

		Theorie.	Versuch.
C_5	= 60	51,29	51,14 C
H_{11}	= 11	9,39	9,32 H
N	= 14	11,97	—
O_2	= 32	27,34	—
	117	100,00	

Phenylbutylurethan $\left.\begin{matrix} C_4H_9O \\ \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N \end{matrix}\right\} CO$

Erhalten durch Vermischen von ätherischen Lösungen des Chlorkohlensäureäthers und Anilin stellt dieser Aether zarte weisse Crystallnadeln dar, welche bei 80° schmelzen und unter geringfügiger Spaltung in Phenylcyanat und Butylalkohol bei 216° sieden. Er löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bei der Analyse lieferte er folgende Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C_{11}	= 132	68,39	68,14 C
H_{15}	= 15	7,77	7,75 H
N	= 14	7,25	—
O_2	= 32	16,59	—
	119	100,00	

Toluylcarbaminsäurebutyläther $\left.\begin{matrix} C_4H_9O \\ C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\}N\Big\}CO$

Derselbe wurde aus flüssigem, bei 198° siedendem Toluidin erhalten. Er erscheint als ölige Flüssigkeit, welche bei 275—280° unter theilweiser Spaltung in Toluylcyanat und Butylalkohol siedet und bei – 10° noch nicht fest wird. Eine volumetrische Stickstoffbestimmung gab eine mit der Theorie gut stimmende Zahl:

Theorie.	Versuch.
6,76 N	7,07 N

Butylxanthonsaures Kalium $\begin{matrix} C_4H_9O \\ Ka\ S \end{matrix}\Big\rangle CS$

Kaliumhydrat löst sich in heissem Butylalkohol zu einer syrupdicken Flüssigkeit, welche auf Hinzufügung von Schwefelkohlenstoff zu einem Brei von Crystallen der oben genannten Verbindung erstarrt. Während des Zusatzes von Schwefelkohlenstoff hat man für gute Abkühlung zu sorgen, da in dem Augenblicke, in welchem die Temperatur den Siedepunkt des Butylalkohols erreicht, gelbe Tropfen von Kohlensulfidkali abgeschieden werden. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt erscheint das Salz in gelblichweissen Nadeln, welche trocken eine bedeutende Temperatur ohne Zersetzung ertragen. Bei der trocknen Destillation zerfällt die Verbindung in Kohlenoxyd, Butylsulfide u. Schwefelkalium. Die Zusammensetzung des Salzes $\left.\begin{matrix} C_4H_9O \\ Ka\ S \end{matrix}\right\}CS$ wurde durch mehrfache Kalium- und Schwefelbestimmungen festgestellt:

Theorie.			Versuch. I.	II.	III.
C_5	= 60	31,91	—	—	—
H_9	= 9	4,78	—	—	—
O	= 16	8,51	—	—	—
S_2	= 64	34,05	—	34,48 S	34,27 S
K	= 39	20,75	20,92 Ka	20,26 Ka	—
	188	100,00			

Butylxanthonsaures Natrium $\begin{matrix} C_4H_9O \\ Na\ S \end{matrix}\Big\rangle CS$

Erhalten aus Natriumbutylalkoholat und Schwefelkohlenstoff bildet es gelblichweisse Nadeln, welche ausserordentlich löslich in Alkohol, Aetherweingeist und Wasser sind. Im Uebrigen gleicht es in seinen Eigenschaften dem Kalisalz. Eine Natriumbestimmung rechtfertigte die Annahme obiger Zusammensetzung:

Theorie.	Versuch.
13,97 Na	14,19 Na

Butylxanthonsaurer Aethyläther $\left.\begin{matrix}C_4H_9O\\C_2H_5S\end{matrix}\right\}CS$

Jodäthyl wirkt bei 100° leicht auf butylxanthonsaures Kalium ein. Fügt man zum Reactionsprodukt Wasser, so scheidet sich der gebildete Aether auf der Jodkaliumlösung ab. Ueber Chlorcalcium getrocknet, durch fractionirte Destillation gereinigt, bildet er ein unangenehm riechendes gelbes Liquidum von anisartigem Geschmack. Der Siedepunkt liegt bei 227—228°, bei + 17° wurde das spec. Gewicht = 1,003 gefunden. Die Analyse bestätigte obige Formel:

	Theorie.		Versuch.
C_7	= 84	47,20	47,24 C
H_{14}	= 14	7,86	8,33 H
O	= 16	8,99	—
S_2	= 64	35,95	—
	178	100,00	

Butylxanthonsaurer Butyläther $\left.\begin{matrix}C_4H_9O\\C_4H_9S\end{matrix}\right\}CS$

Auf gleiche Weise wie der vorige erhalten ist er diesem äusserst ähnlich. Er siedet bei 247—250° und besitzt ein Vol.-Gew. von 1,009 bei 12°. Seine Analyse lieferte folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_9	= 108	52,42	51,92 C	52,12 C
H_{18}	= 18	8,73	8,63 H	8,59 H
O	= 16	7,77	—	—
S_2	= 64	31,08	—	—
	206	100,00		

Butylxanthonsaurer Amyläther $\left.\begin{matrix}C\ H_9N\\C_5H_{11}S\end{matrix}\right\}CS$

Amyljodid wirkt bei 100° auf butylxanthonsaures Kalium nicht mehr ein. Es ist daher zur Darstellung jenes Aethers nothwendig, bei etwa 140° zu digeriren. Nach dem Fractioniren unter vermindertem Luftdruck besitzt der Aether bei gewöhnlichem Druck einen Siedepunkt von 265—270°. Bei dieser Temperatur findet jedoch schon eine Zersetzung in Sulfide des Butyls und Amyls und Kohlenoxyd statt. Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wurde obiger Formel entsprechend gefunden:

	Theorie.		Versuch.
C_{10} =	120	54,54	54,66 C
H_{20} =	29	9,10	9,27 H
S_2 =	64	29,09	—
O =	16	7,27	—
	220	100,00	

Butyldioxysulfocarbonat $\begin{matrix} C_4H_9O\cdots CS \\ C_4H_9O\cdots CS \end{matrix} \rangle S_2$

Diese Verbindung erhält man durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von butylxanthonsaurem Kalium als eine schwere, gelbe, ölige Flüssigkeit, welche, über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet, bei — 10° noch nicht erstarrt und nicht unzersetzt destillirt werden kann. Die Resultate der Analyse stimmten für einen Abdampfrückstand hinreichend scharf mit der geforderten Zusammensetzung überein.

	Theorie.		Versuch.
C_{10} =	120	40,27	39,88 C
H_{18} =	18	6,04	5,72 H
S_4 =	128	42,95	—
O_2 =	32	10,74	—
	298	100,00	

Natrium regenerirt aus dem Butyldioxysulfocarbonat wieder butylxanthonsaures Salz. Eine ätherische Lösung des Körpers mit Ammoniak oder einem Amin behandelt, setzt Schwefel in Crystallen ab und bildet neben butylxanthonsaurem Salz ein halbgeschwefeltes Urethan. Es wurden auf diese Weise das halbgeschwefelte Butylurethan und Phenylbutylurethan dargestellt.

Halbgeschwefeltes Butylurethan $\begin{matrix} C_4H_9O \\ NH_2 \end{matrix} \rangle CS$

Diese Verbindung bildet nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist oder Aether grosse gelblichweisse rhombische Tafeln, welche bei 36° schmelzen und nur zum geringen Theil unzersetzt flüchtig sind. Der grösste Theil zersetzt sich bei der Destillation in Cyansäure und Butylmercaptan. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.
C_5 =	60	45,11	45,07
H_{11} =	11	8,26	8,47
O =	16	12,04	—
N =	14	10,52	—
S =	32	24,07	—
	133	100,00	

Halbgeschwefeltes Phenylbutylurethan $N\left\{\begin{matrix} C_4H_9O \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}CS$

Vermischt man ätherische Lösungen äquivalenter Mengen Anilin und Butyldioxysulfocarbonat, so scheidet sich unter freiwilliger Erwärmung der Flüssigkeit Schwefel aus, und der Abdampfrückstand des Filtrates enthält nun zwei in Aether verschieden lösliche Substanzen: phenylsulfocarbaminsaures Butyl und Diphenylsulfoharnstoff. Letzterer entsteht durch die Einwirkung von Anilin auf das in der Hauptreaction entstandene Urethan unter gleichzeitiger Bildung von Butylalkohol. Das hier thätige Anilin wiederum rührt von der Zersetzung des neben dem Urethan gebildeten butylxanthonsauren Anilins her, welches, wie ein besonderer Versuch lehrte, sehr leicht in Anilin, Schwefelkohlenstoff und Butylalkohol zerfällt. — Der beobachtete Diphenylsulfoharnstoff wurde durch den Schmelzpunkt (139° gefunden statt 140°) und durch eine Verbrennung identificirt (gefunden 65,73 C, 5,53 H, berechnet 65,55 C, 5,04 H).

Um die Bildung des Diphenylsulfoharnstoffs zu verhindern, genügt es, wie aus Obigem hervorgeht, während der Umsetzung der ätherischen Lösungen Erwärmung zu vermeiden, und nach beendeter Schwefelabscheidung soviel Salzsäure zuzusetzen, als der Hälfte des angewandten Anilins äquivalent ist. In diesem Falle wird das butylxanthonsaure Anilin als salzsaures Anilin unwirksam gemacht, und man erhält die theoretische Ausbeute an halbgeschwefeltem Phenylbutylurethan. Letzteres besitzt, aus Aether umkrystallisirt den Schmelzpunkt + 75°, hat einen bittern Geschmack, angenehmen Geruch und verdampft im Wasserbade vollständig, ohne jedoch unzersetzt destillirbar zu sein. Für die Reinheit des Körpers bürgen folgende analytische Data:

	Theorie.		Versuch.
C_{11} =	132	63,16	62,93 C
H_{15} =	15	7,18	6,92 H
N =	14	6,70	—
O =	16	7,65	—
S =	32	15,31	15,81 S
	209	100,00	

Bis hierher mit der Lösung meiner Aufgabe, die noch fehlenden Kohlensäure- und Sulfokohlensäureabkömmlinge des Isobutylalkohols darzustellen gelangt, sah ich mich an der Fortsetzung einstweilen verhindert. Ich beabsichtige jedoch zu gelegener Zeit die Arbeit wieder aufzunehmen und hoffe binnen Kurzem über die gelungene Darstellung der Chlorkohlensäure- Kohlensäure- und Sulfokohlensäurederivate, welche sich direct vom Butylmercaptan ableiten, Mittheilung machen zu können.

263. E. Mylius: Beitrag zur Kenntniss des Butylsulfhydrats.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXXII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Der Besitz grösserer Mengen von Isobutylmercaptan machte es mir zur Pflicht, eine ältere Angabe von Humann (Ann. Ch. Pharm. 95, 256) zu revidiren, welcher zufolge dieser Schwefelalkohol bei der Oxydation mittelst Salpetersäure ein in Wasser unlösliches Oel liefern sollte, während doch eine Sulfosäure entstehen müsste. Der Versuch lehrte nun, dass in der That durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. auf Butylmercaptan geringe Mengen eines öligen Körpers gebildet werden, dessen Quantität jedoch um so geringer ausfällt, je reiner das angewendete Mercaptan ist, d. h. je weniger Sulfid dasselbe enthält, so dass es scheint, dass das fragliche Oel nur jener Verunreinigung seine Entstehung verdankt. Das Hauptprodukt der Oxydation jedoch ist in ganz normaler Weise die Isobutylsulfosäure $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\HO\end{matrix}\right\rangle SO_2$, welche, aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden, im Wasserbade verdampft, einen Syrup bildet, welcher sich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure nach einiger Zeit in einen dünnen Crystallbrei verwandelt.

Die Salze der Säure zeichnen sich sämmtlich durch ausserordentliche Löslichkeit aus. Sie lassen sich leicht durch Sättigung der freien Säure mittelst der betreffenden Basen, oder durch doppelte Zersetzung des Baryt- oder Silbersalzes erhalten. Folgende Salze wurden dargestellt:

Butylsulfosaures Silber $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\AgO\end{matrix}\right\rangle SO_2$, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Crystallschuppen von grosser Lichtbeständigkeit, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

		Theorie.		Versuch.
C_4	=	48	19,59	19,12 C
H_9	=	9	3,67	3,69 H
O_3	=	48	19,59	—
S	=	32	13,06	—
Ag	=	108	44,09	44,48 Ag
		245	100,00	

Butylsulfosaures Baryum $(C_4H_9SO_3)_2Ba$, aus dem vorhergehenden durch Zersetzung mittelst Chlorbaryum gewonnen, ist sehr leicht löslich in Wasser. Aus der concentrirten Lösung wird es durch

Alkohol als ein Brei von zarten weissen Nadeln gefällt. Die Bestimmung des Baryumgehaltes verschiedener Präparate sprach für deren Reinheit:

Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
33,33 Ba	33,71 Ba	33,56 Ba

Ein Bleisalz konnte in reinem Zustande nicht gewonnen werden, da sich stets basische Salze von nicht erklärbarem Bleigehalt bildeten. (Beispielsweise gefunden 58,14 — 53,24 Blei, während einfach basisches Salz 57,34 Pb verlangt).

Auch das Kupfersalz: meergrüne, zarte Crystallschuppen, und das Zinksalz, beide von grosser Löslichkeit in Wasser, wurden dargestellt, jedoch nicht analysirt.

---

264. A. Oppenheim: Die Einwirkung des Phosphors auf alkalische Metalllösungen.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CXXIII.)

Im Folgenden soll kurz zusammengestellt werden, was ich der Gesellschaft bereits im Februar mündlich berichtet habe, das Versuchen eines neuen Weges betreffend, um Phosphormetalle zu gewinnen. Dass ein solcher erwünscht sein würde, ergiebt sich nicht nur aus den organischen Phosphinen, die man aus Phosphormetallen zu erhalten hoffen kann, sondern auch durch einen Blick auf die Geschichte der metallischen Phosphine selbst. In früheren chemischen Systemen wurden dieselben als gleichberechtigte Classe den Oxyden und Sulphiden beigeordnet, so in Lavoisier's *Traité de Chimie*, so noch in dem Lehrbuch von Berzelius. Und doch sind in diesem Zeitraum, und auch weiter bis auf unsere Tage nur sehr wenige scharf definirte, und mit unseren Anschauungen von der Valenz übereinstimmende Metallphosphine, erhalten worden. Man hat sich dazu nur selten und mit zweifelhaftem Erfolge der Reduction phosphorsaurer Salze bedient. Die meisten Metallphosphine erhielt man durch Zusammenschmelzen der Elemente, oder durch Erhitzen der Metalle in Phosphordampf. Schrötter stellte auf diesem Wege eine Reihe von unvollkommen oder nicht krystallisirten Verbindungen dar, bei denen die Frage, ob hier chemische Individuen mit Sicherheit vorliegen, eine offene bleibt. Hooslef hat später auf demselben Wege und durch Reduction von Oxyden und Phosphorsäure durch Kohle ebenfalls nur theilweise krystallinische Körper erhalten, die unseren Anschauungen durch ihre Zusammensetzung fremd gegenüberstehen, so $\overset{\prime\prime}{Fe}P$, $\overset{\prime\prime}{Fe}_3P$, $\overset{\prime\prime}{Cu}_2P$, $\overset{\prime\prime}{Cu}_3P$, $\overset{\prime\prime}{Zn}P_2$ neben $\overset{\prime\prime}{Zn}_3P_2$, wel-

ches mit der Dreiwerthigkeit des Phosphors allein in einfacher Weise übereinstimmt. Bei diesen Methoden liegt allerdings die Gefahr nahe, Gemenge verschiedener Verbindungen, oder so zu sagen, Legirungen zu erhalten. Der Weg, welcher am nächsten liegt, die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Metalllösungen, schlägt fehl, weil die Fällung entweder gar nicht, oder nur sehr langsam und unvollkommen von Statten geht. Die Salze der edlen Metalle werden wohl gefällt, aber wie H. Rose nachgewiesen, obgleich einige Lehrbücher noch heute das Gegentheil behaupten, als regulinische Metalle.

Es fragte sich nun, ob man nicht statt des Wasserstoffs im Phosphorwasserstoff, den Phosphor selbst als Reductionsmittel benutzen könne, mit andern Worten, ob nicht Metalllösungen durch Erhitzen mit Phosphor, Phosphormetalle liefern würden. Hierbei war aber die Gefahr zu vermeiden, den Phosphinen unlösliche Phosphate oder Phosphite und Hypophosphite beizumengen, die bei diesem Processe gleichzeitig entstehen können, und deshalb wurden die Metalle in alkalischer Lösung untersucht, weil sich erwarten liess, dass dann die entstehenden Säuren des Phosphors mit dem Alkali und nicht mit dem Metalloxyde in Verbindung treten würden.

Dieser Methode sind die folgenden Körper unterworfen worden: Kupferoxyd gelöst in Ammoniak, Nickeloxydul in Ammoniak, Bleioxyd in Kali, Silberoxyd in Ammoniak, Cadmiumoxyd in Kali, Zinnoxydul in Kali und Zinkoxyd in Ammoniak. Bis auf die letztere, welche auch bei stärkerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren nicht angegriffen wird, wurden diese Lösungen in offenen Gefässen mit überschüssigem Phosphor und etwas Benzol erhitzt, welches dem Phosphor als Lösungsmittel diente. Die Dämpfe flossen aus einem aufrecht stehenden Kühler zurück und durch häufiges Schütteln ward für Berührung der Phosphorlösung mit der Metalllösung Sorge getragen. Den ammoniakalischen Lösungen ward von Zeit zu Zeit frisches Ammoniak zugefügt.

Die Zinnlösung schied auf diese Weise eine weisse schleimige Masse aus, wie sie die Säuren des Phosphors mit den Oxyden des Zinns liefern, die deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Die Lösungen des Kupfers, Nickels, Bleis, Silbers und Cadmiums gaben dunkle Niederschläge; dieselben wurden mit Wasser, Alkohol und dann mit Schwefelkohlenstoff (zur Entfernung überschüssigen Phosphors) gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet.

Der dunkelbraune Niederschlag der Kupferlösung war mit metallischen Kupferflimmern gemengt, und gab bei der Analyse nur geringe Mengen Phosphor; er bestand vorwaltend aus Kupfer und Kupferoxyd.

Die Nickellösung gab einen schwarzen Niederschlag, dessen Zu-

sammensetzung bei verschiedenen Darstellungen variirte. So wurde gefunden:

	1.	2.
P	12.20	12.8
Ni	67.07	66.8.

Der Körper bestand offenbar aus einem Gemenge von Phosphormetall und dem Salz einer Säure des Phosphors, ähnlich demjenigen, welches Hr. Rammelsberg beim Glühen von unterphosphorigsaurem Nickel erhalten und kürzlich beschrieben hat (diese Ber. V. 495).

Die Bleilösung gab einen schwarzen Niederschlag, der 98—99 pCt. metallisches Blei und etwa 0.4—0 pCt. Phosphor enthielt: offenbar reines nur mechanisch verunreinigtes Blei, welches beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zusammenschmolz, ohne Phosphorwasserstoffgas zu entwickeln.

Auch das Silber ward metallisch abgeschieden, grau, nach dem Erhitzen im Wasserstoff weiss, ähnlich wie Rose es beim Fällen mit Phosphorwasserstoff erhalten hat. Die Analysen ergaben 99 pCt. Silber und darüber, nur in einen Fall war die gefundene Menge 97.39 pCt.

Ganz verschieden endlich verhält sich die Lösung des Cadmiums. Dieselbe lässt in reichlicher Menge ein hellbraunes Pulver fallen. In der oben beschriebenen Weise gereinigt, wird dasselbe von Salzsäure unter lebhafter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzt, mit Salpetersäure explodirt es unter Entzündung des freiwerdenden Gases. Diese Versuche lassen keinen Zweifel übrig, dass hier ein Phosphorcadmium vorliegt. Dasselbe ist jedoch nichts weniger als rein, sondern mit einer sauerstoffhaltigen Substanz gemengt, und giebt bei verschiedenen Darstellungen der Analyse sehr wechselnde Resultate. Z. B.

P	17.7	15.03
Cd	76.4	67.00.

Beim Glühen im Wasserstoffstrom entweicht Wasser, Phosphordampf und Phosphorwasserstoff und es bleibt eine graue metallglänzende krystallinische Substanz zurück, deren Zusammensetzung genau der Formel $Cd_3 P_2$ entspricht.

	Berechnet.	Gefunden.
Cd	84.43	83.98
P	15.57	15.70.

Für doppelte Umsetzung mit organischen Substanzen (Jodäthyl, Schwefeläthyl) hat sich das Phosphorcadmium ungeeignet erwiesen. Bei einem Theil dieser Untersuchung bin ich durch die Mitarbeit von Herrn E. Schatz freundlichst unterstützt worden.

265. C. Glaser: Eine Erwiderung.

(Eingegangen am 2. December).

Nur ungern entschliesse ich mich dazu, dem gehässigen Angrih von Herrn Fittig in Nro. 17 dieser Berichte entgegen-zu treten. Ich würde das nicht thun, wenn eine anständige Prioritätsreklamation vorläge; in meiner jetzigen Stellung bin ich auf andere Ziele angewiesen, als dass ich dem Herrn Fittig den Ruhm schmälern wollte, in Gemeinschaft mit einem seiner Schüler einen neuen Kohlenwasserstoff entdeckt zu haben.

Die Bemerkungen des Herrn Fittig haben aber eine ganz andere Bedeutung; es ist die Beschuldigung wissenschaftlichen Diebstahls, die ich gebührend zurückweisen muss. Möge man mir gestatten, die zur Orientirung nöthigen Daten zusammenzustellen, und es dem Leserkreise dieser Blätter anheimzustellen, ob das Auftreten des Herrn Fittig nicht über das Maass alles Erlaubten geht.

Nach dem Vortrage des Herrn Fittig in Leipzig hatte ich im Privatgespräch demselben mitgetheilt, dass ich weder aus den vielen Sorten Rohanthracens, die mir durch die Hände laufen, einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkte 98° C. habe isoliren können, noch dass es mir gelungen sei, nach der Oxydation solcher unvollständig gereinigter Anthracene mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine so wohl charakterisirte Säure, wie die von ihm soeben beschriebene Phenylphtalsäure (jetzt Diphensäure) aufzufinden; in voller Ueberzeugung glaubte ich also, dass die HHrn. Fittig und Ostermayer mit einem andern Rohmaterial gearbeitet hätten. Schon lange vorher war ich durch einen Trennungsprocess ganz besonderer Art dazu gelangt, aus den Rohanthracen eine noch nicht beschriebene Substanz in bedeutender Menge abzuscheiden, von der ich nur den Schmelzpunkt 104—105° C. und die leichte Bildung einer schön krystallisirten Pikrinsäureverbindung festgestellt hatte. Ich bat Hrn. Graebe bei seiner letzten Anwesenheit hier, im Interesse der mir obliegenden Alizarinfabrikation eine Untersuchung des fraglichen Körpers vorzunehmen; Herr Graebe wird mir bezeugen können, dass eine Publikation über diesen Gegenstand von mir durchaus nicht beabsichtigt war. Wie hätte ich aber vermuthen können, dass Hr. Fittig, sich in Bezug auf den Siedepunkt so irren konnte; auch hatte ich den Schmelzpunkt um 6° höher gefunden; zu einer näheren Untersuchung fehlte mir die Zeit.

Ich begreife nun allerdings den Aerger, den Hr. Fittig darüber empfindet, dass erst durch Graebe's Veröffentlichung über diesen Gegenstand Klarheit in die Sache kommt; ein Anrecht zu einer solchen Beschuldigung, wie er sie gegen mich erhoben, kann ihm daraus durchaus nicht erwachsen.

Ludwigshafen a. Rh., 30. Nov. 1872.

Correspondenzen.

266. A. Henninger aus Paris, den 24. November 1872.

Academie, Sitzung vom 11. November.

Hr. Crace-Calvert hatte vergangenen Sommer behauptet, dass der Chlorkalk $\frac{1}{3}$ des Chlors in der Form von Calciumhypochlorit und $\frac{2}{3}$ in der Form von Chlorcalcium enthält.

Hr. J. Kolb sucht nun darzuthun, dass die Zusammensetzung des Chlorkalks der allgemeinen angenommenen Formel $Ca\,Cl^2\,O^2 + Ca\,Cl^2$ entspricht, und erklärt den Irrthum des Hrn. Crace-Calvert durch eine Ungenauigkeit des angewendeten analytischen Verfahrens.

Hr. A. Scheurer-Kestner hat die Ursachen des Natriumverlustes bei der Sodafabrication nach dem Verfahren von Leblanc studirt. Der Verlust ist der Kalkmenge in Folge der Bildung einer unlöslichen Verbindung von Kalkhydrat und kohlensaurem Natrium direct proportional. Andererseits darf die Kalkmenge nicht unter ein gewisses Minimum erniedrigt werden, da die Qualität der erhaltenen Soda mit derselben steigt. Ferner muss bei der Fabrikation hoch genug erhitzt werden, damit die erhaltene Rohsoda in Folge einer reichlichen Kohlenoxydentwicklung porös ist.

Hr. G. Bouchardat berichtete über einige Derivate des Mannits. Beim Erhitzen von Mannit mit concentrirter Salzsäure auf 100° wird Mannitdichlorhydrin $C^6\,H^8\,(HO)^4\,Cl^2$ erhalten. Lange Blättchen, welche bei 174° schmelzen, und in Alkohol und Aether unlöslich sind. Kochendes Wasser zersetzt dasselbe unter Bildung von Mannitanmonochlorhydrin $C^6\,H^8\,(HO)^3\,O\,Cl$. Salpeterschwefelsäure verwandelt das Dichlorhydrin in Tetranitrin $C^6\,H^8\,(NO^3)^4\,Cl^2$.

Beim Erhitzen von Mannit mit Bromwasserstoff auf 100° entsteht Mannitdibromhydrin $C^6\,H^8\,(HO)^4\,Br^2$. Weisse bei 178° schmelzende in Alkohol und Aether unlösliche Blättchen. Auf ähnliche Weise wie bei dem Dichlorhydrin erhält man Mannitanmonobromhydrin $C^6\,H^8\,(HO)^3\,O\,Br$ und Tetranitrin $C^6\,H^8\,(Az\,O^3)^4\,Br^2$. Die beiden Salpetersäureäther krystallisiren in feinen Nadeln.

Nach Berthelot kann das Santonin als ein Phenol von der Formel $C^{15}\,H^{18}\,O$ betrachtet werden. Hr L. de Saint-Martin hat dasselbe durch erhitzten Zinkstaub zu reduciren versucht, und 2 isomere Körper von der Formel $C^{15}\,H^{18}\,O$ erhalten, welche beide sich nach der Art der Phenole mit Kali verbinden. Der eine der neuen Körper krystallisirt in Blättern, welche bei 135° schmelzen. Der zweite ist flüssig; beide destilliren bei ungefähr 360°.

Hr. A. Leclerc wendet zur Bestimmung des Mangans in Ackererde oder Pflanzen folgende Methode an. Er führt dasselbe in sal-

petersaurer Lösung mittelst Mennige in Uebermangansäure über und titrirt diese mit Hülfe einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 15. November.

Hr. Bourgoin hat eine chemische Untersuchung der Blätter des Boldo (chinesische Pflanze) begonnen und es ist ihm gelungen, eine bei 185° siedende Essenz und ein Alkaloïd zu isoliren. Letzteres, das Boldine, ist noch nicht krystallisirt erhalten worden; es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und färbt sich mit Salpetersschwefelsäure blutroth.

Hr. R. D. Silva, in Fortsetzung seiner Untersuchungen über Isopropylverbindungen, hat versucht, das von Schorlemmer zuerst dargestellte Diisopropyl durch Einwirkung von Natrium, Silber- oder Natriumamalgam auf reines Jodisopropyl zu erhalten. Bei Natrium oder Silber verläuft die Reaction gegen 120°, aber man erhält nur wenig Diisopropyl, dagegen viel Propylhydrür und Propylen. Natriumamalgam wirkt erst bei 140° ein, aber auch in diesem Falle entsteht wenig Diisopropyl und daneben Gase und ein bei 130° siedender Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung und Dampfdichte der Formel

$$C^9 H^{20} = \begin{array}{l} CH^2 \cdots \beta C^3 H^7 \\ \vdots \\ CH \cdots \beta C^3 H^7 \\ \vdots \\ CH^3 \end{array}$$

entspricht.

Hr. Silva hat denselben Kohlenwasserstoff bei einem Versuche, den er zur Bereitung von Zinkisopropyl angestellt hatte, erhalten.

Zuletzt hat sich Hr. Silva zu der von Schorlemmer angegebenen Methode, nach welcher man in wasser- und alkoholfreiem Aether gelöstes Jodisopropyl mit Natrium behandeln soll, gewandt, hat jedoch merkwürdigerweise keine Reaction beobachten können. Nach einer Reihe von Versuchen ist es ihm gelungen, die Ursachen seines Misslingens aufzufinden. Es liegt die Schuld an der Anwendung absoluten Aethers; setzt man nämlich dem Gemische einige Tropfen Wasser zu, so beginnt die Reaction augenblicklich, und man erhält in der That, wie Schorlemmer angiebt, ziemlich gute Ausbeute an Diisopropyl. Hr. Silva nimmt an, dass der nascirende Wasserstoff die Reaction bewirkt:

$$2\,C_3 H_7 I + 2\,Na + 2\,H^2 O = C_3 H_7 \cdots C_3 H_7 + 2\,NaOH + 2\,HI$$
$$2\,NaOH + 2\,HI = 2\,NaI + 2\,H_2 O.$$

Durch Einwirkung von Chlor auf das Diisopropyl hat Hr. Silva die beiden schon von Schorlemmer erhaltenen Chloride $C_6 H_{13} Cl$ und $C_6 H_{12} Cl_2$ dargestellt, und dieselben mit Wasser bei 145—150°

verseift. Im ersteren Falle hat er einen nichtgesättigten Kohlenwasserstoff C_6H_{12} erhalten. Das zweite Chlorid hat ihm eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die Brom in der Kälte nicht aufnimmt geliefert. Behandelt man das Chlorid $C_6H_{13}Cl$ mit essigsaurem Silber, so entsteht ein Essigäther. Herr Silva setzt diese Versuche fort.

Hr. Lauth verliest eine Abhandlung von Hrn. Scheurer-Kestner, deren ich oben schon erwähnt habe.

Hr. Jungfleisch, in Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Verwandlungen der verschiedenen Weinsäuren unter dem Einflusse der Wärme, theilt mit, dass beim Erhitzen von rechtsdrehender Weinsäure mit etwas Wasser auf 160° hauptsächlich inactive und nicht zerlegbare Weinsäure entsteht, während bei 175° inactive und zerlegbare Weinsäure (Traubensäure) gebildet wird. Erhitzt man inactive Weinsäure mit Wasser auf 175°, so wird dieselbe in Traubensäure verwandelt, und umgekehrt wird letztere Säure (natürliche) bei 160° zu inactiver und nicht zerlegbarer Weinsäure. Es scheint daher zwischen rechtsdrehender, linksdrehender und inactiver Weinsäure ein gewisses, mit der Temperatur wechselndes Gleichgewicht zu bestehen.

Um inactive Weinsäure zu bereiten, erhitzt man 1 Mol. gewöhnlicher Säure mit 2 Mol. Wasser während 4—5 Stunden auf 160°, und verwandelt das erhaltene Produkt in das saure Kaliumsalz. Die Salze der gewöhnlichen Weinsäure und der Traubensäure sind schwer in heissem Wasser löslich, während das saure Kaliumsalz der inactiven Weinsäure sich in seinem Gewichte heissen Wassers löst. Es ist daher sehr leicht, dasselbe durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Hr. Jungfleisch ist im Augenblick damit beschäftigt, Paraweinsäure aus synthetischer Bernsteinsäure darzustellen, um dieselbe dem Einflusse der Wärme zu unterwerfen.

Hr. Jungfleisch macht darauf, veranlasst durch die in einer der letzten Berichte enthaltenen Notiz von Ladenburg, über die isomeren Pentachlorbenzole einige Angaben über diesen Gegenstand.

Er bemerkt, dass er an seinen früheren Abhandlungen Nichts abzuändern habe. Er zeigt der Gesellschaft die beiden isomeren Pentachlorbenzole, sowie die sich davon ableitenden Nitroprodukte vor und führt die Analysen dieser Körper an.

Hr. Petit hat die Löslichkeit des Narceins in Salzsäure von verschiedener Concentration untersucht.

Academie, Sitzung vom 18. November.

Hr. L. Cailletet berichtet über einige Eigenschaften der flüssigen Kohlensäure. Dieselbe leitet die Electricität nicht und wird durch den Inductionsfunken nicht zerlegt. Sie löst weder Kochsalz, Natriumsulfat, Chlorcalcium, noch Kalium- oder Calciumcarbonat. Schwefel

und Phosphor sind darin unlöslich; Jod löst sich in geringer Menge, und theilt der Flüssigkeit eine violette Farbe mit.

Petroleum löst 5—6 Volumen flüssiger Kohlensäure; Aether scheint darin in allen Proportionen löslich zu sein. Fette Oele sind wenig löslich; Paraffin und Stearin unlöslich. Flüssige Kohlensäure wird von Natrium nicht verändert.

Hr. A. Guerout hat die Einwirkung der schwefligen Säure auf einige Sulfide studirt.

---

267. Specificationen von Patenten für Frankreich.

92544. Serve, Lyon. „Zusammensetzung feuerfester Produkte."

Datirt 2. September 1871.

Um die Agglomeration der feuerfesten Materialien zu bewerkstelligen, wendet der Patentinhaber den bei der Theerdestillation bleibenden Rückstand und eine kleine Menge einer schmelzbaren Substanz (gewöhnlich ein schmelzbarer Thon) an.

92550. Bock, Copenhagen. „Ueberzug zur Erhaltung der Oberflächen von Holz, Stein oder Metall auf der Erde oder dem Meere."

Datirt 28. August 1871.

Es wird dazu eine Lösung von Paraffin in flüssigem Theeröl angewendet, deren Concentration je nach den Umständen abgeändert wird. Man trägt dieselbe auf die vollkommen trockene Oberfläche in 1, 2 oder 3 Schichten auf. Dieses Verfahren bietet den grossen Vortheil dar, selbst die kleinsten Poren der Oberfläche zu verstopfen, und dadurch dem schädlichen Einfluss des Wassers vollkommen Einhalt zu thun.

92552. Claisse und Delmotte, Paris. „Phenolseife."

Datirt 26. August 1871.

Man setzt einfach bei der Fabrikation der Seifen aller Art eine grössere oder geringere Menge reinen oder rohen Phenols zu.

92564. Jacques, Paris. „Entfärbung des Blutalbumins zur Ersetzung des Eiweisses bei dem Bedrucken der Stoffe und der Fabrikation photographischer Papiere."

Datirt 26. August 1871.

Das Patent beschreibt zuerst eine Modification des Apparates, den man gewöhnlich zur Scheidung des Serums von dem coagulirten Blute anwendet; mittelst des neuen Apparates vermehrt man die Menge Serum und erhält ein reines Produkt. Um das Serum zu reinigen und zu entfärben, versetzt man dasselbe mit einem gewissen Quantum Wasser und mit 2 pCt. einer beliebigen Essenz (zur Verhinderung einer zu raschen Fäulniss), und überlässt dasselbe im Sommer während 24 Stunden, im Winter während 48 Stunden sich selbst. Es setzt dabei fremde Stoffe ab, welche man durch abgiessen trennt; wenn nöthig wiederholt man die Operation ein zweites Mal. Das so geklärte Serum wird mit Hülfe eines Polarisators unter der Form eines sehr feinen Regens gegen die Wände einer dem Lichte ausgesetzten Glocke gespritzt, wodurch es sich unter dem Einflusse des Lichtes und des Sauerstoffs entfärbt. Man hat alsdann nur einzudampfen, um weisses Albumin zu erhalten.

92599. **Haunet, Mée bei Melun. „Ersatzmittel für Flaschensiegellack."**

Datirt 1. September 1871.

Man bereitet ein Gemisch von:

Gyps	400 Grm.
Weissem englischen Cement	600 -
Kreide	800 -
Dextrin	200 -

Ocher oder Farbstoff um die gewünschte Farbe zu geben.

Alkohol Firniss 5 Liter.

Taucht den Hals der Flaschen in die Mischung und lässt trocknen. Dieselbe bietet verschiedene Vortheile dar; das gewöhnliche Siegellack kann nur in der Wärme angewendet werden; es klebt an den Fingern, besitzt einen üblen Geruch und wird bei einer mehr oder minder hohen Temperatur flüssig.

92631. **De Jaunel de Vauréal. „Enteilbern von Werkblei durch Zink."**

Datirt 5. September 1871.

Die Erfindung besteht in einer genauen Innehaltung der Temperatur, bei der die Legirung von Silber, Blei und Zink sich am vollständigsten bildet und am leichtesten abscheidet. Durch drei auf einanderfolgende Krystallisationen erzielt man die vollständige Trennung des Silbers. Das Patent beschreibt die dazu angewendeten Vorrichtungen. Zur Erhaltung der nöthigen Temperatur und um von Unerfahrenheit der Arbeiter möglichst unabhängig zu sein, bedient man sich eines mit einer elektrischen Schelleneinrichtung versehenen Luftthermometers. Die silberhaltige Legirung wird zuletzt mit Chlorblei zusammengeschmolzen, und dadurch das Zink in Chlorzink übergefürt, während Blei gebildet wird, welches das Silber aufnimmt, und auf gewöhnliche Weise abgeschieden wird.

92685. **Daurces. „Agglomeration mineralischer Brennstoffe, insbesondere von Braunkohlen."**

Datirt 28. September 1871.

Braunkohlenklein wird mit Rückständen der Theer- oder Harzdestillation und einer gewissen Menge Tannäpfelpulver gemischt, und die Masse einem stärkeren Drucke ausgesetzt (120 bis 150 Kilogr. auf den Quadratcentimeter). Man kann auch ein Gemenge von Theer, Destillationsrückständen von Petroleum und einer geringen Menge Schwefel anwenden. Wenn die Braunkohle sehr mager ist, und leicht zerfällt, so muss man der Masse 10 pCt. Cement zusetzen.

92709. **Stéculorum, „Anwendung heisser Luft beim Eindampfen von Flüssigkeiten".**

Datirt 28. September 1871.

Der heisse Luftstrom wird einfach mit Hülfe eines Schornsteins erzeugt, und über die einzudampfende Flüssigkeit geleitet. Der Abdampfraum muss sich daher in einer gewissen Höhe über der Erde befinden.

92723. **Escach, „Schwefelfreie und nicht explodirbare Zündhölzer, welche sich auf einer beliebigen Oberfläche anzünden lassen".**

Datirt 28. September 1871.

Die Hölzer werden mit der heissen Lösung eines Fettkörpers injectirt. Der Kopf besteht aus einem Gemenge von 7 Th. Phosphor, 7 Th. Gummi, 40 Th. Bleinitrat, 5 Th. Glaspulver und 10 Th. Wasser. Die Zündhölzer sind nicht hygroscopisch.

92731. Legrix, „Chemisches Produkt, genannt „Acajou en pâte" (Mahagonifarbe) zum Färben von Papier und Geweben".

Datirt 27. September 1871.

Es wird dazu Ferrocyankupfer angewendet, welches man in feuchtem Zustande dem Papierbrei beimischt. Beim Färben taucht man die Gewebe in eine Lösung von Kupfersulfat, trocknet sie, und zieht sie dann durch ein Bad von Ferrocyankalium. Zuletzt taucht man die Gewebe in ein Oelbad.

92740. Ruggieri, „Undurchdringliche Dynamitpatrone".

Datirt 11. September 1871.

Die Patrone besteht aus zwei Schichten getheertem Papier, welche mit Leim oder Gelatine geklebt sind, und zwischen denen sich eine Zinnfolie oder eine Platte aus Guttapercha oder Kautschuk befindet. Aeusserlich wird die Patrone mit einem Copal- oder Theerfirniss überstrichen.

Das Patent beschreibt ausserdem die Ladung und den Zünder der Patrone.

92744. Wilson und Casper, „Apparat zum Gerben".

Datirt 11. September 1871.

Die Erfindung besteht in Verbesserungen der in der Gerberei angewandten Apparate, welche die Zeit des Gerbens abkürzen.

92752. Bulot, „Affiniren von Rohkupfer".

Datirt 15. September 1871.

Zur Oxydirung der fremden Metalle, wird Luft von passendem Drucke in das geschmolzene Kupfer eingeblasen. Die Einführung der Luft geschieht mit Hülfe hohler Krücken. Es wird dadurch zugleich ein sehr homogenes Metall erzielt.

92825. Fearn, „Absatz von Nickel und Eisen auf galvanischem Wege".

Datirt 28. September 1871.

Zur Herstellung des Bades löst man einerseits 24 Th. Salmiak in 160 Th. Wasser und sättigt die Lösung bei 49° mit Nickeloxydul; andererseits bereitet man eine ähnliche Lösung von Eisenoxydul in Salmiak und mischt beide Flüssigkeiten. Als Anode wendet man, je nach dem Absatz den man erhalten will, Eisen oder Nickel, oder beide gleichzeitig an.

92847. Barbé, „Verfahren zum Schwarzfärben".

Datirt 9. October 1871.

Das Bad, zur Erhaltung von Schwarzblau, besteht aus Catechu und Campecheholz oder Extract; will man rein Schwarz färben, so setzt man Gelbholz und Gerbersumach zu. Die Tuchstücke werden während ½ Stunde in dem auf 60° erhitzten Bade geschwenkt, herausgehoben, und nach Zusatz einer gewissen Menge Kaliumbichromats weitere 20 Minuten darin gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit erhitzt man das Bad, während einer halben Stunde zum Sieden, und hebt die Tuchstücke von neuem heraus. Endlich fügt man Eisen- und Kupfervitriol hinzu und schwenkt das Tuch solange in dem zum Sieden erhitzten Bade, bis man den gewünschten Farbenthon erhalten.

92868. Pellieux und Mazé-Launay, „Jodfabrikation".

Datirt 14. October 1871.

Die Erfindung besteht in der Benutzung des Sauerstoffs der Luft bei der Jodbereitung. Man lässt in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure, welche sich in einem passenden Generator befinden, von der Fabrikation herrührende Wasser,

welche Chloride, Sulphide und Sulfite enthalten, fliessen. Es entsteht dadurch Stickoxyd, welches, durch Luft in Untersalpetersäure verwandelt, auf die Mutterlauge wirkt und daraus das Jod unter der Form eines schweren krystallinischen Niederschlags ausfällt. Die Untersalpetersäure wird dadurch zu Stickoxyd, welches wieder durch Luft in Untersalpetersäure übergeführt wird. Der Apparat ist vollständig geschlossen und in der Art eingerichtet, dass er eine continuirliche Arbeit ermöglicht. Die Luft wird durch Druck oder Aspiration in passender Menge eingeführt.

92869. Pellieux und Mazé-Launay, „Bereitung von roher Varecsoda".

Datirt 14. October 1871.

Das Patent beschreibt einen Verbrennungsofen für den Varec, welcher eine continuirliche Arbeit erlaubt, und zugleich die Gase der Verbrennung zum trocknen des grünen Varecs verwendet. Man kann mit dem neuen Ofen 60000 Kilogr. grünen Varecs in 24 Stunden bei einem Verbrauche von 400 — 500 Kilogr. Steinkohle verbrennen, und erhält dabei 3000 Kilogr. Rohsoda.

92884. Blanchard, Bang und Provort, „Anwendung heisser Luft zum Austreiben von Ammoniak aus Flüssigkeiten".

Datirt 4. October 1871.

Man versetzt die ammoniakhaltige Flüssigkeit mit Kalkmilch, und bläst einen heissen Luftstrom ein, oder man erhitzt die Flüssigkeit direct, während man Luft einbläst. Das durch die Luft fortgeführte Ammoniak wird durch eine Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure etc.) absorbirt. Man erhält auf diese Weise die Totalität des Ammoniaks.

92929. Müller (Hard, Schweiz), „Appretur für Baumwolle".

Datirt 6. October 1871.

Man löst ein Theil Seidenabfälle (ungefähr 40 pCt. animalische Faser enthaltend) in 6 bis 8 Th. Salzsäure von 25° B. Man kann die Salzsäure durch eine ammoniakalische Lösung von Kupfer oder Nickel, oder jede andere Flüssigkeit, welche im Stande ist, Seide zu lösen, ersetzen. Im Anfange ist die Masse breiartig, aber nach zweistündigem Umrühren wird sie völlig flüssig, und kann durch Abgiessen und Filtration über Quarzsand geklärt werden. Man verdünnt die Lösung, bis sie anfängt sich zu trüben, und taucht die vorher abgebrühte und wieder getrocknete Baumwolle (rohe oder gesponnene) hinein. Nach 2 bis 3 Minuten windet man sie aus, und wäscht sie zuerst mit alkalischem oder sauren Wasser (je nach dem Lösungsmittel, welches man für die Seide angewendet), zuletzt mit reinem Wasser.

Die Baumwolle erlangt durch diese Behandlung einen gewissen Glanz und ein seidenartiges Aussehen. Anilinfarben und viele andere Farbstoffe können direct darauf fixirt werden.

92959. Howell de Lincoln, Canada. „Reinigung von Petroleum".

Datirt 7. October 1871.

Das Patent beschreibt einen Apparat, in dem das Rohpetroleum oder die Petroleum-Rückstände mit einer chemischen Substanz, welche die Unreinigkeiten niederschlagen kann, behandelt wird. Aus diesem ersten Apparate gelangt das Erdöl in grosse Bottiche, wo es die fremden Stoffe absetzt. Zuletzt wird es in speciellen Retorten destillirt.

92988. Deville-Manot und de Pollone, „Absatz von Nickel auf Metalle durch den elektrischen Strom".

Datirt 12. October 1871.

Man löst Nickelsulphat oder Nickelchlorür, und das entsprechende Ammonium-

salz in destillirtem Wasser, und bedient sich dieses Bades, indem man den Gegenstand mit dem negativen Pole in Verbindung setzt, und die Anode aus ringe um das Bad gelegten Würfelnickel bildet.

93006. Tessier (Gebrüder), Paris. „Fabrikation gemischter Dünger."
Datirt 12. October 1871.

Die Specification beschreibt in sehr ausführlicher Weise die Verwendung des Ammoniaks oder kohlensauren Salzes. Man lässt sie direct auf Calciumsuperphosphat einwirken, und erhält so ein dünnes Magma von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk und Ammoniak. Um die Masse zum Transport passender zu machen, und zugleich einen vollständigen Dünger zu erzielen, setzt man eine gewisse Menge trocknen und rohen Sommersalzes (sel d'été brut, Salz, welches beim Eindampfen der Mutterlaugen des Seesalzes hinterbleibt), oder calcinirten Kieserit oder Kainit oder endlich wasserfreie Eisen- oder Thonerdesalze zu.

Die folgenden Zahlen mögen genügen, um eine Idee von der Zusammensetzung dieser Dünger zu geben,

I.	Kalksuperphosphat (25 pCt.)	500 Kilogr.
	Ammoniakwasser enth. 15 Kil. NH^3 per Hectol.	2,5 Hectol.
	Gemenge von $\frac{1}{4}$ calcinirtem Kainit und $\frac{1}{4}$ calcinirtem Kieserit	200 Kilogr.
II.	Kalksuperphosphat (25 pCt.)	3000 Kilogr.
	Ammoniakwasser enthaltend 17,5 Kil. NH^3 per Hectol.	15 Hectol.
	Gemenge von $\frac{1}{3}$ Kaliumsulfat und $\frac{2}{3}$ getrocknetem Magnesiumsulfat	100 Kilogr.
	Getrockneter Eisenvitriol	200 Kilogr.
	Getrocknetes Aluminiumsulfat	150 Kilogr.

---

288. R. Gerstl, aus London den 30. November.

Die Versammlung der Chemical Society am 7. d., mit welcher die neue Session begann, brachte uns einige Mittheilungen über die schätzbaren Untersuchungen der HH. Maskelyne und Flight im im Gebiete der Mineralchemie. Die hier folgenden Notizen schliessen sich an einen früheren Bericht*) an.

8. Isopyr. Unter diesem Namen finden sich in europäischen Sammlungen einige Mineralien, die in Bezug auf Farbe, Härte, Strich, Bruch, Habitus und chemische Zusammensetzung ganz deutlich von einander differiren, die aber die Gegenwart von opalförmiger Kieselsäure und von Eisenoxydul mit einander gemein haben. Wahrscheinlich stammen die verschiedenen Stücke aus mineralischen Wässern, welche Kieselsäure und kohlensaures Eisenoxydul enthielten, her.

Das ursprüngliche Specimen, dem Haidinger in 1827 den Namen Isopyr beilegte, und das sich gegenwärtig im Britischen Museum be-

*) Diese Berichte III, S. 934.

findet, kommt von St. Just in Cornwall. Es ist pechschwarz mit einigen rothen Flecken, die ihm das Ansehen von Heliotrop geben, besitzt eine Härte von 6.5, spec. Gew. von 2.912, einen muschligen Bruch, blass grün-grauen Strich und beeinflusst ein wenig die Magnetnadel. Die ältere Analyse von Turner*) ist nicht ganz richtig, — das Fluor entging daselbst der Beachtung, und das Verhältniss von Eisenoxyd und -oxydul blieb unbestimmt. Die Analyse der Verfasser ergab:

Kieselsäure (unverbunden) . .	14.335
Kieselsäure (verbunden) . .	31.818
Thonerde	12.594
Eisenoxyd	3.026
Eisenoxydul	15.909
Kalk	13.208
Magnesia	1.665
Kali	1.154
Natron	0.698
Lithion	Spur
Kupferoxyd	1.096
Fluor	2.278
Wasser	0.851
	98.632

Die Menge des Fluors ist geringer angegeben als gefunden worden, — es geschieht dies, um für den in den Basen eingeschlossenen Sauerstoff Entschädigung zu leisten.

9. Percylit. Unter den seteneren Mineralien des British Museum findet sich ein, nach dem bekannten Metallurgen Dr Percy benanntes, aus Sonora in Mexico stammendes, Oxychlorid von Blei und Kupfer, dem der Taufvater, eigenen Analysen zufolge, die Formel

$$Pb_2\,Cl_2\,O\,.\,Cu_2\,Cl_2\,O.\,H_2\,O$$

anwies. Das gegenwärtig beschriebene Specimen kommt von Südafrika und erscheint als klein-krystallinischer Ueberzug oder als Ader im Verein mit Vitriolbleierz, Bleispath und Hornsilber. Mit Schwierigkeit konnte ein fragmentarischer Krystall ausgesondert und gemessen werden; die Messung deutete auf ein Rhombendodecaëder, doch gehört der Krystall zweifelsohne in's reguläre System wie es sein Verhalten im polarisirten Lichte beweist. Die Analyse einiger sorgfältig ausgewählter Körner gab:

*) Phil. Mag. III, 268.

Bleisulfat	22.979
Silber	8.979
Blei	37.640
Kupfer	8.782
Chlor	13.368
Kohlensäure . . .	1.394
Wasser	2.871
Sauerstoff	nicht bestimmt.
	96.013

Diese Zahlen zeigen dass das analysirte Muster noch immer Beimengungen fremder Mineralien, namentlich Vitriolbleierz, Cerussit und Hornsilber enthielt. Zieht man von vorstehenden Zahlen die Antheile der genannten Beimengungen ab, so führen die Reste zu Zahlen, welche der Zusammensetzung des Percylits entsprechen:

Blei . . .	0.295
Kupfer . .	0.277
Chlor . . .	0.293
Wasser . .	0.319

Ein anderes aus Südafrika kommendes, als blauer Ueberzug, erscheinendes Mineral hat die folgenden Bestandtheile:

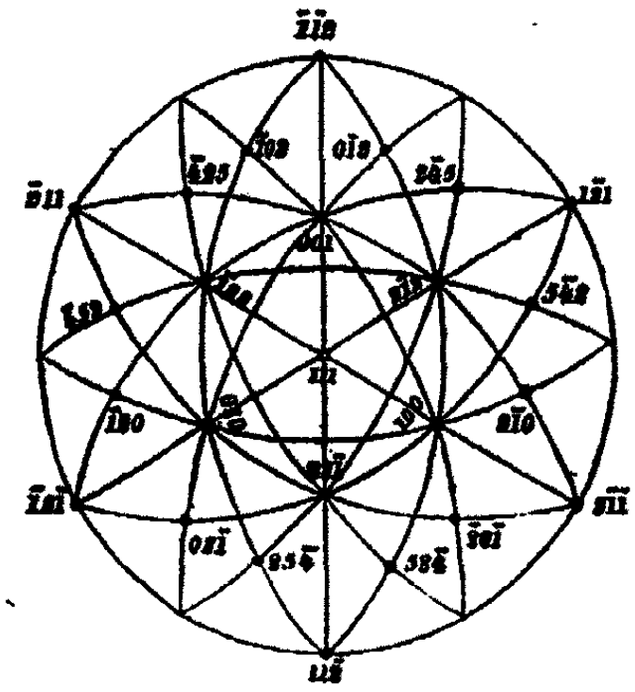
Kieselsäure (löslich) . .	18.824
Arsensäure	9.791
Phosphorsäure	11.749
Schwefelsäure	3.448
Kohlensäure	0.997
Kupferoxyd	32.154
Eisenoxyd	4.359
Thonerde	2.274
Gangstein	10.922
Wasser (durch Differenz) .	5.412
	100.000

Es ist wahrscheinlich Atlaserz vermengt mit zwei Mineralien, das eine aus der Brochantitgruppe — muthmaasslich Langit — das andere ein Kupfer-Arsen-Phosphat.

10. Vanadinit. Das hier angeführte Specimen ward von Hrn. Maskelyne aus einer Kiste, gefüllt mit südafrikanischen Mineralien, herausgeklaubt. Die Krystalle, die, durch das lose Umherliegen mit andern Gesteinen, sehr gelitten hatten, aber in besonderer Reinheit sich vorfanden, gaben in der Analyse:

Bleioxyd . . .	78.416 . .	77.770
Vanadinsäure . .	19.239 . .	18.570
Chlor	2.56 . .	—

Die zweite Bestimmung der Vanadinsäure wird nach Roscoe mittelst Titriren mit Permanganat ausgeführt. Die Säure ist nicht leicht zur niedrigsten Oxydationsstufe zu reduciren, wenn die Lösung unterhalb eines gewissen Concentrationsgrades ist. Ziemliches Interesse bietet die Krystallform des Vanadinits dar. Es ist das hexagonale Prisma [211] mit der regelmässigen sechsseitigen Pyramid [100, $\overline{1}22$] und einem Skalenoëder [$20\overline{1}$]. Ob auch die verkehrt correlativen Skalenoëderflächen zugegen seien, konnte in Folge des beschädigten Zustandes der Krystalle nicht entschieden werden. Prof. Maskelyne meint, dass ein completes Exemplar dieselben zeigen würde. Immerhin deutet die Stellung der vorhandenen Flächen darauf, dass das Doppelskalenoëder nicht hemisymetrisch, wie beim Apatit, entwickelt sei Die folgenden Messungen wurden angestellt:



				Berechnet.
100	111	=	39° 21′	39° 23′
110	$\overline{1}22$	=	78° 42′	78° 46′
100	$22\overline{1}$	=	36° 59′	36° 59′
100	010	=	67° 8′*)	66° 39′
$22\overline{1}$	$20\overline{1}$	=	—	39° 43′
100	$20\overline{1}$	=	29° 26′	28° 48′
$11\overline{2}$	$20\overline{1}$	=	45° 58′	45° 45′

Die Flächen der skalenoëdralen Pyramide und des Prisma waren zu stumpf, letztere auch zu verschoben um genaue Messungen zu erlauben.

11. Uranglimmer. Auf einem, Limonit und Quarz enthaltenden, aus der Nachbarschaft von Redruth in Cornwall herkommenden Gangsteine fand sich eine citronengelbe, ziemlich dichte Incrustation die mit mikroskopisch kleinen, grünen Krystallen durchmengt war. Diese

*) Dies gäbe 100 111 = 89° 40′. M. & F.

Letztern sind ihrem ganzen Ansehen nach Uranphyllit und dürfte alles durch die Analyse gefundene Kupfer demselben zugeschrieben werden. Die vom Gangsteine losgelöste Kruste war folgendermaassen zusammengesetzt;

Kupferoxyd . . .	4.058
Wismuthoxyd . . .	2.556
Bleioxyd	2.101
Uranoxyd	62.496
Kalk	2.412
Phosphorsäure . .	14.041
Arsensäure	1.181
Schwefelsäure . . .	0.952
Wasser (bei 100°) .	0.215
Wasser (über 100°)	10.377
	100.388

Zieht man von diesem Resultate 47.85 per Cent Kupferuranit ab, so bleibt ein Rückstand, welcher einen interessanten Gegenstand für Speculation abgiebt. Immerhin ist die Beschreibung dieses, gleichzeitig Wismuth und Uran in Verein mit Arsenik enthaltenden Gemenges gerechtfertigt, insbesondere wenn man die neuliche Entdeckung von Walpurgin und Tröyerit in der „Weisse Hirsch-Grube" zu Schneeberg in Erinnerung ruft.

12. Pisolitisches Eisenerz. Ein in der Nähe von Llanwerchymedd, Anglesea, gefundenes Specimen hatte folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure (unverbunden) .	13.917
Kieselsäure (verbunden) . .	1.799
Phosphorsäure . . , ...	11.364
Kohlensäure	16.038
Eisenoxyd	10.566
Chromoxyd	Spur
Eisenoxydul	28.946
Kalk	12.309
Magnesia	1.914
Wasser und organische Stoffe	4.084
	100.937

Ein anderes Specimen von Prollely, Cornwall, das als Mandel in massivem Gestein eingeschlossen war, ergab:

Unlöslicher Theil:	
Kieselsäure	5.150
Kieselsäure (verbunden) .	6.565
Eisenoxyd und Kalk . .	0.754
Organische Stoffe . . .	0.736
Löslicher Theil:	
Eisenoxyd	11.686
Thonerde	1.640
Eisenoxydul	5.408
Kalk	37.479
Magnesia	Spur
Phosphorsäure	24.415
Kohlensäure	0.721
Wasser	2.484
Fluor	nicht bestimmt.
	97.038

Das Muttergestein war folgenderweise zusammengesetzt:

Eisenoxyd	11.606
Thonerde	9.391
Eisenoxydul . . .	29.861
Kalk	1.499
Phosphorsäure . .	1.012
Kohlensäure . . .	9.699
Wasser	5.993
Unlösliche Theile .	28.439
Organische Stoffe .	1.926
	99.426

13. Prasin. Mehrere Specimina eines in die Pseudomalachitgruppe gehörigen Minerales — von denen einige glänzend, etwas faserig, andere als durchscheinende Hüllen von Krystallen, die daraus verschwunden waren, erschienen — wurden der Analyse unterworfen und erwiesen sich da als Prasin oder Ehlit, d. h. Pseudomalachit mit zwei Kupferoxydhydrat und ein Wasser; der normale Pseudomalachit hat, nach Rammelsberg drei Kupferoxydhydrat.

In derselben Sitzung kamen noch folgende Kleinigkeiten vor:

„Ueber das Verhalten von Pflanzenkohle gegen Stickstoffkörper" von E. C. Stamford. Aus Experimenten soll sich ergeben, dass die Kohle bloss dessiccativ, nicht gleichzeitig auch oxydirend wirkt. Somit dürfte Kohle als Präservirungsmittel für thierische Abfälle, die zur Ammoniakdarstellung dienen soll, benutzt werden.

„Ueber Serpentin von Jona," von Demselben, war eine unbewusste

Reproduktion dessen was Maskelyne und Flight vor längerer Zeit über denselben Gegenstand veröffentlicht hatten.

„Ueber die specifische Wärme des in Palladium eingeschlossenen Wasserstoffs von Wright und Roberts. Wenn das Metall mit dem Gase nahezu gesättigt, so ist die spec. Wärme zwischen 0° und 100° etwa 4; wenn das Metall minder beladen, so stieg die Zahl auf 8–9. Hieraus dürfte gefolgert werden, dass das eingeschlossene Gas im ersten Falle in solidem Zustande existire, im zweiten Falle aber nur im flüssigem. Verfasser beabsichtigen demnächst genauere Zahlenwerthe zu geben.

„Ueber einige negative Resultate" von Dr. Wright. Verschiedene Versuche Körper aus der aromatischen Reihe zu synthetisiren, führten zu verneinenden Antworten. Unter anderen war auch der Aufbau von Styrol versucht worden.

In der vorwöchentlichen Sitzung hatten wir einiges über Anthraflavinsäure von W. H. Perkin und einen Vorschlag zur Bereitung von Normalnatronlösung von W. N. Hartley.

Erhitzt man Anthraflavinsäure, so erhält man ein goldgelbes Sublimat, welche dieselbe chemische Zusammensetzung wie die Originalsubstanz hat. Mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhitzt, werden bei ungefähr 228° schmelzende Krystalle von Diacetyl-Anthraflavinsäure gewonnen und mit Benzoylchlorid behandelt, liefert die Säure Dibenzoyl-Anthraflavinsäure.

Die erwähnte Normallösung wird nach Hrn. Hartley leicht und schnell durch Lösen einer gewogenen Menge Natriums in Alkohol und Verdünnen der Lösung durch Wasser bereitet werden.

---

269. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

425. R. F. Smith, Glasgow. „Darstellung von Blutlaugensalz."

Datirt 10. Februar 1872.

Das Verfahren bezweckt die Verwerthung der sogenannten Gaswässer zur Bereitung gelben und rothen Blutlaugensalzes. Die Wässer werden erwärmt, um alles flüchtige Ammoniak — das man in Schwefelsäure auffängt — fortzuschaffen und sodann zur Trockne eingedampft. Die erhaltenen Rückstände werden mit Eisen und Potasche gemengt erhitzt, das Produkt der Operation wird ausgelaugt, und die Lösung unmittelbar eingedampft, oder, um rothes Blutlaugensalz zu gewinnen, vorher mit Chlor behandelt. Statt die ursprüngliche Mutterlösung zur Trockne einzudampfen, mag man selbe bloss concentriren und das in der Lösung befindliche Sulfocyanid durch ein geeignetes Mittel niederschlagen. Der von der überstehenden Flüssigkeit getrennte Niederschlag wird nun mit einem Schwefelalkali erhitzt, und das resultirende Schwefelcyankali wie oben angegeben zu Blutlaugensalz verarbeitet.

425. J. H. Johnson, London. (Pour La Société Metallurgique pour l'Exploitation des Procèdès Ponsard, Paris.) „Behandlung von Erzen."

Datirt 10. Februar 1872.

Bezieht sich auf die Reduction von Erzen flüchtiger Metalle, insbesondere Zink. Der Process ist continuirlich und macht Schmelztiegel oder Retorten entbehrlich. Die Erze werden auf einen schiefliegenden Flammenheerde der reducirenden Flamme ausgesetzt, und das Metall wird nach der Reduction so lange erhitzt, bis es in einem, an dem höher liegenden Ende des Heerdes befindlichen Condensator überdestillirt. Die mit dem Metalle aus dem Ofen entweichenden Gase werden in eine Regenerationskammer geleitet, von wo selbe wieder in den Flammenofen passiren. Das Einführen der Erze geschieht durch eine Oeffnung im Gewölbe des Heerdes, und man breitet sie mittelst Rechen auf demselben aus. Sobald die Reduction einer Portion stattgefunden hat, schürt man die Rückstände gegen das niedrige Ende des Heerdes, wo sich zur Aufnahme der Schlacke ein vertiefter Kasten befindet, der von Zeit zu Zeit ausgeleert wird. Der Condensor ist ein Kasten mit doppelten Wänden zwischen denen kaltes Wasser circulirt. Die von hier nach dem Regenerator führende Röhre ist mit einem Drosselventile versehen.

435. J. Robry, Manchester. „Substitut für Thierkohle."

Datirt 10. Februar 1872.

Torf und Lehm, beide feucht, werden innig mit einander gemengt und in verschlossenen Gefässen gebrannt. Man erhält so 10 bis 14 pCt. einer porösen Kohle, die für Deodorisirungs- und Entfärbungszwecke eben so gut sein soll wie Thierkohle. Die Mengungsverhältnisse von Torf und Lehm variiren, doch dürften im Allgemeinen 2 Theile des Erstern auf 1 Theil der Letztern am vortheilhaftesten sein.

446. T. M. Wilson, Bergen, Norwegen. „Reinigung von Oel."

Datirt 12. Februar 1872.

Verfahren bezweckt die Entfernung der in Thier- und Pflanzenölen suspendirten festen Theile, wie Spermacet, Stearin und Margarin, und beruht principiell darauf, dass diese Körper in krystallisirtem Zustande ein grösseres spec. Gew. als das sie haltende Oel besitzen, und somit unter gewissen Bedingungen ausgeschieden werden können. Man erhitzt das dicke und halbundurchsichtige Oel bis auf einen Temperaturgrad, bei welchem es klar erscheint. Man notirt diesen Grad, kühlt dann auf einen 8 bis 10° F. geringere Temperatur und erhält nun das Oel auf diesem Wärmegrade, bis die festen Partikeln zu Boden gefallen sind. Wenn dies geschehen, so lässt man die spontane Abkühlung wieder angehen. Die Verzögerung der Abkühlung wird am besten durch Ventilationsvorrichtungen in der Operations-Räumlichkeit bewerkstelligt. Das kalt gewordene Oel ist nun zu filtriren. Zu diesem Zwecke legt man das Filtrirtuch auf die das Oel enthaltende Kufe, presst es durch ein Drahtnetz, dessen eiserner Rahmen auf eine mehrere Zoll unterhalb des Kufenrandes ringsum laufende Leiste zu liegen kommt, nieder, und lässt jetzt durch eine am Boden der Kufe einmündende Röhre Wasser aus bedeutender Höhe einströmen. Das Oel wird auf diese Weise gehoben und eventuell durch das Tuch gepresst, durch welches es leicht passirt. Sobald der, durch das Absetzen der festen Theile, ziemlich rein gewordene Theil des Oeles filtrirt worden ist, und der breiartige Bodensatz an das Tuch gelangt, verringert man den Druck, um den, zwischen den Fettkrystallen befindlichen Wasser, das Entweichen möglich zu machen, ehe der Bodensatz zu einem festen Kuchen geworden. Schliesslich aber wird wieder voller Druck in Anwendung gebracht. Sobald der Kuchen dicht an das Filtertuch gepresst worden, sperrt man die Zufuhr des Wassers ab und lässt das in der Kufe befindliche in solcher Weise auslaufen, dass im Gefässe ein luftverdünnter Raum entsteht, wodurch der Kuchen zu Boden gebracht wird und das Filtertuch rein und zu unmittelbarer Benutzung bereit zurückbleibt.

Die Geneigtheit der festen Bestandtheile zu krystallisiren kann durch Einrühren

von gepulvertem Alaun in das erhitzte Oel vermehrt werden. Man scheidet ihn nachher aus dem Fettkuchen durch Schmelzen des Letzteren und Verrühren mit Wasser aus.

448. S. Fulda, London. „Reinigung verschiedener Abflusswässer."
Datirt 18. Februar 1872.

Ungelöschter Kalk und Glaubersalz, 1 Pfund des Letzteren auf 112 des Ersteren, werden mit ein wenig Wasser angerührt, und von dieser Mischung setzt man 1 Gallone zu je 100 Gallonen der in Kufen angesammelten Wässer. Der Niederschlag der sich gebildet hat, ist zu Dünger verwendbar, und die überstehende Flüssigkeit ist rein genug um, ohne Schaden zu machen, in Flüsse zu rinnen.

453. P. D. Deans und D. Max Naughton, Edinburg.
„Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak."
Datirt 18. Februar 1872.

Sulfocyanammonium, wie solches als Nebenprodukt in Gaswerken sich bildet, wird mit Aetzkalk vermengt, in Retorten allmälig auf Rothgluth erhitzt. Das freiwerdende Ammoniak leitet man in eine Kammer, wo es mit Schwefelsäure und Wasserdampf in Berührung kommt. Statt Aetzkalk mag Natron, Kali, Aetzbaryt, oder ein Carbonat oder ein Sulfid dieser Körper benutzt werden.

454. F. H. Warlich, London, „Künstliches Feuermaterial."
Datirt 18. Februar 1872.

Kohlen geringer Sorte, die wegen zu grosser Beimengung von Schwefelkies und derlei Unreinigkeiten nicht viel nütze sind, werden pulverisirt, das Pulver wird in Kammern einem starkem Windgebläse ausgesetzt, und der so von Gestein u. s. w. gröblich befreite Kohlenstaub wird in Kufen mit Wasser umgerührt, wodurch die noch beigemengten Unreinigkeiten zu Boden gerissen, die leichtern Kohlentheile aber durch das über den Rand der Kufe abfliessende Wasser fortgeführt werden. Die so vorbereitete Kohle wird nun, um den Schwefel wegzubringen, bei 600 bis 700° F geröstet (wobei man die entstehenden Destillate auffängt) und nachher mit etwas Theer angerührt, und zu Ziegeln geformt, welche behufs Umwandlung in Koke, bis auf 500 bis 700° erhitzt werden.

Nächste Sitzung: Montag, 9. December.

Zu der am Sonnabend, den 14. December Abends $7^1/_2$ Uhr im Sitzungs-Saale statutenmässig stattfindenden General-Versammlung ladet die Herren Mitglieder ergebenst ein

A. W. Hofmann,
zt. Präsident.

Tages-Ordnung:

1) Rechenschafts-Ablage.
2) Wahl des Vorstandes für 1873.

NB. Nach § 19 der Statuten können Gäste nicht theilnehmen.

Berichtigungen:

In No. 16.

Seite 864, Zeile 22 v. o. lies: „180°“ statt: „120°.“

In No. 17.

Seite 985, Zeile 15 v. u. das Wort „erhitzt“ soll fehlen.

- 985, - 11 v. u. lies: „über“ statt: „aber“.

Sitzung vom 9. December 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Vor dem Wahlgeschäfte erbittet Hr. Oppenheim das Wort um einem, wie er glaube, weit verbreiteten Gefühle Ausdruck zu verleihen. Zum ersten Male seit dem Friedenschlusse melden sich französische Fachgenossen zum Eintritte in unsere Gesellschaft. Das sei eine Botschaft wiedergekehrter versöhnlicher Gesinnung und darum gehe die Bedeutung dieses Actes über unseren Kreis hinaus. Die Verwirrung, welche der Krieg in die Gemüther getragen, habe von eilf französischen Mitgliedern vier unserer Gesellschaft entzogen. Wohl seien sieben uns treu geblieben, ein Beweis, dass die Mehrzahl unter den Gebildeten unserer Nachbarn die Pflichten des Patriotismus von ihren persönlichen und wissenschaftlichen Beziehungen wohl zu unterscheiden verstünde. Aber die Aufnahme neuer Mitglieder aus Frankreich sei uns bis heute versagt gewesen. Wir böten denselben ein herzliches Willkommen mit um so grösserer Freude als sich unter ihnen ein Chemiker von seltener Bedeutung befinde. Den Verdiensten Auguste Cahours's könne in kurzen Worten nicht Gerechtigkeit wiederfahren. Seine hervorragenden Arbeiten seien dafür zu zahlreich. Wie viel verdanke die Chemie nicht dem Manne, welcher sie mit einem ihrer werthvollsten Reagentien beschenkt habe! Sei es doch Cahours gewesen, der zuerst Phosphorchlorid auf Säuren und Aldehyde habe einwirken und dadurch neue Hülfsquellen und neue Körperklassen unserm Blick eröffnet habe. Sei er es doch, dem wir die Kenntniss des Gaultheria-Oeles, des Anisols und der Anissäure, und in Gemeinschaft mit Gerhardt des Cuminols und der Cuminsäure verdanken. Er habe auf die Unregelmässigkeiten in den Dampfdichten der Essigsäure und des Phosphorchlorids hingewiesen. Er habe gemeinsam mit unserem Hrn. Präsidenten seinen Namen an die Entdeckung des Triäthylphosphins und an die des Allylalkohols geknüpft, welcher die Grenzen der Chemie so wesentlich erweitert habe. Wenn ein solcher Mann in einem solchen Augenblicke unserer Gesellschaft beitreten wolle, so mögen wir ihm unsere aufrichtige Sympathie dadurch beweisen, dass wir ohne Kugelung ihn durch Acclamation zu unserem Mitgliede ernennen.

Hr. Th. Goldschmidt unterstützt diesen Antrag. Wenn derselbe selbst gegen den Wortlaut der Statuten verstossen sollte, so möge man bedenken, dass die letzteren nicht Ausnahmefälle voraussehen könnten. Die Zustimmung aller Anwesenden würde den Hrn. Präsidenten berechtigen über den Buchstaben des Gesetzes hinwegzusehen.

Der Präsident sagt, es bedürfe wohl seinerseits keiner besonderen Versicherung, dass er persönlich dem von dem Hrn. Vorredner gemachten Vorschlage aus vollem Herzen beistimme. Er glaube, die Gesellschaft könne jederzeit stolz darauf sein, den Namen eines so bewährten Forschers wie Hr. Auguste Cahours in ihre Register einzutragen; im gegenwärtigen Augenblicke aber habe der Eintritt eines französischen Chemikers in eine deutsche wissenschaftliche Gesellschaft eine Bedeutung von nicht zu unterschätzender Tragweite. Er begrüsse die Anmeldung des Hrn. Cahours und den Vorschlag des Hrn. Oppenheim als willkommne Anzeigen, dass sich die Gelehrten beider Nationen mehr und mehr in dem lebhaften Wunsche einigten, collegialische Beziehungen wieder aufzunehmen, welche die Wissenschaft in so hohem Grade fördern. Wenn er gleichwohl als Vorsitzender den von Hrn. Oppenheim eingebrachten und von Hrn Th. Goldschmidt unterstützten Vorschlag zur Ausführung nicht empfehlen könne, so liege der Grund einzig und allein in der ganz unzweideutigen Fassung der Statuten, deren Wahrung ihm obliege, und welche für die Wahl der Mitglieder Kugelung in bestimmter Weise vorschrieben.

Hr. Oppenheim zieht hierauf seinen Antrag zurück und die Wahl wird in gewöhnlicher Weise vollzogen.

Zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft werden erwählt:

die Herren:

Aug. Cahours, Professor, Paris,
F. Dupré, Lyon,
D. Henninger, Rio de Janeiro.

Noch liegt mir, bemerkt der Präsident weiter, die traurige Pflicht ob, der Gesellschaft den Tod eines ausgezeichneten Mitgliedes anzuzeigen. Am 2. December starb zu Prag nach dreizehnmonatlichem Siechthum im Alter von 45 Jahren Dr. Heinrich Ludwig Buff, Professor der Chemie an dem deutschen Polytechnicum zu Prag. In hiesigen Kreisen, in denen er sich, erst vor so kurzer Zeit noch, mit voller Frische des Körpers und Geistes bewegte, und zumal in dieser Gesellschaft, an deren Gründung er sich mit so lebhaftem Eifer betheiligte und der er wiederholt die Früchte seiner Arbeit darbot, wird die Nachricht von Buff's Tode schmerzliche Theilnahme wecken.

Von umfassender Gelehrsamkeit, wie sie nur natürliche Anlage und eiserner Fleiss erwerben, mit ungewöhnlicher Beobachtungsgabe ausgerüstet und von einer Liebe zur Forschung beseelt, welche ihm jede in anderer Richtung gebotene Aussicht werthlos erscheinen liess, hatte der Verstorbene alle seine Kräfte auf die Erreichung eines wissenschaftlichen Wirkungskreises gerichtet, in welchem seine Fähigkeiten Verwerthung, seine Neigungen Befriedigung fänden. Seltsam und beklagenswerth, dass dem begabten Manne, dessen Gradheit und Biederkeit von Allen hochgehalten wurde, dessen Pflichttreue kein Opfer zu schwer fand, trotz rastloser Thätigkeit dieser Wirkungskreis so spät erst zu Theil geworden ist, aber wahrhaft tragisch, dass wir diese kräftige Natur, die mehr wie jede andere auf die Dauer angelegt schien, in dem Augenblick zusammenbrechen sehen, in welchem nach Ueberwindung aller Schwierigkeiten das so lang und beharrlich angestrebte Ziel glücklich erreicht ist, und weittragende Pläne der Forschung endlich Verwirklichung finden sollen.

Ich zweifle nicht daran, dass sich eine befreundete Hand finden wird, unserem heimgegangenen Vereinsgenossen, dem das Leben so Vieles schuldig geblieben ist, in den Blättern der Gesellschaft ein Denkmal der Erinnerung zu widmen, und bitte Sie heute nur noch um das äussere Zeichen, mit welchem wir das Andenken unserer Todten zu ehren gewohnt sind.

Die Versammlung erhebt sich.

Mittheilungen.

270. C. Rammelsberg: Ueber das Atomgewicht des Urans.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Mendelejeff hat zu zeigen gesucht, dass die Eigenschaften der Elemente in periodischer Abhängigkeit von ihren Atomgewichten stehen. Er hat sie in Reihen und Gruppen geordnet, und versucht, eine Systematik der Elemente anzubahnen, in welcher auch die Beziehungen, welche man früher schon zwischen einzelnen kannte, zum Ausdruck gelangen. In Folge dessen hat er sich veranlasst gesehen, einige bisher angenommene Atomgewichte zu verändern, wie z. B. die von Uran, Cer, Lanthan und Didym.

Uran.

Mendelejeff schlägt vor, das Atomgewicht zu verdoppeln, also $= 2 \times 120 = 240$ zu setzen. Das Uran steht dann in einer Gruppe mit Cr (52), Mo (96) und W (184) und in einer Reihe mit Th (231).

Nach ihm widersprechen alle Eigenschaften des Urans dem jetzt gültigen Atomgewichte. Von dem Eisen und den ähnlichen Elementen unterscheidet es sein grosses Vol.-Gew. (18,4); es ist schwerer reducirbar als Eisen; es giebt ein flüchtiges Chlorür; es bildet keine Chloride und Fluoride, sondern Oxychloride und Oxyfluoride.

In Folge der vorgeschlagenen Aenderung werden die Formeln des

Oxyduls $UO = UO^2$
Oxyds $U^2O^3 = UO^3 = (UO^2)O$
Oxydoxyduls $U^3O^4 = U^3O^8 = (UO^2)^3O^2$
Uranchlorürs $UCl^2 = UCl^4$
Uranylchlorids $UOCl = UO^2Cl^2$
Uransulfats $USO^4 + 4\,aq = US^2O^8 + 8\,aq$
Uranylsulfats $(UO)^2SO^4 = (UO^2)SO^4$
Uranylnitrats $(UO)NO^3 + 3\,aq = (UO^2)N^2O^6 + 6\,aq$
Uranoxydkalis $K^2(UO)^4O^3 = K^2(UO^2)^2O^3$

u. s. w.

Ist das Oxydul $= UO^2$, so tritt es einerseits mit WO^2 und MoO^2, andererseits mit ThO^2 in Analogie. Das entsprechende Chlorür, jetzt UCl^4, ist wenig flüchtig, zerfliesslich und wird durch Wasser zersetzt, Eigenschaften, welche sich bei WCl^4, $MoCl^4$ und $ThCl^4$ wiederholen.

Das Uranoxyd UO^3 muss mit WO^3, MoO^3, CrO^3 verglichen werden, bei welchen mit steigendem Atomgewicht des Radikals der saure Charakter abnimmt. Dass er aber beim Uranoxyd noch erhalten ist, beweisen die Verbindungen mit Kali, Natron, Baryt etc., welche durch Fällung entstehen, so dass man das Oxyd öfter schon Uransäure genannt hat. Ist die Kaliverbindung $K^2U^2O^7$, so entspricht sie dem zweifachsauren wolfram-, molybdän- und chromsauren Kali

$$K^2W^2O^7 \text{ --- } K^2Mo^2O^7 \text{ --- } K^2Cr^2O^7.$$

Die Auflösung von Uranoxyd in Chlorwasserstoffsäure enthält bekanntlich kein Uranchlorid sondern ein Oxychlorid (Uranylchlorid), welches auch aus Uranoxydul und Chlor in der Hitze entsteht. Dieser gelbe, zerfliessliche Körper ist den ebenfalls flüchtigen und durch Wasser zersetzbaren W- und Mo-Verbindungen analog,

$$UO^2Cl^2 \text{ --- } WO^2Cl^2 \text{ --- } MoO^2Cl^2 \text{ --- } CrO^2Cl^2.$$

Er liefert sauer reagirende, aus freier HCl krystallisirende, durch Wasser zersetzbaren Salze

$$K^2UO^2Cl^4 + 2\,aq \text{ und } Am^2UO^2Cl^4 + 2\,aq$$

welche in eingliedrigen Combinationen anschiessen. Beim W, Mo, Cr sind ähnliche Salze nicht bekannt.

Auch ein Fluorid ist nicht darstellbar, die gelbe amorphe Masse, welche aus der Auflösung des Oxyds in HFl resultirt, ist wahrscheinlich Uranoxyfluorid (Uranylfluorid), UO^2Fl^2. Carrington Bolton beschrieb $K^3UO^2Fl^5$ und $NaUO^2Fl^3 + 4\,aq$, beide zwei- und eingliedrig krystallisirend.

Wir wissen längst, dass molybdän- und wolframsaure Salze durch HFl nicht in reine Fluorverbindungen, sondern in Fluoxymolybdate und Fluoxywolframiate verwandelt werden, und wir kennen durch Marignac's Untersuchungen die Formen von

$$\left.\begin{array}{l}\acute{R}WO^2Fl^3 + aq\\ \acute{R}MoO^2Fl^3 + aq\end{array}\right\}\text{zweigliedrig}$$

und

$$\left.\begin{array}{l}\acute{R}^2WO^2Fl^4 + aq\\ \acute{R}^2MoO^2Fl^4 + aq\end{array}\right\}\text{eingliedrig}$$

Auch in dieser Beziehung würde das neue Atomgewicht des U die Analogie der Salze herstellen.

Was die Oxysalze des Urans, und zunächst die Oxydulsalze betrifft, so bemerkt Mendelejeff, dass sie mit denen der Magnesiareihe nicht isomorph seien, wie es bei ihrer bisherigen Formel der Fall sein sollte. Das Sulfat, jetzt $US^2O^8 + 8\,aq$, krystallisirt zweigliedrig; es bildet nach meinen Versuchen Doppelsalze

$$\left.\begin{array}{r}2\,Am^2SO^4\\ US^2O^8\end{array}\right\}\text{ und }\left.\begin{array}{r}K^2SO^4\\ US^2O^8\end{array}\right\} + aq$$

denen keine Verbindungen analoger Art entsprechen. Ich habe $ZrS^2O^8 + 5\,aq$ krystallisirt erhalten, und das Thoriumsalz $ThS^2O^8 + 9\,aq$ bildet zwei- und eingliedrige Krystalle.

Die Uranoxydsalze müssen bekanntlich als Uranylsalze betrachtet werden, und Uranyl würde jetzt UO^2 (zweiwerthig) sein. Das Nitrat, $(UO^2)N^2O^6 + 6\,aq$, ist zwar analog den Salzen $\acute{R}N^2O^6 + 6\,aq$, wo $\acute{R} = Mg, Ni$ oder Co, allein seine zweigliedrige Form ist mit der zwei- und eingliedrigen dieser letzteren nicht vergleichbar. Das Doppelsulfat $Am^2(UO^2)S^2O^8 + 2\,aq$ (zwei- und eingliedrig) scheint den Salzen $Na^2MgS^2O^8 + 2\,aq$ und $Na^2MnS^2O^8 + 2\,aq$ isomorph zu sein; alle sind zwei- und eingliedrig:

	a : b : c	o	
U salz	1,428 : 1 : 1,226	78°	0′
Mg salz	1,349 : 1 : 0,670	79	22

Von den essigsauren Salzen ist das viergliedrige $(UO^2)C^4H^6O^4 + 3\,aq$ nicht isomorph den zwei- und eingliedrigen

$$RC^4H^6O^4 + 3\,aq, \text{ wo } R = Ba, Cd, Zn, Pb.$$

Auch das zwei- und eingliedrige Carbonat $Am^4(UO^2)C^3O^9$ hat keine Analogen.

Wenn nun auch die Uranverbindungen kein entschiedenes Beispiel der Isomorphie mit solchen von analoger Zusammensetzung aufzuweisen haben, so muss man bedenken, dass es hier an Beobachtungen noch sehr fehlt. Bemerkenswerth ist die reguläre Form vom Oxydoxydul, U^3O^8, welche den Verbindungen R^3O^4 allgemein zukommt.

Mit Recht hebt Mendelejeff hervor, dass die spec. Wärme des Urans noch bestimmt werden muss, dass es wünschenswerth sei, das Gas-Vol.-Gew. des Chlorürs zu kennen, und überhaupt die Oxydulverbindungen im Vergleich zu denen von WO^2, MoO^2 und andererseits von ThO^2, ZrO^2 u. s. w. zu studiren.

Mit Annahme der Zahl 240 ist das Uranatom das schwerste von allen Elementaratomen.

---

271. C. Rammelsberg: Bemerkungen über Kieselsäure.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Bekanntlich pflegt man die bei Analysen von Silikaten erhaltene Kieselsäure nach dem Glühen und Wägen dadurch auf ihre Reinheit zu prüfen, dass man sie mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron kocht. Es bleiben dann nicht sowohl die beigemengten Erden (Thonerde, Magnesia, Kalk) als vielmehr ein Gemenge derselben mit viel Kieselsäure unaufgelöst. Allein man bemerkt mitunter, dass die Kieselsäure nur theilweise sich auflöst, und findet bei der Prüfung des Unlöslichen durch Fluorwasserstoffsäure doch keinen Gehalt an fremden Körpern. Diese Erscheinung tritt jedes Mal ein, wenn man sie zuvor hinreichend stark und lange geglüht hat, denn von der Höhe und der Dauer der Temperatur hängt es ab, wieviel von der Säure sich in der alkalischen Flüssigkeit auflöst. Ich habe in dieser Beziehung gefunden, dass dieselbe Säure, welche nach kurzem und schwachem Glühen sich in dem Carbonat fast vollständig auflöste, nach längerem und stärkerem Glühen diese Eigenschaft theilweise, ja fast ganz verliert. Da eine solche geglühte Säure das Vol.-Gew. von 2,3 besitzt*), so ist sie offenbar in den krystallisirten Zustand des Tridymits übergegangen und es folgt, dass die Umwandlung nicht nothwendig, die hohe Temperatur des Porzellanofens erfordert.

Es mag bei dieser Gelegenheit daran erinnert werden, dass auch andere amorphe Körper durch Erhitzen in den krystallisirten Zustand übergehen, so Beryllerde, Titansäure, Zirkonsäure, Niob- und Tantalsäure.

Aus dem Angeführten ergiebt sich, dass die Prüfung der Kieselsäure auf ihre Reinheit, oder ihre Trennung von unzersetzten Silikaten bei Gesteinsanalysen niemals nach dem Glühen stattfinden darf.

Hiernach ist es aber auch unbegreiflich, wie Frémy**) behaupten konnte, amorphe Kieselsäure bleibe nach dem Glühen löslich in Alkalien, und wenn die Existenz amorpher Silikate auch unbestritten ist.

*) Schon H. Rose bemerkt, dass das Vol.-Gew. der künstlich dargestellten Säure unter gewissen Umständen auf 2,3 steigen kann.

**) C. rend. 64, 248.

so steht doch ebenso fest, dass auch die krystallisirten bei ihrer Zersetzung amorphe Säure liefern.

Im Anschluss hieran erlaube ich mir zu bemerken, dass auch von mir vielfache Versuche über den Wassergehalt der aus Alkalisilikaten und aus Wollastonit durch Säuren abgeschiedenen Kieselsäure angestellt wurden: Gottlieb*) hat noch kürzlich in der über Schwefelsäure getrockneten 6,13 pCt. in der bei 100—140° getrockneten 4,5 pCt. Wasser gefunden, und auch ich habe (ohne besondere Vorsichtsmassregeln) im ersten Fall 4,5—7, im zweiten 4—5,7 pCt. erhalten. Man hat es also mit Hydraten $nSiO^2 + aq$ zu thun, bei welchen n zwischen 4 und 8 liegt.

Lufttrockne Kieselsäure hat, wie man sich bald überzeugt, gar keinen bestimmten Wassergehalt. In staubig trocknem Pulver findet man von 36—13 pCt. Wasser; jene würden $SiO^2 + 2aq$, diese $2SiO^2 + aq$ entsprechen. Zwischen ihnen treten Wassergehalte = 23 und 16 pCt. am häufigsten auf, wie eine vorliegende Reihe von Bestimmungen ersehen lässt, also Hydrate = $SiO^2 + aq$ und $3SiO^2 + 2aq$.

---

272. E. Mulder: Ueber Chlorderivate der Acetons

(Eingegangen am 2. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei Einwirkung von Chlor auf Aceton kann man willkürlich Monochloraceton oder Dichloraceton bekommen, je nachdem wenig oder viel Chlor angewendet wird. Da es einigen Chemikern, wie Krimaksin**) und C. Bischoff***) nicht gelungen ist, Dichloraceton zu machen, ist es vielleicht nicht überflüssig, die Umstände mitzutheilen, worunter dieser Körper in reinem Zustande erhalten werden kann.

Dichloraceton. Durch Aceton wird bei gewöhnlicher Temperatur Chlor im Ueberschuss geleitet (die Masse muss gelb sein durch Chlor). Das unreine Producht wird mit etwas Wasser gewaschen, um es grossentheils von Salzäure zu befreien, decantirt, und jetzt destillirt über einem Gemenge von Calciumcarbonat und Calciumchlorid. Es wird aufgefangen, was zwischen 110°—140° C. übergeht und hintereinander aufgefangen, was destillirt zwischen 105°—135°, 110—130°, 115°—125°, 118°—122°, 119°—121°, und endlich was bei ungefähr 120° übergeht. Auf diese Weise wurde ein Produkt erhalten, das die folgenden Werthe gab:

*) J. f. pr. Chem. (2) 6, 185.
**) Diese Berichte IV. 568.
***) Diese Berichte V. 868.

	Gefunden.	$C_3 H_4 Cl_2 O$ fordert.
C	28,3 pCt.	28,3 pCt.
H	3,2 „	3,1 „
Cl	56,3 „	55,9 „

Man verliert weniger Dichloraceton, wenn auf das rohe Produkt etwas Wasser und Stücke Marmor gebracht werden, um die Salzsäure zu neutralisiren. Das Calciumchlorid macht das Dichloraceton in Wasser wenig auflöslich. Nach Decantation wurde (ohne Hinzufügung von Calciumcarbonat und Calciumchlorid) aufgefangen, was zwischen 110° — 140° übergeht und dieses Produkt verarbeitet, wie oben angegeben wurde. Zwei Bereitungen gaben:

	I.	II.	$C_3 H_4 Cl_2 O$ fordert.
Cl	55,7	55,5	55,9 pCt.

Mit KHS giebt Dichloraceton einen Körper, der die folgenden Werthe gab:

		$C_3 H_4 SO$ fordert.
C	41,2	40,9
H	5,2	4,5
S	37,6	36,3.

Das Produkt der Einwirkung von KHS auf $C_3 H_4 Cl_2 O$, zähflüssig, wurde zur Reinigung in Aether aufgelöst, filtrirt und einige Zeit stehen gelassen und dann unter einen Exsiccator gesetzt. Es ist etwas gelb gefärbt und wenig beständig; schon bei ungefähr 100° wird es zersetzt. In Alkohol aufgelöst, giebt es mit Bleizucker einen rothen Niederschlag, wofür bei verschiedenen Bereitungen die folgenden Werthe gefunden werden:

	I.	II.	III.	IV.	$C_3 H_6 Pb SO_3$ fordert.
C	11,2	—	10,9	—	10,9
H	1,5	—	2,2	—	1,8
PbS	71,8	71,6	—	72,8	72,6.

Der Körper ist wenig beständig und wird bei ungefähr 110° pyrophorisch. Beim Erhitzen mit Wasser wird er schwarz. Das Wasser wird durch KHO braun gefärbt und reducirt Indigkarmin in alkalischer Lösung (wie Glucose). Ein Körper

$$C_3 H_6 Pb SO_3 \; (= C_3 H_4 SO . Pb H_2 O_2)$$

könnte also entstehen:

$$C_3 H_4 SO + 2 C_2 H_3 O_2 . Pb + 2 H_2 O = C_3 H_6 Pb SO_3 + 2 C_2 H_4 O_2.$$

Beim Erhitzen mit Wasser könnte er also zugesetzt werden:

$$C_3 H_6 Pb SO_3 = C_3 H_6 O_3 + Pb S.$$

Wirklich bildet sich eine kleine Menge eines syrupartigen Körpers, der braun wird durch Pottasche, Indigokarmin reducirt, beim Erhitzen

den Geruch nach Caramel giebt, und durch Bleiessig gefällt wird, (dieser Niederschlag wird mit Silbernitrat erhitzt, roth). Beim Erhitzen von Dichloraceton (jedoch nicht rein angewendet) mit KHO entsteht ein Körper von den nämlichen Eigenschaften und ein anderer braun gefärbter, der mit Bleizucker die Verbindung gab:

	I.	II.	$2C_9H_9O_5 . Pb$ fordert.
C	36,1	36,2	35,9
H	3,2	3,0	2,9
Pb	33,6	—	34,4.

Ein Körper $C_9H_{10}O_5$ könnte auf die folgende Weise entstehen aus Dichloraceton:

$3C_3H_6O_3 - 4H_2O = C_9H_{10}O_5$ und $C_3H_6O_3$, also:

$C_3H_4Cl_2O + 2KHO = C_3H_6O_3 + 2Cl.K$.

Dichloraceton wurde elektrolytisch erhalten (nach der Methode von Riche). Anfangs wird das Chlor nicht aufgenommen, um dann schnell absorbirt zu werden. Nach Reinigung mit etwas Wasser und Marmor (siehe früher) und Decantation, wurde fractionirt destillirt. Ich erhielt ein Produkt (Siedepunkt ungefähr 120°), das gab:

Cl 55,2; $C_3H_4Cl_2O$ fordert: 55,9 p.c. Cl.

Ein Produkt (Siedepunkt ungefähr 135°—140°), in kleiner Quantität erhalten, gab:

		$C_3H_4Cl_2O$ fordert.
C	28,7	28,3
H	3,4	3,1
Cl	55,0	55,9.

Das Dichloraceton (Siedepunkt ungefähr 120°) scheint $CHCl_2 . CO . CH_3$ zu sein*).

Monochloraceton. Wird wenig Chlor durch Aceton geleitet, das Produkt mit etwas Wasser gewaschen, über einem Gemenge von Calciumcarbonat und Calciumchlorid destillirt, das Destillat von 100°—140° aufgefangen, und dies fractionirt destillirt, so bekommt man eine Flüssigkeit, welche bei ungefähr 119° kocht und die folgende Werthe gab:

		C_3H_5ClO fordert.
C	39,3	38,9
H	5,9	5,4

Binden der Salzsäure durch Marmor wird auch hier gut sein (siehe Dichloraceton). Monochloraceton wird durch Potasche (im Ueberschuss) schön carminroth gefärbt. Es ist ein Vorlesungsver-

*) Siehe hierüber: „Scheikundige Aanteekeningen" door E. Mulder. Deel I. Afl. 4. 233.

such, etwas Chlor durch Aceton zu leiten, Wasser hinzuzufügen und dann die schöne Färbung mit KHO zu zeigen. Unterchlorige Säure giebt auch mit Aceton Monochloraceton.

$$2(CH_3 . CO . CH_3) + Cl_2 O = 2 (CH_2 Cl . CO . CH_3) + H_2 O.$$

Auf diese Weise scheint der störende Einfluss von HCl bei der Bereitung von Monochloraceton durch Chlor auf Aceton aufgehoben werden zu können (vielleicht ist auch Dichloraceton mit $Cl_2 O$ zu erlangen; etwas $Ca Cl_2$ kann das gebildete Wasser binden). Dichloraceton, theilweise reducirt durch Zink und Schwefelsäure, giebt auch diese charakteristische Färbung.

Dichloraceton und Cyankalium. Dichloraceton wird fest durch eine concentrirte Auflösung von CNK. Das Produkt wurde gewaschen mit Wasser, darauf aufgelöst in Alkohol, woraus ein Körper in Nadeln krystallisirt (I.), oder durch Wasser gefällt werden kann (II.) Die folgenden Werthe wurden erhalten (von zwei Bereitungen):

	I.	II.
C	29,0	28,8
H	3,9	3,8
Cl	50,9	49,7
N	5,6	—

Dieser Körper reagirt neutral, und giebt mit Natriumcarbonat Cyannatrium. Mit Salzsäure erhitzt, bildet sich Salmiak und der Körper geht über in eine Flüssigkeit, die beim Erkälten krystallinisch erstarrt (stickstoff-frei und chlor-haltend). Die Analyse gab (von einer dritten Bereitung):

		$C_3 H_4 Cl_2 O$ fordert.
C	29,0	28,3
H	3,2	3,1.

Das Dichloraceton, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Monochloraceton (siehe früher) und vom Siedepunkt von ungefähr 120°, wurde auch fest durch Cyankalium.

Es würde von grossem Interesse sein, wenn Herr Bischoff seine schönen Untersuchungen über das Monochloraceton auch ausdehnte auf das Dichloraceton, welche letztere Untersuchung ich vor sechs Jahren einleitete*).

Die Quantität reinen Dichloracetons, worüber ich zu verfügen hatte, war zu gering, um die Einwirkung von Cyankalium und andere Reactionen ausführlich studiren zu können. Die Hauptsache ist jetzt, eine Methode zu finden, um mehr Dichloraceton zu bekommen (vielleicht ist dazu $Cl_2 O$ geeignet). Das dieser Körper wirklich gemacht

*) Scheikund. Aan. Deel I. Afl. 3.

werden kann durch Chlor auf Aceton, wird hoffentlich aus dem Mitgetheilten hinlänglich folgen.

Utrecht, den 29. November 1872.

---

273. E. Mulder: Ueber Diglycolamidosäurediuramid.

(Eingegangen am 2. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.

Zur Synthese von Hydantoïn liess Baeyer*) Harnstoff einwirken auf Bromacetylbromür, wobei entsteht Bromacetylharnstoff:

$$CH_2Br.CO.Br + CO.2NH_2 = HBr + CH_2Br.CO.NH.CO.NH_2,$$

und Bromacetylharnstoff sollte dann nach Baeyer mit alkoholischem Ammoniak Hydantoïn geben:

$$H_2Br.CO.NH.CO.NH_2 = HBr + CH_2.CO.NH.CO.NH.$$

Falls diese Reaction so verliefe, sollte es vielleicht ziemlich leicht sein, Barbitursäure zu machen, denn β-Brompropionylbromür muss dann mit Harnstoff geben:

$$CH_2Br.CH_2.CO.NH.CO.NH_2,$$

nämlich β-Brompropionylharnstoff, und mit alkoholischem Ammoniak ein Körper entstehen:

$$CH_2.CH_2.CO.NH.CO\cdot NH,$$

der ohne Zweifel leicht in Barbitursäure: $CH_2.CO.CO.NH.CO.NH$ umzusetzen wäre.

Der Theorie nach muss jedoch Bromacetylharnstoff anfangs geben:

$$CH_2Br.CO.NH.CO.NH_2 + NH_3 = HBr + \underbrace{CH_2.NH_2.CO.NH.CO.NH_2}_{\text{Amido-acetylharnstoff.}},$$

Derselbe könnte auch durch etwas Wasser im Alkohol zersetzt werden:

$$CH_2.Br.CO.NH.CO.NH_2 + H_2O = BrH + \underbrace{CH_2.HO.CO.NH.CO.NH_2}_{\text{Oxacetylharnstoff (isomer mit Hydantoïnsäure).}}$$

Es war also anzurathen, diese Reaction zu studiren, ehe die mühevolle Arbeit der Bereitung von Barbitursäure, ausgehend von β-Brompropionylharnstoff angefangen wurde. Bromacetylharnstoff wurde für diese Untersuchung nach der Methode von Baeyer gemacht. Das dazu nöthige Bromacetylbromür wurde erhalten durch Einwirkung von Brom auf Acetylbromür in einer nicht zugeschmolzenen Röhre (anfangs

*) Ann. Ch. Pb. 180, 156.

wurde erhitzt bei 45—50°, sodann bei 50—60°, zuletzt bei 150° und destillirt), welche in einer zweiten etwas umgebogenen Röhre mündete (um etwas übergehendes Brom aufzunehmen). Der Bromacetylharnstoff ist leicht rein zu bekommen. Er wurde mit alkoholischem Ammoniak in einem Wasserbade erhitzt. Nach Abkühlung blieb immer eine farblose Masse zurück*). Nach Baeyer wird alles aufgelöst, und giebt diese Auflösung nach Eindampfen, Behandeln des Zurückbleibenden mit wenig Wasser (um Bromammonium zu entfernen), eine gelb gefärbte Masse, welche in Wasser aufgelöst und entfärbt mit Bleihydroxyd, Filtration, Durchleiten von H^2S, Filtration, beim Eindampfen Hydantoïn giebt. Die in Alkohol unaufgelöste Masse, welche ich erhielt, wurde mit Alkohol gewaschen, und dann aus Wasser umkrystallisirt. Die Zahlen vieler Analysen stimmen nicht überein mit Hydantoïn (für Analyse 6 war das rohe Produkt aufgelöst in verdünnter Salzsäure, und präcipitirt mit Ammoniak):

	Gefunden.						Hydantoïn fordert.	Baeyer fand.
	1.	2.	3.	4.	5.	6.		
C	35,5	35,9	33,8	30,4	—	34,7	36	36,3
H	6,0	5,9	5,5	6,0	—	6,0	4	4,2
N	—	30,2	--	—	33,2	33,5	28	—

Die Zahlen von 4 stimmen gut überein mit Amidoacetylharnstoff, welcher fordert:

C --- 30,7
H --- 5,9.

Die anderen Analysen stimmen jedoch hier mit nicht überein. Einige schienen mehr zu deuten auf die Reaction:

$$2(NH_2.CO.NH.CO.CH_2Br) + NH_3 = 2HBr + (NH_2.CO.NH.CO.CH_2)2.NH.$$

Dieser Körper fordert:

C 33,1
H 5,0
N 32,2.

Um dies näher zu prüfen, wurde das Produkt, erhalten bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff, gewaschen mit Alkohol, aufgelöst in verdünnter Salzsäure (Hydantoïn ist in Salzsäure nicht auflöslich), filtrirt von dem Unaufgelösten, das Filtrat präcipitirt mit Ammoniak, das Präcipitat mit Wasser gereinigt, wieder aufgelöst in verdünnter Salzsäure und Platinchlorid hinzugefügt (ohne oder mit etwas Alkohol). Es krystallisirt bald ein Salz in schönen Nadeln oder Prismen, oder in beiden Formen zugleich. Verschiedene Bereitungen gaben die folgenden Werthe:

*) Zeitschr. f. Ch. XIV, 693.

	1.	2.		3.	4.
			b.		
K	17,0	16,8	16,8	—	—
H	3,2	3,0	3,2	—	—
N	16,5	—	—	—	—
Pt	—	—	—	23,4	23,2

$2\,[(NH_2.CO.NH.CO.CH_2)\,2.NH.HCl]\,PtCl_4$ fordert.

17,0
2,8
16,5
23,3.

Analyse 2. giebt die Zahlen von Nadeln (a) und von Prismen (b) von einer und derselben Bereitung (die Prismen hatten sich später abgesetzt). Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff kann demnach gebildet werden ein Körper (siehe früher):

$$(NH_2.CO.NH.CO.CH_2)\,2.NH,$$

Diglycolamidsäurediuramid:

$$\left.\begin{array}{l} NH_2 - CO - NH - CO - CH_2 \\ NH_2 - CO - NH - CO - CH_2 \end{array}\right\rangle NH.$$

Mit Salmiak kann dieser Körper aus dem Platinsalz frei gemacht werden. Er ist farblos, krystallinisch, unauflöslich in Alkohol; wenig auflöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmen Wasser. Bei Behandlung des rohen Produkts mit verdünnter Salzsäure bleibt ein Gemenge zurück, sehr schwierig auflöslich in kochendem Wasser, woraus es jedoch umkrystallisirt werden kann. Es verbindet sich nicht mit Salzsäure. Dieser Körper scheint zu sein: Triglycolamidsäuretriuramid:

$$\left.\begin{array}{l} NH_2 - CO - NH - CO - CH_2 \\ NH_2 - CO - NH - CO - CH_2 \\ NH_2 - CO - NH - CO - CH_2 \end{array}\right\rangle N,$$

was übereinstimmt mit dem Gehalt an Stickstoff. Dieser Körper soll näher untersucht werden, und ebenso, ob aus der Mutterlauge des Platinsalzes (siehe oben) abzusondern ist: Amidoacetylharnstoff (bis jetzt unbekannt), isomer mit Glucocyamin:

Amidoacetylharnstoff: $NH_2 - CO - NH - CO - CH_2 - NH_2$

Glucocyamine: $\begin{array}{l} CH_2 - NH - C = NH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CO - OH. \qquad NH_2. \end{array}$

Utrecht, 29. November 1872.

274. Julius Thomsen: Ueber die Bildung der Säuren des Schwefels.

(Eingegangen am 8. Decbr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

1) Nachdem ich meine Untersuchung über die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloiden beendet hatte, über welche Untersuchung ich in diesen Berichten V, 769 einen kurzen Ueberblick gegeben habe, bemühte ich mich meine Untersuchung über die Affinität des Sauerstoffs zu den Metalloiden, für welche ich schon seit Jahren ein grosses Material gesammelt hatte, zu einem Abschluss zu bringen. Aus dieser Reihe von Untersuchungen werde ich hier diejenigen besprechen, welche die Bildung und Zersetzung der Säuren des Schwefels betrifft. Die Untersuchung hat zu höchst interessanten Resultaten bezüglich der Constitution der Säuren geführt, wie ich es in der nächstfolgenden Mittheilung entwickeln werde; die vorliegende Mittheilung enthält nur die quantitative Untersuchung d. h. die experimentellen Grundlagen für die fernere Discussion.

Die Untersuchung umfasst die Schwefelsäure, die schweflige Säure, die Unterschweflige Säure, die Dithionsäure und die Tetrathionsäure. Die Trithionsäure und die Pentathionsäure habe ich nicht direct untersucht; aber die Resultate bezüglich der übrigen Säuren lassen mit völliger Sicherheit auf die Affinitätsverhältnisse dieser beiden Säuren schliessen. Später werde ich vielleicht eine Untersuchung über die hydroschweflige Säure mittheilen (Schützenberger); aber es scheint mir diese Säure bis jetzt nicht hinlänglich studirt um mit Sicherheit der calorimetrischen Analyse unterworfen zu werden. In der vorliegenden Mittheilung werde ich ferner, um das Problem nicht zu weit auszudehnen, nur die Affinitätsverhältnisse in den wässrigen Lösungen der besprochenen Säuren untersuchen. Ich betrachte nämlich, wie ich es schon vor vielen Jahren ausgesprochen habe (Pogg. Ann. LXXXVIII, 358), die Körper in der wässrigen Lösung als Körper in analogem physischem Zustande, die man demnach bezüglich der Affinitätsverhältnisse mit einander vergleichen kann, ebenso wie man in anderen Beziehungen die Körper im gasförmigen Zustande mit einander vergleicht.

2) Die quantitative Untersuchung umfasst nun folgende Bestimmungen. Für die Wärme bei der Absorption der schwefligen Säure in Wasser habe ich gefunden

$$(SO^2, Aq) = 7698^c$$

Für die Oxydation der in Wasser gelösten schwefligen Säure mittelst gasförmigen Chlor, habe ich gefunden

$$(SO^2\,Aq, Cl^2) = 73907^c.$$

Für die vollständige Oxydation des unterschwefligsauren

Natrons mittelst unterchloriger Säure in wässriger Lösung, habe ich gefunden

$$(Na^2 S^2 O^3 Aq, 4 ClOH Aq) = 251624^c.$$

Für die Reaction von Jod auf eine Lösung des unterschwefligsauren Natrons, ergab sich nach meinen Versuchen

$$(2 Na^2 S^2 O^3 Aq, J^2) = 7954^c.$$

Für die Zersetzung des unterschwefligsauren Natron mittelst Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung:

$$(Na^2 S^2 O^3 Aq, 2 HCl Aq) = -2176^c.$$

Für die Zersetzung des dithionsauren Kali auf trocknem Wege in schwefelsaures Kali und schweflige Säure:

$$(K^2 SO^4, SO^2) = 0$$

Für die latente Wärme des schwefelsauren Kali und diejenige des dithionsauren Kali, habe ich folgende Zahlen gefunden

$$(K^2 SO^4, Aq) = -6384^c$$
$$(K^2 S^2 O^6, Aq) = -12986.$$

Um aus diesen Zahlen die fraglichen Affinitätsverhältnisse der Säuren des Schwefels zu berechnen, sind folgende meiner älteren Bestimmungen nothwendig: die Wärmetönung bei der Bildung von Wasser, von wässriger Chlorwasserstoffsäure und von wässriger unterchloriger Säure, welche letzte Zahl ich nicht früher publicirt habe; ferner die Neutralisationswärme der Schwefelsäure, der schwefligen Säure, der Unterschwefelsäure, der Chlorwasserstoffsäure und der Jodwasserstoffsäure; schliesslich die Wärmetönung bei der Reaction von 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure auf 1 Mol Natriumdisulfat in wässriger Lösung. Ich gebe nun diese Werthe mit Angabe der Nummer der entsprechenden Versuche in meinen Hauptabhandlungen in Pogg. Annal.

$(H^2 O)$	$= 68357^c$	. . No. 505—7
(J, H, Aq)	$= 13171$	. . No. 496—8
(Cl, H, Aq)	$= 39315$	. . No. 483—9
(Cl, O, H, Aq)	$= 28322$	. . . . .
$(\overline{Na} Aq, SO^3 Aq)$	$= 14754$	. . No. 1—6
$(2 \overline{Na} Aq, SO^2 Aq)$	$= 28970$	. . No. 90
$(2 \overline{Na} Aq, S^2 O^5 Aq)$	$= 27070$	. . No. 95
$2 (\overline{Na} Aq, HCl Aq)$	$= 27480$	. . No. 14
$2 (\overline{Na} Aq, HJ Aq)$	$= 27350$	. . No. 44
$(\overline{Na} SO^3 Aq, 2 HCl Aq)$	$= -978$	. . No. 24

Für die Verbrennungswärme des Schwefels benutze ich die von Favre und Silbermann bestimmte Zahl

$$(S, O^2) = 71072^c, \text{ Favre und Silbermann}$$

welche Bestimmung bekanntlich nicht mit dem Quecksilbercalorimeter

gewonnen ist. Wie ich unten zeigen werde, hat die Grösse dieses Werthes auf den Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung nur einen geringen Einfluss, und eine möglicherweise kleine Ungenauigkeit dieser Zahl ändert demnach die Resultate nur sehr wenig. Später werde ich wohl gelegentlich anderer Untersuchungen diese Zahl controliren.

3) Die Berechnung der fraglichen Affinitäten, aus den mitgetheilten Zahlenwerthen geschieht folgendermaassen. Da bei der Reaction von Chlor auf schweflige Säure in wässeriger Lösung sich Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bildet, wird

$$(SO^2\,Aq, Cl^2) = (SO^2\,Aq, O) - (H^2, O) + (Cl^2, H^2, Aq)$$

und nach den mitgetheilten Zahlen wird dann

$$(SO^2\,Aq, O) = 63634^c$$
$$(SO^2, O, Aq) = 71332,$$

indem die letzte Grösse um (SO^2, Aq) grösser als die erste sein muss.

Für die Schwefelsäure und die schweflige Säure resultiren demnach folgende Affinitätszahlen

$$(S, O^2, Aq) = (S, O^2) + (SO^2, Aq) \quad = \quad 78770^c$$
$$(S, O^3, Aq) = (S, O^2) + (SO^2, O, Aq) = 142404.$$

4) Für die Zersetzung des dithionsauren Kali auf trockenem Wege unter Bildung von schwefliger Säure und Kaliumsulphat ist die Wärmetönung Null. Es ist demnach

$$(K^2\,SO^4, SO^2) = 0 \quad \text{und} \quad (K^2, O^2, SO^2) = (K^2, O^2, 2SO^2).$$

Die beiden letzten Formeln müssen wir für die Berechnung der Affinität $(2SO^2, O, Aq)$ zergliedern, z. B. folgendermaassen

$$(K^2, O^2, SO^2) + (K^2\,SO^4, Aq) = K^2, O, Aq) + (SO^2, O, Aq) + (2\overline{K}\,Aq, SO^3\,Aq)$$
$$(K^2, O^2, 2SO^2) + (K^2\,S^2\,O^6, Aq) = (K^2, O, Aq) + (2SO^2, O, Aq) + (2\overline{K}\,Aq, S^2\,O^5\,Aq).$$

Bei der Subtraction dieser beiden Gleichungen fallen die ersten und die dritten Glieder als gleich gross hinweg, und da alle übrigen Glieder mit Ausnahme von $(2SO^2, O, Aq)$ nach meinen oben mitgetheilten Resultaten bekannt sind, wird dieser Werth gefunden. Es wird dann für die Dithionsäure

$$(2SO^2, Aq) = 68950^c$$
$$(S^2, O^5, Aq) = 211094,$$

indem die zweite Grösse aus der ersteren durch Addition von $2(SO^2)$ entsteht.

5) Bei der Reaction von unterchloriger Säure auf unterschwefligsaures Natron, bilden sich 2 Mol. Schwefelsäure und es werden 4 Mol. Chlorwasserstoffsäure durch Desoxydation der unterchlorigen Säure gebildet

$$(Na^2 S^2 O^3 Aq, 4ClOHAq) = \begin{cases} (S^2 O^2 Aq, O^4) \\ 2(\overline{Na}Aq, SO^3 Aq, 2HClAq) - (2\overline{Na}Aq, S^2 O^2 Aq) \\ 4(Cl, H, Aq) - 4(Cl, O, H, Aq) \end{cases}$$

Bei der Reaction von 1 Mol Natronhydrat und 1 Mol. Schwefelsäure und 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure ist die Wärmetönung nach den oben mitgetheilten Daten 14754° — 978° = 13776°. Die Neutralisationswärme der unterschwefligen Säure lässt sich wegen der Zersetzbarkeit dieser Säure nicht direct bestimmen; dagegen habe ich die Zersetzung des Natronsalzes durch Chlorwasserstoffsäure untersucht; es tritt gleich anfangs bei dieser Reaction eine Wärmeabsorption von 2176° hervor, was andeutet, dass die Neutralisationswärme der Säure um etwa diese Zahl grösser ist als diejenige der Chlorwasserstoffsäure und demnach ungefähr 29656° betrage. Da diese Zahl mit der Neutralisationswärme der schwefligen Säure 28970°, übereinstimmt, werde ich jene dieser gleich setzen. Die Zersetzung der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure tritt erst allmählich ein, und ist desshalb ohne merklichen Einfluss auf die Grösse 2176°, wie ich später näher zeigen werde. Durch Einführung der besprochenen und der oben mitgetheilten Werthe in die Gleichung, resultirt für die Oxydation der unterschwefligen Säure zu Schwefelsäure

$$(S^2 O^2 Aq, O^4) = 209070°.$$

Da nun ferner

$$2(S, O^3, Aq) = (S^2, O^2, Aq) + (S^2 O^2 Aq, O^4)$$
$$(S^2, O^2, Aq) = (S, O^2, Aq) + (SO^2 Aq, S)$$

erhalten wir für die unterschweflige Säure

$$(S^2, O^2 Aq) = 75738°$$
$$(SO^2 Aq, S) = -3032$$
$$(SO^2, S, Aq) = +4666$$

6) Durch Jod wird das unterschwefligsaure Natron in Jodnatrium und tetrathionsaures Natron umgeändert. Die Reaction lässt sich folgendermaassen zergliedern

$$(2Na^2 S^2 O^3 Aq, J^2) = \begin{cases} (J^2, H^2, Aq) + 2(\overline{Na}Aq, HJAq) \\ (2S^2 O^2 Aq, O) - (O, H^2) \\ (2NaAq, S^4 O^5 Aq) - 2(2\overline{Na}Aq, S^2 O^2 Aq) \end{cases}$$

Die Neutralisationswärme der Tetrathionsäure ist derjenigen der Dithionsäure gleich zu setzen oder 27070°; diejenige der unterschwefligen Säure ist nach den oben Entwickeltem 28970° Durch Einführung der im Anfang dieser Mittheilung von mir bestimmten Werthe der übrigen Reactionen, erhält man für die Bildung der Tetrathionsäure durch directe Oxydation der unterschwefligen Säure:

$$(2S^2 O^2 Aq, O) = 53489°.$$

Nach der oben bestimmten Bildungswärme der unterschwefligen und der schwefligen Säure wird nach folgenden Gleichungen

$$(S^4, O^5, Aq) = 2(S^2, O^2, Aq) + (2S^2O^2 Aq, O)$$
$$(S^4, O^5, Aq) = 2(S, O^2) + (2SO^2, O, S^2, Aq)$$

die Grösse der Affinität in der Tetrathionsäure gefunden, nämlich

$$(S^4, O^5, Aq) = 204965^c$$
$$(2SO^2, O, S^2, Aq) = 62821.$$

7) Vergleichen wir nun die Bildung der schwefligen Säure mit derjenigen der unterschwefligen Säure, dann ist, indem wir die Reactionen als zwischen schwefliger Säure, Schwefel und Wasser stattfindend betrachten,

$$(SO^2, Aq) - (SO^2, S, Aq) = 7698^c - 4666^c = 3032^c.$$

Eine ähnliche Vergleichung der Dithionsäure mit Tetrathionsäure giebt folgendes Resultat:

$$(2SO^2, O, Aq) - (2SO^2, O, S^2 Aq = 68950^c - 62821^c = 6129^c.$$

Die Differenz in der Zusammensetzung der schwefligen und der unterschwefligen Säure beträgt 1 Atom Schwefel, während die Differenz zwischen der Dithionsäure und Tetrathionsäure 2 Atome Schwefel beträgt; da nun die letzte Differenz

$$6129^c = 2.3064^c,$$

während die erste Differenz 3032^c ist, da ferner eine genauere Betrachtung der Berechnung zeigt, dass die Bestimmungen für die Dithionsäure und die unterschweflige Säure von einander ganz unabhängig sind, kann man mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass das Eintreten von Schwefel in diese Säuren für jedes Atom eintretenden Schwefels die Bildungswärme um 3032 bis 3064^c vermindert.

Unter diesen Umständen wird man wohl zugeben, dass ich nicht die beschwerliche Untersuchung auf die leicht veränderliche Trithion- und Pentathionsäure ausgedehnt habe, denn man kann mit völliger Sicherheit den Schluss ziehen, dass die Bildungswärme der Trithionsäure um 3064^c geringer, als diejenige der Dithionsäure, und dass die der Pentathionsäure ebenfalls um dieselbe Grösse kleiner ist, als die der Tetrathionsäure.

8) Für die sieben Säuren des Schwefels erhalten wir demnach die in den folgenden Tafeln enthaltenen Werthe für die Bildungswärme. Die Tafel I enthält die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Säuren aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser; die Tafel II enthält die Werthe, welche man erhält, wenn man die Säuren von der schwefligen Säure ableitet.

Tafel I		Tafel II	
(S, O^2, Aq)	78770°	(SO^2, Aq)	7698°
(S^2, O^2, Aq)	75738	(SO^2, S, Aq)	4666
(S, O^3, Aq)	142404	(SO^2, O, Aq)	71332
(S^2, O^5, Aq)	211094	$(2SO^2, O, Aq)$	68950
(S^3, O^5, Aq)	208030	$(2SO^2, S, O, Aq)$	65886
(S^4, O^5, Aq)	204965	$(2SO^2, S^2, O, Aq)$	62821
(S^5, O^5, Aq)	201901	$(2SO^2, S^3, O, Aq)$	59757

Nehmen wir bei der Berechnung der Bildungswärme dieser Säuren zugleich auf die Wärmeentwicklung bei der Bildung des in den Hydraten enthaltenen Wassers Bedacht, so resultiren die in der Tafel III gegebenen Werthe.

Tafel III		
Schweflige Säure	(SO^2, O, H^2, Aq)	76055°
Unterschweflige Säure . .	(SO^2, S, O, H^2, Aq)	73023
Schwefelsäure	(SO^2, O^2, H^2, Aq)	139689
Dithionsäure	$(2SO^2, O^2, H^2, Aq)$	137307
Trithionsäure	$(2SO^2, S, O^2, H^2, Aq)$	134243
Tetrathionsäure	$(2SO^2, S^2, O^2, H^2, Aq)$	131178
Pentathionsäure	$(2SO^2, S^3, O^2, H^2, Aq)$	128114

Wollen wir schliesslich die Säuren als aus schwefliger Säure und Hydroxyl gebildet denken, so lässt sich die entsprechende Wärmeentwicklung folgendermassen finden. Nach meinen Untersuchungen ist die Bildungswärme des Hydroxyls

$$(H^2, O^2, Aq) = 45045^c.$$

Lassen wir auf eine wässrige Lösung von Hydroxyl eine ebenfalls wässrige Lösung von schwefliger Säure einwirken, so wird die Wärmeentwicklung bei der Bildung von

Schwefelsäure $(SO^2 Aq, H^2O^2 Aq) = 86946$

Dithionsäure $(2SO^2 Aq. H^2O^2 Aq) = 76886$

für die übrigen Thionsäuren wird die Rection um $(n - 2)\,3064^c$ kleiner, indem n die ganze Anzahl Schwefelatome der Thionsäure bezeichnet.

In der folgenden Mittheilung werde ich nun zeigen, welche interessante Aufschlüsse bezüglich der Constitution dieser Säuren sich aus den hier mitgetheilten Daten ableiten lassen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1872.

275. P. v. Rakowski: Ueber die Reduction der Mononitronaphtoësäure.

(Eingegangen am 9. Decbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Durch die Arbeiten von A. W. Hofmann und Merz sind fast gleichzeitig die beiden isomeren Naphtalincarbonsäuren bekannt geworden. Später hat Küchenmeister*) in einer in diesen Berichten veröffentlichten und seither nicht weiter vervollständigten Mittheilung die den beiden Carbonsäuren entsprechenden Mononitroderivate beschrieben. Ich habe nun die weiteren Derivate der Naphtoësäure zum Gegenstande meines Studiums gemacht, und will in Folgendem über die bis dahin erzielten Resultate berichten.

Das käufliche (von Herrn Kunheim & Co. in Berlin bezogene) naphtalinsulfosaure Kalium wurde genau nach dem von Merz angegebenen Verfahren in Naphtalincyanür verwandelt, und durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilösung zu Naphtoësäure oxydirt. Das als Nebenprodukt dabei gebildete Naphtoësamid, auf dessen Entstehung ich in einer früheren Notiz bereits aufmerksam gemacht habe**), kann durch erneute Behandlung mit alkoholischer Kalilösung ebenfalls zu Naphtoësäure umgesetzt werden, wodurch die Ausbeute an freier Säure noch mehr erhöht wird. Zur Trennung der hierbei entstehenden beiden isomeren Säuren wurde die verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze in Wasser benutzt (das β Salz ist erst in 1800 Thl. Wasser löslich, während nach Hofmann das α Salz schon von 93 Thl. bei 15° gelöst wird). Die Ausbeute an α Säure war eine sehr geringe, sie betrug kaum $\frac{1}{10}$ des Gemenges; für die weitere Untersuchung wurde daher die aus Ligroin in Nadeln krystallisirende β Säure verwendet. Nach Küchenmeister lässt sich die β Naphtoësäure leicht in die Mononitronaphtoësäure verwandeln durch Eintragen eines innigen Gemenges von Naphtoësäure und Salpeter unter Umrühren in Schwefelsäure, und Erhitzen auf freiem Feuer gegen Ende der Reaction. Ich habe es zweckmässiger gefunden, die β Naphtoësäure so lange mit 4 bis 5 Thl. Salpetersäue vom spec. Gew. 1.2 zu kochen, als noch rothe Dämpfe entweichen. Beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt dann die Mononitronaphtoësäure in kleinen gelben Nadeln, die man durch Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Alkohol alsbald in reinem Zustande erhalten kann. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab N pCt. 6.32, während die Formel $C_{10} H_6 (NO_2) CO_2 H$ 6.45 pCt. N verlangt. —

Ich suchte mit reducirenden Agentien daraus die Amidosäure darzustellen. Zu dem Zwecke wurde ein inniges Gemenge der reinen

*) Diese Berichte 1870, S. 739.
**) Diese Berichte 1872, S. 318.

Säuren und fein vertheilten Zinns in einem Becherglase mit so viel concentrirter Salzsäure übergossen, dass das feste Gemisch eben von der Flüssigkeit bedeckt wurde. Nach einigen Minuten erfolgte unter starker Erwärmung eine ausnehmend heftige Reaction. Beim Erkalten erstarrt dann die aus Zinnchlorür und dem Reactionsprodukte bestehende Masse krystallinisch, die behufs der Isolirung des letzteren mit kohlensaurem Ammoniak ausgekocht wurde; aus dem heissen Filtrate schied sich der neue Körper in gelben krystallinischen Flockenaschen frei aus, die auf dem Filter gesammelt und durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Die Analysen der aus verschiedener Darstellung herrührenden, und bei 110° getrockneten Substanz zeigten indessen, dass sie keineswegs die erwartete Amidosäure war. Die erhaltenen Zahlen zeigten, dass sie die empirische Zusammensetzung $C_{11} H_8 NO$ besitzt; aus manchen Gründen glaube ich jedoch, dass die verdoppelte Formel $C_{22} H_{16} N_2 O_2$ die richtige ist.

	Theorie.		Versuch.				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_{22}	264	77.65	77.94	77.36	78.05	77.21	—
H_{16}	16	4.70	4.90	4.71	4.71	4.90	—
N_2	28	8.24	—	—	—	—	8.38
O_2	32	9.41	—	—	—	—	—
	340	100.00					

In Bezug auf das chemische Verhalten dieses Körpers ist zu bemerken, dass er weder mit Säuren noch mit Basen Verbindungen eingeht, und beim Erkalten der heissen Lösungen daraus unverändert krystallisirt; auch wird er aus der heissen wässerigen Lösung durch Metallsalze nicht gefällt. In kaltem Wasser ist er kaum löslich; leichter in heissem, sehr leicht in absolutem Alkohol und Aether. Aus Wasser krystallisirt er in feinen mikroskopischen biegsamen Nadeln, aus Alkohol in ziemlich langen Prismen. Er schmilzt bei 174° (uncorrigirt) und erstarrt bei 155° wieder, fängt jedoch schon bei 125° in kleinen Nadeln zu sublimiren an. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich leicht auf und kann durch Zusatz von Wasser daraus gefällt werden. Beim Zusatz einer verdünnten Lösung von saurem, chromsaurem Kalium färbt sich die Schwefelsäure-Lösung dunkelblau, und beim Verdünnen mit Wasser fällt dann ein neuer Körper aus in schmutzig violetten Flocken. —

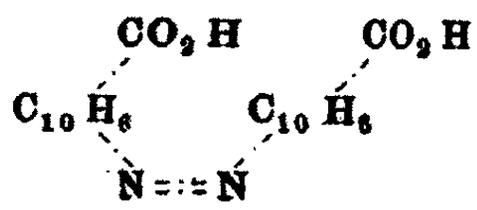
Die Entstehung dieses Reductionsproduktes aus der β Mononitronaphtoësäure lässt sich wohl am einfachsten durch folgende Gleichung veranschaulichen.

$$2(C_{10} H_6 (NO_2) CO_2 H) - 6O + 2H = C_{10} H_6 \begin{matrix} CO \cdots CO \\ NH_2 \qquad NH_2 \end{matrix} C_{10} H_6$$

Das Studium der Zersetzungsprodukte dieses Körpers, mit dessen Untersuchung ich mich beschäftige, wird jedenfalls Aufschluss über die Richtigkeit der hier angenommenen ketonartigen Constitution desselben geben —

Wird die Mononitronaphtoësäure mit gepulvertem Eisen und Essigsäure auf dem Wasserbade digerirt, so ist der Verlauf der Reduction ein sehr ruhiger. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem harzigen Rückstande abfiltrirt und der Letzte mit Aether geschüttelt. Der abdestillirte Aether hinterlässt dann genau dasselbe Produkt, welches ich durch Behandlung der Mononitrosäure mit Zinn und Salzsäure erhalten habe. Die Analyse No. I. und II. ist mit aus Eisen und Essigsäure erhaltenen Reductionsprodukte ausgeführt worden.

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, durch Einleiten von SH_2 in die heisse ammoniakalische Lösung der Nitrosäure die Amidosäure darzustellen. Die Analyse des in sehr geringer Menge erhaltenen Reductionsproduktes ergab Zahlen, die mit der Formel der Azonaphtoësäure



übereinstimmen.

	Theorie.		Versuch.
C_{22}	264	71.36	71.84
H_{14}	14	3.79	3.77
N_2	28	7.55	—
O_4	64	17.30	—
	370	100.00	

Laboratorium für medicinische Chemie in Bern.

---

276. O. Hesse: Bemerkungen über Hydrochinon und verwandte Substanzen.

(Eingegangen am 9. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In den drei Substanzen, deren Molekül durch die Formel $C_6H_6O_2$ ausgedrückt wird, nimmt man die Existenz von je zwei Hydroxylen an, welche durch ihre relative Stellung die Isomerie dieser Körper bedingen sollen. Nun hat aber Stenhouse*) gezeigt, dass in dem Resorcin 5H durch 5Cl substituirt werden können und somit den Beweis geliefert, dass das Resorcin, wenn in demselben wirklich

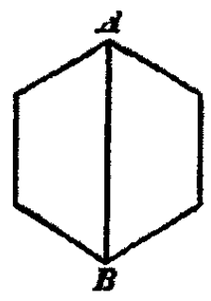
*) Annalen Chem. Pharm. 168, 182.

Hydroxyl eingelagert ist, davon höchstens eine Gruppe enthalte, vorausgesetzt, dass man dem Hydroxyl nicht die Eigenschaft beilegt, dass es seinen Wasserstoff gegen Chlor austauschen könne. Einer ähnlichen Erscheinung begegnen wir beim Tetrachlorhydrochinon, welches bekanntlich bei seiner Behandlung mit Salpetersäure und andern oxydirenden Mitteln sehr leicht 2H abgiebt und das beständigere Tetrachlorchinon liefert; nur wird hier dem Hydroxyl die sonderbare Eigenschaft unterstellt, dass sich der Sauerstoff desselben von dem Wasserstoff loslösen soll, um zugeführtem Sauerstoff Platz zu machen. Damit aber der ursprüngliche Sauerstoff für seinen Verlust einigermaassen schadlos gehalten werde, so schreibt man ihm die Fähigkeit zu, dass er bei der ersten Gelegenheit wieder Wasserstoff aufnehmen und abermals Hydroxyl bilden könne.

Das Hydrochinon verhält sich in vorbezeichneter Weise ganz ähnlich wie das Tetrachlorhydrochinon. Wir dürfen daraus schliessen, dass in demselben ebenfalls keine Hydroxylgruppe enthalten ist, also von einer 1,2 Stellung derselben keine Rede sein kann, sofern uns nämlich die Constitutionsformel ein möglichst getreues Bild von dem Bau des Moleküls geben soll.

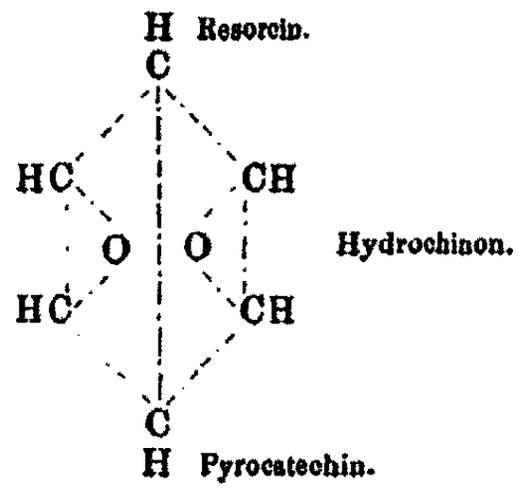
Beachtet man ferner die Thatsache, dass nicht selten zwei der fraglichen Isomeren neben einander bei ein und derselben Reaction auftreten, so sollte man glauben, dass deren Struktur eine solche sein möchte, die den Uebergang der einen Form in die andere leicht gestatte. Dieser Uebergang kann aber nur dann stattfinden, wenn die Substanz im Entstehen ist, die Atome derselben noch in Bewegung sind, sobald jedoch der Ruhepunkt der Atome eingetreten ist und das Molekül geformt, kann ein Uebergang von der einen Form in die andere nicht mehr eintreten. Dem entsprechend giebt fertig gebildetes Hydrochinon ebensowenig Resorcin als Pyrocatechin, noch lässt sich aus dem letzteren Hydrochinon darstellen.

Ich habe mir nun von den nahen Beziehungen dieser drei Isomeren zu einander Rechenschaft zu geben gesucht und bin zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Struktur der Moleküle dieser Stoffe auf das Schema



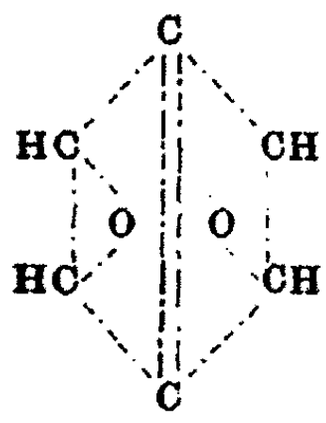
zurückzuführen sei. In diesem Schema bezeichnet A und B je einen Pol des Moleküls und die Linie AB die Axe desselben. Da ich der Meinung bin, dass jedes Kohlenstoffatom mit seinen nebenanliegenden

Kohlenstoffatomen durch je eine Valenz verbunden ist, so füllt sich das Schema wie folgt aus:

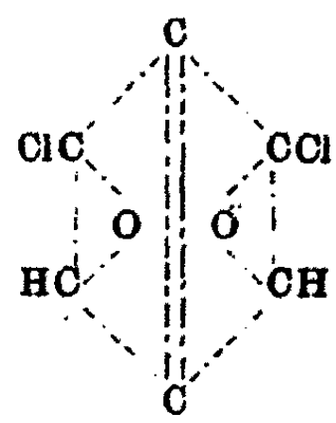


Ich behaupte ferner, dass die Veränderungen des Moleküls, insofern sie nicht auf eine Substitution hinauslaufen, nur an seinen Polen stattfinden können und zwar für ein und dieselbe Substanz nur an ein und demselben Pol — angenommen für Resorcin bei *A*, für Pyrocatechin dann am entgegengesetzten Pol — Differirt die Polarität des eingeführten, oder durch äussere Einflüsse alterirten Wasserstoffs von der Polarität des gegenüber lagernden Wasserstoffatoms, so erhalten wir das Resorcin, beziehungsweise das Pyrocatechin; findet indess zwischen beiden keine Differenz statt, so resultirt das Hydrochinon.

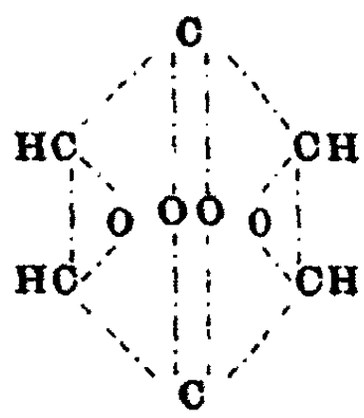
Diese Anschauung harmonirt vollkommen mit den Zersetzungsweisen der Chinasäure. Diese Säure liefert z. B. beim Schmelzen mit Kalihydrat vorzugsweise Pyrocatechin, beim Vermischen mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure nur Spuren davon, dagegen in der Hauptsache anfänglich Hydrochinon, das bald in Chinhydron und schliesslich in Chinón übergeht. In dem ersten Fall des angeführten Beispiels wird der Wasserstoff polarisirt, während im andern die vorhandene Gleichwerthigkeit desselben nicht alterirt wird und der Zustand des Moleküls eintritt, der eine Beseitigung der beiden an den Polen gelagerten Wasserstoffatome gestattet, ohne dass das Gleichgewicht des Moleküls in seinen Theilen gestört wird. Es entsteht dann das Chinon, von welchem noch weitere Derivate hier angeführt werden mögen:



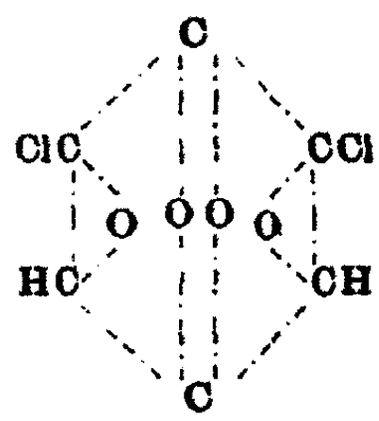
Chinon.



Bichlorchinon.

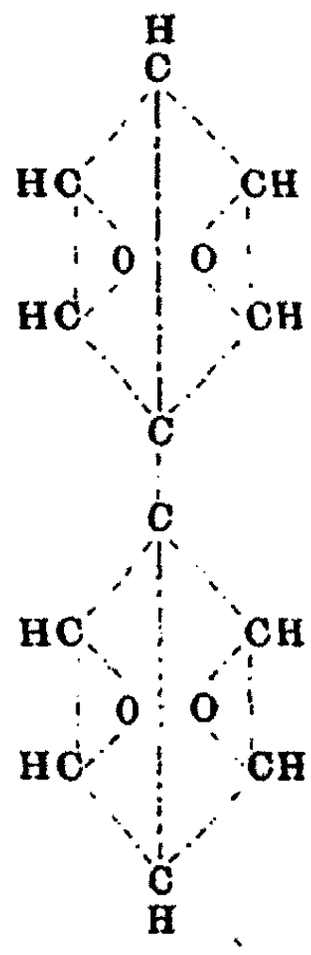


Chinonsäure
(noch nicht dargestellt).



Bichlorchinonsäure
(Chloranilsäure).

Unterliegt das Chinon der Reduction, wird ihm Wasserstoff zugeführt, so macht derselbe, gleichviel an welchen Pol er sich anlagert, an dem am entgegengesetzten Pole befindlichen Kohlenstoffatome eine Valenz frei, wodurch ein zweites Molekül, welches in derselben Weise verändert worden ist, gebunden wird und das Chinhydron entsteht:



Dem Chinhydron kommt hiernach die empirische Formel

$$C_{12}H_{10}O_4$$

zu. Die Richtigkeit dieser Formel wurde indess neuerdings beanstandet, indem Hr. Wichelhaus*) darauf hinwies, dass das Chin-

*) Diese Berichte V, 849.

hydron nach der Formel $C_{18}H_{14}O_8$ zusammengesetzt sein möchte und dann bezüglich seiner Constitution ein Analogon in dem Pheno-Chinon fände. Da indess die Constitution der letztern Verbindung noch nicht sicher ermittelt ist, so halte ich diese Folgerung für verfrüht. Nach meiner Ansicht ist das Pheno-Chinon als ein Chinhydron anzusprechen, in welchem der Wasserstoff an dem einen Pol durch Phenyl ersetzt ist und ich vermuthe, dass diese Verbindung bei geeigneter Behandlung mit Wasser gradauf in Chinhydron und Phenol zerfalle gemäss der Gleichung:

$$C_{18}H_{14}O_4 + H_2O = C_{12}H_{10}O_4 + C_6H_6O.$$

Nach dem Mitgetheilten wäre die Existenz von nur einem Hydrochinon zu erwarten, während aus den betreffenden Angaben über Krystallform und Schmelzpunkt gefolgert werden muss, dass zwei Verbindungen den Namen Hydrochinon tragen. So führt Groth*) an, dass er das Hydrochinon in rhomboëdrischen Krystallen erhalten habe, während es doch sonst rhombisch krystallisirte. Ich habe inzwischen wiederholt das Hydrochinon dargestellt, aber es bis jetzt nur in rhombischen Krystallen erhalten. Wird jedoch Chinon mit einem Ueberschuss von wässriger schwefliger Säure behandelt, so werden dann allerdings Rhomboëder erhalten, die indess bekanntlich eine Verbindung von schwefliger Säure mit Hydrochinon sind. Wahrscheinlich hat Groth diese Verbindung erhalten und irrthümlich für Hydrochinon gehalten.

In Bezug des Schmelzpunktes vom Hydrochinon geben Körner**) und Wichelhaus***) übereinstimmend an, dass derselbe bei 165° C. liege, während ich†) denselben zu 177,5° C. ermittelte. Das von mir zu der fraglichen Bestimmung seiner Zeit angewandte Material war durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Chinasäure erhalten worden; es war vielleicht verschieden von dem aus Chinon resp. Chinhydron erhaltenen Hydrochinon. Um mir darüber Gewissheit zu verschaffen, habe ich die fragliche Substanz wieder mittelst Bleisuperoxyd aus Chinasäure dargestellt und dieselbe mit Hydrochinon verglichen, das aus Chinhydron (mittelst Braunstein und verdünnter Schwefelsäure aus Chinasäure bereitet) dargestellt worden war. Beide Präparate zeigten in ihren Eigenschaften nicht die geringste Differenz. Vollkommen farblose Krystalle in Capillarröhrchen erhitzt schmolzen bei 172,5° C. oder corr. bei 177,1° C., schwach röthlich gefärbte Krystalle kamen bei 171—171,5° C. in's Schmelzen und bedeutender ge-

*) Diese Berichte III, 450.
**) Annalen Chem. Pharm. 187, 217.
***) Diese Berichte V, 250.
†) Annalen Chem. Pharm. 114, 290.

färbte Krystalle sinterten bei etwa 164° C. zusammen, schmolzen jedoch erst bei etwa 168°. Beimengungen von selbst Spuren fremder Substanzen drücken also den Schmelzpunkt des Hydrochinons herab, der, wenn dieselben vom Phenol abstammen, nach den Angaben von Petersen und Baehr-Predari*) bis auf etwa 100° C. sinken kann.

Nach meinen Beobachtungen giebt es also nur ein Hydrochinon, das in absolut reinem Zustande zwischen 177,1—177,5° C. (corr.) oder bei 172—173° C. (beob.) schmilzt und aus seinen Lösungen in rhombischen Krystallen anschiesst.

---

277. H. Abeljanz: Ueber die Einwirkung des Kaliums auf Benzol und des Bromäthyls auf Naphtalinkalium.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 9. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Gestützt auf die starke Reactionsfähigkeit des Kaliums, liess ich dasselbe bei höherer Temperatur auf Benzol einwirken, in der Erwartung, eine dem Naphtalinkalium analoge Verbindung zu erhalten.

Erhitzt man absolutes Benzol in einer zugeschmolzenen Röhre mit Kalium auf 240—250°, so verschwindet das Benzol bei Anwendung von überschüssigem Kalium vollständig. Die Reactionsmasse besteht aus einem schwarzen, dem Naphtalinkalium ähnlichen Körper, der in dünnen Schichten blaue Farbe zeigt. Wie sich voraussetzen liess, findet in der Röhre kein Druck statt; es liegt also ein Additionsprodukt vor — das Benzolkalium.

Das Benzolkalium in trocknem Zustande ist sehr explosiv. Mit Wasser zersetzt es sich ebenfalls heftig. Bei langsamer Zersetzung an der Luft oder unter einer Benzolschicht mit Wasser liefert dasselbe Diphenyl, das sich durch seinen characteristisch angenehmen Geruch, farblose glänzende Krystallblätter, die bei 70,5° schmelzen, zu erkennen giebt.

Nach der Elementaranalyse enthält der Körper 6,6 pCt. H und 92,9 pCt. C. Diphenyl verlangt 6,5 pCt. H und 93,5 pCt. C.

Naphtalin und Kalium liefern, wie durch Berthelot bekannt, ein Additionsprodukt. Dieses wird vom Bromäthyl energisch angegriffen und aus der Reactionsmasse lässt sich ein gelber Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C^{20}H^{12}$ gewinnen. Die Formel verlangt:

		Gefunden. I.	Gefunden. II.
C =	95,24	95,5	95,009
H =	4,76	4,5	5,020

*) Annalen Chem. Pharm. 157, 127.

Neben diesem Kohlenwasserstoff, den man als Dinaphtyl bezeichnen kann, bildet sich Bromkalium und Aethylwasserstoff.

Universitäts-Laboratorium in Zürich, 7. December 1872.

---

278. S. Alexejeff: Zur Geschichte der Azoverbindungen.

(Eingegangen am 11. November.)

In No. 17 dieser Berichte finde ich die Beschreibung von Verbindungen, welche schon längst bekannt sind. So sind die dort beschriebenen (S. 911 und folgende) Dichlorazoxybenzol*) und Dichlorazobenzol schon im Jahre 1866 von Hrn. Swertschewsky in meinem Laboratorium erhalten. Dichlorhydrazobenzol habe ich im Jahre 1864 durch die Einwirkung von Zinkstaub auf Dichlorazoxybenzol dargestellt**).

Näher sind sie beschrieben in meiner „Monographie der Azoverbindungen" (in russ. Sprache.) Kiew 1867.

Die analogen Bromverbindungen welche Hr. K. Heumann beabsichtigt zu erhalten, sind uns bekannt aus den schönen Untersuchungen des Hrn. Prof. A. Werigo***), welcher sie dargestellt hat durch directe Einwirkung des Broms auf Azobenzol, sowie auch durch Reduction des Bromonitrobenzols. Sie sind ausführlich beschrieben in seiner Monographie: „Ueber die Reaction der directen Addition in der Gruppe des Azobenzid" in russ. Sprache. Odessa 1871.

Einer von seinen Schülern Hrn. Petrieff hat nicht nur die entsprechenden Verbindungen aus Azotoluol erhalten†), sondern auch unsere Kenntnisse über die Azoderivate der Toluolreihe sehr erweitert.

Kiew, 13. November / 5. December.

---

*) Zeitschrift f. Chem., N. F. II., 269. (1866.)

**) Bulletin de l'Academie Imper. des Sciences de S. Petersbourg T. XII. p. 480, (1868.) Auch Zeitschrift f. Chem., N. F. IV. 497.

***) Vergleiche Ann. 135 178, sowie auch diese Berichte III., 867. Die Verbindung, welche bei der Einwirkung des Broms auf Azobenzol entsteht hielt Hr. Werigo früher für das Additionsprodukt. Spätere Untersuchungen haben ihm gezeigt, dass dieses ein Substitutionsprodukt ist. Das hat die Vermuthung bestätigt, welche ich in meiner Monographie S. 88 ausgesprochen habe.

†) Diese Berichte 4, 984.

279. Victor Meyer und A. Rilliet: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Dritte Mittheilung.

(Mitgetheilt von V. Meyer; eingegangen am 11. December.)

In meiner vorigen, in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Stüber veröffentlichten Mittheilung über die Nitroverbindungen den Fettreihe*) habe ich unter Anderm die Natriumverbindung des Nitromethans beschrieben und derselben auf Grund einer genau mit der Theorie übereinstimmenden Analyse die Formel: $CH_2 \begin{matrix} Na \\ NO_2 \end{matrix}$ beigelegt; bei wiederholten Darstellungen dieses Körpers (durch Fällen von Nitromethan mit alkoholischer Nitronlauge) fiel es uns auf, dass die Ausbeute jedesmal grösser war, als die durch die nachstehende Bildungsgleichung angedeutete:

$$CH_3 NO_2 + NaOH = H_2 O + CH_2 \begin{matrix} Na \\ NO_2 \end{matrix}$$

und dies legte die Vermuthung nahe, dass sich hierbei zunächst eine Alkoholverbindung $CH_2 \begin{matrix} Na \\ NO_2 \end{matrix} + C_2 H_6 O$ bilde, die erst bei längerem Liegen über Schwefelsäure (dieser Behandlung war die analysirte Substanz unterworfen worden) in die alkoholfreie Verbindung $CH_2 \begin{matrix} Na \\ NO_2 \end{matrix}$ übergehe.

Diese Vermuthung wurde denn auch durch den Versuch bestätigt. Analysen, die mit nur kurze Zeit über Schwefelsäure getrockneter Substanz angestellt wurden, führten zwar nicht genau, doch annähernd zu der Formel der obigen Alkoholverbindung; eine weitere Bestätigung der Annahme von „Krystallalkohol" in der ursprünglich durch Fällung erhaltenen Substanz liefert die Einwirkung von Chloracetyl auf dieselbe, wobei ein unverkennbarer Geruch nach Essigäther auftritt. Ich muss übrigens bemerken, dass dies der einzige bisher von mir beobachtete Fall einer Alkoholbindung durch die Natriumverbindung eines nitrirten Kohlenwasserstoffes ist, und dass ich weder beim Natrium-Nitroäthan noch den Natriumverbindungen der nachher zu beschreibenden isomeren Nitropopane eine ähnliche Erscheinung beobachtet habe. Betreffs der Natriumverbindung des Nitromethans ist noch nachträglich zu bemerken, dass dieselbe, obwohl in verschlossenen Gefässen vollkommen beständig sich an der Luft rasch zersetzt, und dass auch ihre concentirte wässrige Lösung nach einigen Minuten sich plötzlich von selbst unter Bräunung und starker spontaner Erhitzung zersetzt.

Unter den andern Metallverbindungen des Nitromethans, von

*) Diese Berichte V, S. 517.

denen wir früher bereits (l. c.) die Silber-, Blei-, Kupfer-, Quecksilberoxydul- und oxyd- und Eisenoxydverbindung erwähnten, beansprucht die Quecksilberoxydverbindung, welche man durch Fällung der Natriumverbindung mit Sublimatlösung als gelbes Pulver erhält, wegen ihrer ungeheuer explosiven Eigenschaften ein gewisses Interesse. Leider ist die Entdeckung desselben mit einem traurigen Unfall verknüpft. Mein Assistent, Herr A. Rilliet, hatte eine grössere Menge dargestellt in der Absicht, die Einwirkung organischer Jodüre auf dieselbe zu studiren und die ausgewaschene Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet; als er eine kleine Menge der trocknen Substanz mit einem Glasstabe umrührte, fand eine furchtbare Explosion statt, welche ihm an den Händen und einem Auge erhebliche Verletzungen zufügte, so dass derselbe leider genöthigt ist, seine Thätigkeit im Laboratorium vorläufig einzustellen.

Bevor ich auf die Beschreibung weiterer Versuche über die nitrirten Fettkörper übergehe, will ich noch mit wenigen Worten einiger bis jetzt freilich noch nicht mit Erfolg zu Ende geführter Versuche gedenken, welche in der Absicht unternommen wurden, vom Natriumnitromethan ausgehend, die Synthese kohlenstoffreicherer Verbindungen zu bewirken. In der Hoffnung, das Nitroaceton, $CH_3 - - - CO - - - CH_2 NO_2$ darzustellen, liess ich Choracetyl auf die Natriumverbindung einwirken, welche, um die äusserst heftige Einwirkung zu mässigen, in absolutem Aether suspendirt war. Nach beendigter Reaction wurde Wasser zugefügt und so eine weissflockige Masse erhalten, welche in Wasser, Alkohol, Aether und Eissessig unlöslich ist und bei hoher Temperatur verkohlt, ohne unzersetzt zu schmelzen. Dieselbe verbrennt auf dem Platinblech ohne Rückstand und enthält Stickstoff. Ihre Eigenschaften lassen es nicht wahrscheinlich erscheinen, dass dieser Körper Nitroaceton ist, vielmehr deuten dieselben auf ein Condensationsprodukt desselben hin.

Der Versuch wurde, da das Chloracetyl ähnlich der Salzsäure condensirend wirken kann, mit Essigsäureanhydrid und Natriumnitroäthan wiederholt, wobei die Reaction weniger stürmisch verläuft; das Produkt derselben ist ein in Aether leicht löslicher, allmählig krystallinisch erstarrender und leicht schmelzender Körper, der vermuthlich das Keton $C_2 H_4 NO_2 - - CO - - - CH_3$, d. i. Nitro-Aethylmethylketon sein wird.

Behufs Gewinnung der so vielfach gesuchten Nitro-Essigsäure, liess ich Chlorkohlensäureäther auf Natriumnitromethan einwirken in der Hoffnung, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen werde:

$$CH_2 \begin{matrix} NO_2 \\ Na \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ COOC_2 H_5 \end{matrix} = NaCl + \begin{matrix} CH_2 NO_2 \\ | \\ COOC_2 H_5 \end{matrix}$$

Die Reaction wurde, da sie ziemlich heftig verläuft, bei Gegenwart von absolutem Aether, in einem Falle von absolutem Alkohol vorgenommen. Nach dem Entfernen des gebildeten Kochsalzes durch Wasser und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die neue Verbindung als braunes in Wasser unlösliches Oel, das bei der Probe mit Kalium sich stickstoffhaltig erwies. Versuche, dasselbe zum Krystallisiren zu bringen, sind bisher nicht sonderlich erfolgreich gewesen; die Substanz trocknet beim Stehen über Schwefelsäure zum Firniss ein, in welchem sich bis heut, nach etwa vierwöchentlichem Stehen, nur geringe Krystallansätze gebildet haben. Ich habe mich daher noch nicht entschliessen können, die Substanz zu analysiren, da für ihre Reinheit keine Garantie vorhanden ist; bei einem Versuche, eine Probe durch Destillation zu reinigen, fand bei ca. 120° C. unter massenhafter Entwickelung eines schwarzen Qualmes totale Verkohlung ein.

Dies Verhalten schliesst jedenfalls die Annahme, dass die Substanz wirklich Nitroessigäther sei, nicht aus; weitere Versuche werden über die Berechtigung derselben zu entscheiden haben.

Bromnitroäthan.

Schon in meiner letzten Mittheilung erwähnte ich des durch Einwirkung von Jod auf Natriumnitroäthan erhaltenen Jodnitroäthans. Die ausserordentliche Zersetzbarkeit dieses Körpers, welcher selbst im Dunkeln allmählig, am Lichte fast momentan Jod ausscheidet, veranlasste mich, statt dessen die Untersuchung der entsprechenden Bromverbindung aufzunehmen; diese erhält man mit der grössten Leichtigkeit, wenn man eine wässrige Lösung von Natriumnitroäthan oder bequemer, das mit der äquivalenten Menge wässriger Kalilauge vermischte Nitroäthan tropfenweise mit Brom versetzt. Jeder Tropfen verschwindet unter Zischen, man fügt unter Abkühlung mit Wasser so lange Brom hinzu, bis die Flüssigkeit sich gelb färbt. Hierbei scheidet sich ein sehr schweres Oel ab, das man durch Schütteln mit einigen Tropfen verdünnter Alcalilösung entfärbt, mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet.

Die Ausbeute an Bromproduct beträgt fast das Doppelte des angewandten Nitroäthans. Dasselbe wurde der Destillation unterworfen, und da sich anfangs kein constanter Siedepunkt zeigte, systematisch fractionirt. Durch oftmalige Destillation gelang es endlich, das Product fast völlig in zwei Fractionen zu scheiden, von denen die eine, bei ca. 100—120° siedend, hauptsächlich aus unangegriffenem Nitroäthan besteht, während die andere, weitaus die grösste Menge des Ganzen, zwischen 145 und 155° destillirt; alles zwischen diesen beiden Fractionen übergehend, ist fast verschwindend. Bei einer anderen

Operation, bei welcher die Fractionirung noch weiter fortgesetzt wurde, wurde die Hauptfraction bei 152—157° siedend aufgefangen.

Das so erhaltene Bromprodukt ist ein schweres, farbloses dünnflüssiges, wasserhelles Oel, besitzt einen heftig zu Thränen reizenden, dem des Chlorpikrins ähnlichen Geruch und ist ohne Zersetzung destillirbar.

Die Annahme, dass dasselbe Monobromnitroäthan sei, welches nach folgender Gleichung entstehen könnte:

$$C_2H_4 \begin{matrix} K \\ NO_2 \end{matrix} + Br_2 = KBr + C_2H_4 \begin{matrix} Br \\ NO \end{matrix}$$

wurde durch die Bestimmung des C, H und N-Gehaltes bestätigt, welche mit der Theorie übereinstimmende Zahlen lieferten. Zu meimeinem Erstaunen wurde jedoch der Bromgehalt für diese Formel beträchtlich zu hoch gefunden (um 10 pCt.) und zwar constant in vier untereinander genau übereinstimmenden Analysen. Um über die Natur der Substanz weiteres Licht zu erhalten, wurde die Bestimmung der Dampfdichte nach Hofmann versucht, allein vergeblich, da die Substanz das Quecksilber lebhaft angreift. Eine Bestimmung nach dem Verfahren von Dumas soll demnächst ausgeführt werden.

Der eigentliche Zweck, welcher bei der Darstellung dieses Körpers verfolgt war, war die Ueberführung desselben in Nitro-Aethylalkohol, welche nach folgendem Schema zu erwarten war:

$$C_2H_4 \begin{matrix} Br \\ NO_2 \end{matrix} + KOH = KBr + C_2H_4 \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix}$$

Um diese Gleichung zu realisiren wurde die Bromverbindung mit concentrirter wässriger Kalilauge versetzt, in welcher sie sich beim Schütteln unter starker Erhitzung auflöst. Hierbei färbt sich die wässrige Lösung prachtvoll gelb und erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei.

Die in kaltem Wasser nicht allzu löslichen Krystalle sind ein Kalisalz, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem pikrinsauren Kali besitzt. Dasselbe bildet schöngelbe, atlasglänzende Blättchen, die beim Erhitzen auf dem Platinblech wie Kaliumpicrat verpuffen und so explosiv sind, dass eine dickwandige offene Glasröhre, welche die concentrirte wässrige Lösung derselben enthielt, beim Berühren mit einem glühenden Glasstube unter Explosion zertrümmert wurde. Die nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers, welche ich in Gemeinmeinschaft mit Herrn Chojnacki begonnen habe, wird, wie wir hoffen, denselben als das Kalisalz des Nitroalkohols, $C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} NO_2 \\ OK \end{matrix} \right.$ charakterisiren.

Normales Nitropropan.

Die Reaction zwischen Silbernitrit und Jodüren, welche schon

zur Darstellung des nitrirten Methans, Aethans und Pentans geführt hat*), ist auch auf die beiden Jodpropyle ausgedehnt worden.

Normales Jodpropyl zu trocknem salpetrigsaurem Silber (etwas mehr als die theoretische Menge) gegossen, wirkt auf dasselbe unter lebhafter Erwärmung ein. Wir fanden es zweckmässig, das fein gepulverte Silbernitrit mit seinem gleichem Volumen Sand zu mengen, da hierdurch das Zusammenballen zu grossen Stücken, welches sonst leicht eintritt, erschwert wird. Dieses Mittel wenden wir jetzt bei allen Synthesen von Nitrokörpern mittelst Silbernitrit an.

Zur Vollendung der Reaction wurde noch einige Zeit im Wasserbade am aufgerichteten Kühler erwärmt, das Reactionsproduct im Oelbade abdestillirt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectifirt. Hierbei zeigt sich das schon beim Nitropentan und -Aethan Beobachtete wieder bestätigt, nämlich die gleichzeitige Bildung von Salpetrigsäure-Propyläther neben dem als Hauptprodukt auftretenden Nitrokörper. Das Produkt beginnt bei ca. 50—60° zu sieden, (bei dieser Temperatur geht ein leichtes, genau wie Salpetrigsäure-Aethyläther riechendes Oel über, das unzweifelhaft Salpetrigsäure propyläther ist und das wir nicht näher untersuchten); das Thermometer steigt nun stetig und rasch über 100° und das nunmehr Uebergehende, bei Weitem die grösste Menge des Ganzen, destillirt schon nach ein Paar Rectificationen zwischen wenigen Graden constant. Die so erhaltene Substanz ist normales Nitropopan:

$$CH_3 - - CH_2 - - CH_2 - - NO_2$$

Die Zusammensetzung desselben wurde durch die Verbrennung festgestellt, welche Zahlen liefert, die zu der Formel $C_3 H_7 NO_2$ führen.

Das normale Nitropropan bildet ein farbloses durchsichtiges leicht bewegliches Oel, welches mit Wasser nicht mischbar und nur so wenig schwerer als dieses ist, dass die Tropfen desselben, in Wasser gebracht, erst nach längerem Hinundherschwenken zu Boden sinken. Der Siedepunkt liegt bei 122—127° C., also ca. 12° höher als der des Nitroäthans (111—113), welches seinerseits wiederum um die nämliche Differenz höher siedet, als das Nitromethan.

In seinem Verhalten gleicht es dem Nitroäthan ausserordentlich; sein Geruch ist ätherartig, doch von dem des Nitroäthans deutlich zu unterscheiden. In wässriger Kalilauge löst es sich, wie Nitroäthan, unter Erwärmung; mit alkoholischer Natronlauge versetzt, erstarrt das Nitropropan desgleichen augenblicklich unter Erwärmung zu einer weissen Salzmasse, mit alkoholischer Kalilauge erwärmt es sich, giebt indessen, wie Nitroäthan und -Methan, keinen Niederschlag.

Die Natriumverbindung, mit Alkohol ausgewaschen, und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, bildet ein weisses Pulver, das

*) Vgl. V. Meyer & Stüber, diese Berichte V, S. 203, 399, 514.

beim Erhitzen wie die Aethanverbindung verpufft. Die Zusammensetzung derselben ist, wie durch die Analyse festgestellt wurde und wie vorauszusehen war: $C_3 H_6 \begin{matrix} NO_2 \\ Na \end{matrix}$. Die Natriumverbindung, in Wasser gelöst, giebt, wie die entsprechenden Verbindungen des Aethans und Methans, sehr charakteristische Fällungen mit schwerem Metallsalze: Silbernitrat erzeugt einen weissen, allmählig hellbraun werdenden, Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen, Bleizucker einen weissen Niederschlag; Chlorbarium giebt keine Reaction, Eisenchlorid eine tief blutrothe, Kupfervitriol eine schön grüne Lösung.

Diese Reactionen erlauben, ganz abgesehen von dem verschiedenen Siedepunkt, das Nitropropan scharf sowohl vom Nitromethan als Nitroäthan zu unterscheiden.

Zürich, im December 1872.

---

280. Victor Meyer und C. Chojnacki: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Vierte Mittheilung.

(Eingegangen am 11. December.)

Gelegentlich der ersten Mittheilung über die Gewinnung des Nitroäthans wurde gesagt, dass bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Silbernitrit stets eine nicht unbeträchtliche Menge Jodäthyl und Silbersalz der Umsetzung sich entzögen, so dass eine vollständige Ausnutzung nicht gelingen wollte. Wir haben bei späteren Versuchen gefunden, dass dieser Umstand, welcher übrigens sonderbarer Weise bei keinem andern der von uns untersuchten Jodüre, sondern nur beim Jodäthyl eintritt, unschädlich gemacht werden kann, wenn man folgendermassen verfährt: Nach beendigter Einwirkung destillirt man zunächst im Wasserbade alles unangegriffene Jodäthyl (dem sich natürlich auch etwas Nitroäthan beimengt) ab, und destillirt erst, wenn im Wasserbade nichts mehr übergeht, das gebildete Nitroäthan im Oelbade ab, und fängt dasselbe gesondert auf. Der Rückstand im Kolben, welcher nun eine fest zusammengesinterte Masse von Jodsilber, unangegriffenem Silbernitrit und Sand darstellt, wird nun äusserst fein gepulvert und die im Wasserbade abdestillirte Portion demselben (unter Anwendung eines aufgerichteten Kühlers) allmählig zugegeben. Es findet von Neuem heftige Erwärmung statt, und das nach beendigter Einwirkung im Oelbade Abdestillirte ist nun fast reines Nitroäthan, das höchstens Spuren von Jod enthält, und mit dem zuerst erhaltenen Hauptprodukt vereinigt wird.

Beim Rectificiren der aus $AgNO_2$ und Jodüren erhaltenen Nitrokörper erhält man stets Mittelfractionen, die aus Gemengen des Nitrokörpers mit dem isomeren Salpetrigsäureäther oder auch etwas unzersetztem Jodür bestehen. Aus diesen Mittelfraktionen kann man natürlich, da sie durch das Rectificiren schon sehr klein gemacht sind, den Nitrokörper nicht durch Destillation rein darstellen. Dieselben sind aber keineswegs verloren, sondern man kann das gesuchte Produkt aus ihnen leicht durch Fällung mit alkoholischer Natronlauge gewinnen, wobei die Nebenprodukte in die alkoholische Lösung übergehen, während die Nitroverbindung als in Alkohol schwerlösliche Natriumverbindung ohne Weiteres rein erhalten wird.

Pseudonitropropan.

Nach den Angaben von Linnemann, nach welchen die normalen Radicale der Fettreihe so leicht in isomere übergehen, welche methylreicher sind, schien es nicht unmöglich, dass das in der vorigen Mittheilung beschriebene Nitropropan, das aus normalem Jodpropyl dargestellt war, kein normales sei, sondern dass sich dasselbe im Entstehungszustande (ähnlich den Buthylacetaten nach Linnemann) in das dem Pseudopropylalkohol entsprechende Isomere:

$$CH_3 - - CHNO_2 - - CH_3$$

umgewandelt habe. Der einfachste Weg zur Untersuchung dieser Frage bestand in der Darstellung des Pseudonitropropans aus Pseudopropyljodür und salpetrigsaurem Silber. Der Versuch zeigte, dass hierbei ein durchaus verschiedenes, niedriger siedendes Isomeres erhalten wird. Es ist demnach die vorhin beschriebene Verbindung normales, die jetzt zu beschreibende Pseudonitropropan, und es finden bei der Bildung dieses Körpers durchaus keine Umlagerungen statt.

Die Einwirkung des Pseudopropyljodürs auf salpetrigsaures Silber ist schon einmal untersucht worden. Im Jahre 1869 liess Hr. Silva, mit einer Untersuchung über Pseudopropylverbindungen beschäftigt, beide Körper auf einander einwirken, in der Absicht, den Salpetrigsäureisopropylaether darzustellen und beschreibt denselben als ein leichtes, auf Wasser schwimmendes, salpetrig riechendes Oel vom Siedepunkt 45° C. Nach unseren Erfahrungen über die Natur dieser Reaction konnten wir über den Grund dieser seltsamen Angaben nicht in Zweifel sein; wie beim Aethan, Propan und Pentan bildet sich auch hier eine gewisse Menge des Salpetrigsäureäthers, welcher sehr wohl bei 45° C. sieden mag, der bei der Reaction gebildete Nitrokörper aber, welcher natürlich weit über 100° sieden muss, wurde von Herrn Silva übersehen, da er offenbar nicht vermuthete, dass das im Kolben befindliche Jodsilber nach beendigter Destillation im Wasserbade noch eine organische Substanz enthalte. Es liegt demnach auf der Hand, dass Hr. Silva bereits im Jahre 1869 die ganze

Entdeckung der nitrirten Fettreihe in Händen hatte, ohne es zu bemerken.

Jodisopropyl und salpetrigsaures Silber wirken unter Erwärmung auf einander ein (das Silbersalz wurde auch hier mit Sand gemengt). Zur Beendigung der Reaction wurde noch einige Zeit im Wasserbade am aufwärts gerichteten Kühler erwärmt, und sodann im Wasserbade destillirt; hierbei ging ein leichtes Oel über, welches im Wesentlichen die von Silva angegebenen Eigenschaften besass. Als im Wasserbade nichts mehr überging, wurde die Destillation im Oelbade fortgesetzt, wobei ein von dem ersten Produkt völlig verschiedenes Oel überdestillirte. Das so erhaltene Produkt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, bildet ein völlig farbloses, wasserhelles Liquidum, welches bei 112 bis 117° C. siedet. — Dasselbe besitzt die grösste Aehnlichkeit mit dem normalen Nitropropan, von welchem es sich indessen durch den um 10° niedriger liegenden Siedepunkt unterscheidet, ist wie dieses nur wenig schwerer als Wasser, und ergab bei der Verbrennung die nämlichen wie die beim normalen Nitropropan gefundenen Zahlen. Mit alkoholischer Natronlauge versetzt, erstarrt dasselbe ebenfalls zu einer weissen Masse, welche, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse das für die Formel $C_3 H_6 \begin{matrix} Na \\ NO_2 \end{matrix}$ berechnete Resultat ergab. — Von der isomeren Natriumverbindung des normalen Nitropropans unterscheidet es sich durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol und namentlich im Wasser, welche bewirkt, dass dasselbe an der Luft sehr leicht zerfliesst. Im übrigen gleicht es derselben, indem es beim Erhitzen wie diese verpufft und, in Wasser gelöst, mit den schweren Metallsalzen folgende Reactionen giebt:

$AgNO_3$ giebt einen hellgelben, sich sehr schnell schwärzenden Niederschlag, $Fe_2 Cl_6$ eine bluthrothe, $CuSO_4$ eine grüngefärbte Lösung, Quecksilberchlorid giebt einen weissen krystallinischen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen Niederschlag. Bleizucker und Chlorbarium geben keinen Niederschlag. — Als charakteristischer Unterschied der isomeren Nitropropane ist daher anzuführen, dass die Natriumverbindung des Normalen durch Bleizucker gefällt, die des Pseudo- durch dasselbe Reagens nicht gefällt wird. — Mit alkoholischer Kalilauge giebt das Pseudonitropropan wie die übrigen Nitroverbindungen keinen Niederschlag, erwärmt sich aber damit lebhaft.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit bemerken, dass die schon bei fünf Monojodüren erfolgreich angewandte Reaction auch auf Bijodüre anwendbar ist; wir haben nämlich gefunden, dass das Aetylenjodid $C_2 H_4 J_2$ auf salpetrigsaures Silber lebhaft einwirkt, und ein in Wasser untersinkendes Oel liefert, das sich bei der Probe mit Kalium

stickstoffhaltig erwies. Mit der Untersuchung dieses Körpers sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Auch Jodallyl wirkt auf salpetrigsaures Silber stürmisch ein, und liefert ein sehr unangenehm riechendes Oel, die Ausbeute ist indessen gering, da ein grosser Theil der Substanz total verbrannt wird, und sich daher reichlich metallisches Silber bildet. Wir hoffen durch Verdünnung mit Aether auch diese allzu stürmisch verlaufende Reaction in unsere Gewalt zu bekommen, und der Chemischen Gesellschaft über das vermuthlich entstehende Nitropropylen $C_3 H_5 NO_2$ berichten zu können.

Auch über die Einwirkung des salpetrigsauren Silbers auf Jodbenzyl, welche von Hrn. Dr. H. Brunner und dem Einen von uns untersucht wird, und welche zu interessanten Resultaten führt, soll demnächst berichtet werden.

Unter den bisher dargestellten nitriten Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe sind vier, das Nitro-methanaethan und die beiden

	Quecksilberchlorid	Salpetersaures Quecksilberoxydul	Eisenchlorid	Chlorbarium	Kupfervitriol	Bleizucker	Salpetersaures Silber
Natrium-Nitromethan	Hellgelber Niederschlag (explosiv)	Schwarzflockiger Niederschlag	Dunkelbraunrother Niederschlag	Kein Niederschlag	Blattgrüner Niederschlag	Weisser Niederschlag	Gelbe Fällung fast momentan sich schwärzend
Natrium-Nitroäthan	Weisser krystallinischer Niederschlag	Missfarbig grauer Niederschlag	Blutrothe Lösung	Kein Niederschlag	Tiefgrüne Lösung	Kein Niederschlag	Weisser Nieder schlag bald sich bräunend
Natrium-Nitropropan (Normal)	Weisser krystallinischer Niederschlag	Schwarzflockiger Niederschlag	Blutrothe Lösung	Kein Niederschlag	Tiefgrüne Lösung	Weisser Niederschlag	Weisser Niederschlag allmählig sich bräunend
Natrium-Nitropropan (Pseudo)	Weisser krystallinischer Niederschlag	Schwarzflockiger Niederschlag	Bluthrothe Lösung	Kein Niederschlag	Tiefgrüne Lösung	Kein Niederschlag	Hellgelber Niederschlag schnell sich schwärzend

Nitropropane, welche durch alkoholische Natronlauge gefällt werden, während die fünfte Verbindung, das Nitropentan*) keinerlei Metallverbindungen giebt. Die mit den Natriumverbindungen erhaltenen Niederschläge sind so characteristisch, dass sie als sicherste Merkmale der einzelnen Nitrokörper zu betrachten sind. Wir erlauben uns daher, diese Reactionen übersichtlich zusammen zu stellen (s. Tab. S. 1037).

Zürich, im December 1872.

---

281. Peter Griess: Ueber aromatische Amidosäuren mit Alkoholradicalen.

(Vorläufige Notiz; eingegangen am 12. December.)

Aromatische Amidosäuren, welche Alkoholradicale in der Amidogruppe enthalten, sind bis jetzt kaum bekannt. Ich habe gefunden, dass sich derartige Verbindungen mit Leichtigkeit darstellen lassen, indem man die Jodide der Alkoholradicale mit weingeistigen Lösungen der Kalisalze der aromatischen Amidosäuren zusammenbringt, und die Mischung dann noch 2 Stunden lang am Rückflusskühler kocht.

In dem Nachfolgenden beabsichtige ich einige der so entstehenden neuen Körper etwas näher zu beschreiben, wobei ich es jedoch für nicht nöthig erachte, auch die Einzelheiten ihrer Darstellung anzuführen, besonders auch deshalb nicht, weil sich diese bei Berücksichtigung der Eigenschaften dieser Körper von selbst ergeben.

Einwirkung von Jodäthyl auf Amidobenzoesaures Kali.

In welchem Verhältniss man auch diese beiden Körper in Reaction treten lässt, so wird doch nie nur eine einzige Verbindung gebildet, sondern stets wird ein Gemisch von Aethyl- und Diäthylamidobenzoesäure erhalten. Die Trennung dieser Säuren geschieht, indem man dieselben in die salzsauren Salze überführt, und letztere dann aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, wobei darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass sich die salzsaure Monoaethylamidobenzoesäure beim Erkalten der Lösung fast vollständig abscheidet, während die salzsaure Diäthylamidobenzoesäure in Auflösung verbleibt.

$$\underbrace{C_9 H_{11} NO_2 = C_7 H_5 \left(\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \Big\} N\right) O_2}_{\text{Aethylamidobenzoesäure.}}$$

Sie krystallisirt in weissen, oder in der Regel etwas grau gefärbten, kleinen Säulen oder Prismen, welche schwer in heissem und

*) V. Meyer und Stüber, diese Ber. V, S. 203.

sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind, von Alkohol und Aether aber in fast allen Verhältnissen aufgenommen werden. Alle diese Lösungen zeigen eine saure Reaction, und sind fast ganz geschmacklos. Bei 112° schmilzt die Säure zu einem gelblichen Oele, welches in höherer Temperatur fast ganz ohne Zersetzung flüchtig ist.

In chemischer Beziehung zeigt sich die Aethylamidobenzoesäure ganz übereinstimmend mit ihrer Muttersubstanz, der Amidobenzoesäure, indem sie sowohl mit Basen, als auch mit Mineralsäuren in Verbindung treten kann. Mit Essigsäure dagegen verbindet sie sich nicht, ein Umstand der es ermöglicht, sie aus ihren alkalischen Auflösungen durch letztere Säure abzuscheiden. Ich will hier sofort bemerken, dass auch die andern, nachher zu beschreibenden Aetheramidosäuren, durch dasselbe Verhalten gegen Basen und Säuren ausgezeichnet sind.

$$\underbrace{C_7 H_5 \left(\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N\right) O_2, HCl.}_{\text{Salzsaure-Aethylamidobenzoesäure.}}$$

Dieses Salz krystallisirt in kleinen vier- oder sechsseitigen Blättchen, oder auch, namentlich aus verdünnter Salzsäure, in Nadeln. Es ist in kaltem Wasser ziemlich und in heissem sehr leicht löslich, fast unlöslich dagegen in kalter Salzsäure.

Die salzsaure Aethylamidobenzoesäure verbindet sich auch mit Platinchlorid zu einer Doppelverbindung, welche ich jedoch noch nicht näher untersucht habe.

$$\underbrace{\left[C_7 H_4 \left(\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N\right) O_2\right]_2, Ba + 2H_2 O.}_{\text{Aethylamidobenzoesaures Barium.}}$$

Es krystallisirt in kleinen, weissen undeutlichen, sowohl in kaltem Wasser als auch in Alkohol sehr leicht löslichen Blättchen. Es verdient noch angeführt zu werden, dass die Aethylamidobenzoesäure isomer ist mit dem von Cahours dargestellten Aether der Amidobenzoesäure*), welcher entsteht, wenn man den Nitrobenzoesäure-Aether mit Schwefelammonium reducirt. Die Verschiedenheit in der Constitution beider Körper lässt sich durch folgende Formeln versinnlichen.

$$\underbrace{C_6 H_4 \left(\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N\right)' (CHO_2)}_{\text{Aethylamidobenzoesäure.}} \qquad \underbrace{C_6 H_4 \left(H_2 N\right) \left(C (C_2 H_5) O_2\right)}_{\text{Amidobenzoesäure-Aether.}}$$

Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylamidobenzoesäure.

Versetzt man eine mässig concentrirte wässrige Lösung von salz-

*) Ann. Chem. u. Ph. Bd. 109.

saurer Aethylamidobenzoesäure mit salpetrigsaurem Kali, oder leitet man gasförmige salpetrige Säure in diese Lösung, so wird sofort eine neue Säure als gelblichweisser krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Anwendung von Thierkohle wird dieselbe leicht rein erhalten. Ihre Zusammensetzung wurde der Formel $C_9 H_{10} N_2 O_3$ entsprechend gefunden, wonach sich ihre Bildung durch folgende Gleichung versinnlichen lässt.

$$\underbrace{C_9 H_{11} NO_2}_{\text{Aethylamidobenzoesäure.}} + NHO_2 = \underbrace{C_9 H_{10} N_2 O_3}_{\text{Neue Säure.}} + H_2 O.$$

Ich möchte dieser neuen Säure den Namen Nitrosoäthylamidobenzoesäure beilegen, da sie bezüglich ihrer Constitution dem von Geuther und Kreutzhage entdeckten Nitrosodiäthylin*) vergleichbar ist, welche Annahme in den nachstehenden Formeln ihren Ausdruck findet:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \\ (N O)' \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitrosodiäthylin.}} \qquad \underbrace{C_7 H_5 \left(\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ N O \end{matrix}\right\} N\right) O_2}_{\text{Nitrosoäthylamidobenzoesäure.}}$$

Die Nitrosoäthylamidobenzoesäure ist in kochendem Wasser schwer löslich, und krystallisirt daraus beim Erkalten vollständig wieder aus, in gelblichweissen, langen, schmalen Blättchen. Von Alkohol und Aether wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie zu einem gelben Oele, das sich aber alsbald unter Aufschäumen und Bildung einer ziemlich schwer verbrennlichen Kohle zersetzt. Sie ist fast ganz geschmacklos, und zeigt eine stark saure Reaction. Sie verbindet sich nicht mit Säuren, wohl aber mit Basen. Von den so entstehenden Salzen habe ich bis jetzt nur eins etwas genauer untersucht.

$$\underbrace{(C_9 H_9 N_2 O_3) Ag.}_{\text{Nitrosoäthylamidobenzoesaures Silber.}}$$

Es krystallisirt in weissgelben sechsseitigen, selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslichen Blättchen.

$$\underbrace{C_{11} H_{15} NO_2 + 2 H_2 O = C_7 H_5 \left(\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix}\right\} N\right) O_2 + 2 H_2 O.}_{\text{Diäthylamidobenzoesäure.}}$$

Die Diäthylamidobenzoesäure krystallisirt stets in vollkommen weissen glänzenden Säulen oder Prismen, welche sich, wenigstens bei oberflächlicher Betrachtung, von den entsprechenden Krystallen der

*) Ann. Chem. u. Ph. Bd. 128, S. 151.

Monoäthylamidobenzoesäure kaum unterscheiden lassen. Auch bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse, sowie auch des Geschmacks und der Reaction auf Pflanzenfarben, verhalten sich beide Säuren ausserordentlich ähnlich. Der Schmelzpunkt der Diäthylamidobenzoesäure dagegen liegt beträchtlich niedriger, nämlich bei 90°. In höherer Temperatur ist diese Säure, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, destillirbar. In lufttrockenen Zustande enthält dieselbe 2 Atome Wasser, welches bei 100° leicht ausgetrieben wird.

$$\underbrace{C_7 H_5 \left[\left(\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix}\right) N\right] O_2, HCl}_{\text{Salzsaure-Diäthylamidobenzoesäure.}} + H_2 O.$$

Dieses Salz wird in farblosen, glasglänzenden, in der Regel vierseitigen Tafeln erhalten, die oft eine beträchtliche Grösse erreichen. Schon in kaltem Wasser ist dasselbe sehr leicht löslich, und ebenso leicht wird es von verdünnter Salzsäure aufgenommen.

$$\underbrace{\left[C_7 H_4 \left(\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix}\right\} N\right) O_2\right]_2, Ba + 10 H_2 O.}_{\text{Bariumsalz.}}$$

Es krystallisirt in dünnen weissen Blättchen von unbestimmbarer Form, und ist auch in der Kälte in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sein Krystallwasser verliert es leicht beim Erhitzen auf 130°.

Einwirkung von Jodallyl auf Amidobenzoesaures Kali.

Man hätte erwarten sollen, dass, wenn man diese beiden Körper in dem einfachen Verhältniss ihrer Atomgewichte zusammenbringt, sich wenigstens vorzugsweise, Monoallylamidobenzoesäure bilden würde, nach der Gleichung:

$$C_7 H_4 (H_2 N) O_2, Ka + C_3 H_5 J = C_7 H_4 \left(\left.\begin{matrix} H \\ C_3 H_5 \end{matrix}\right\} N\right) O_2 + Ka J.$$

Es ist dieses aber keineswegs der Fall, wenigstens ist es mir bisher noch nicht gelungen, auf diese Weise auch nur eine Spur Monoallylamidobenzoesäure zu erhalten, sondern stets ging die Substitution sofort weiter, unter Bildung von Diallylamidobenzoesäure, wobei natürlich ein Theil der angewandten Amidobenzoesäure unverändert blieb.

$$\underbrace{C_{13} H_{15} N O_2 = C_7 H_5 \left(\left.\begin{matrix} C_3 H_5 \\ C_3 H_5 \end{matrix}\right\} N\right) O_2}_{\text{Diallylamidobenzoesäure.}}.$$

Die Diallylamidobenzoesäure krystallisirt in weissen zarten Blättchen, mitunter von rhombischer Gestalt; sie ist in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich, wird aber von Alkohol und Aether in beliebig

grosser Menge aufgenommen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 90°. Beim Destilliren scheint sie eine theilweise Zersetzung zu erleiden.

$$\underbrace{C_{18}H_{15}NO_2, HCl + H_2O}_{\text{Salzsaure-Diallylamidobenzoesäure.}}$$

Dieses Salz ist durch eine bedeutende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Es bildet ziemlich grosse weisse Prismen, welche namentlich in verdünnter kalter Salzsäure sehr schwer löslich sind.

Was die Verbindungen der Diallylamidobenzoesäure mit Basen anbelangt, so habe ich deren Untersuchung bis jetzt noch wenig verfolgt; ich kann nur anführen, dass dieselben nur sehr wenig zur Krystallisation geneigt zu sein scheinen. Dagegen aber bildet das salzsaure Salz dieser Säure eine sehr gut krystallisirende Doppelverbindung mit Platinchlorid.

Einwirkung von Jodmethyl auf Amidoanissäure.

Ich hielt es für möglich, wenn auch gerade nicht besonders wahrscheinlich, dass sich bei dieser Reaction nach der folgenden Gleichung Tyrosin bilden würde:

$$\underbrace{C_8H_8NO_3, Ka}_{\text{Amidoanissaures Kalium.}} + \underbrace{CH_3J}_{\text{Jodmethyl.}} = \underbrace{C_9H_{11}NO_3}_{\text{Tyrosin.}} + KaJ.$$

Obwohl nun auch die Umsetzung im Sinne dieser Gleichung verlief, so zeigte sich jedoch die entstehende neue Verbindung keineswegs identisch, sondern nur isomer mit Tyrosin. Ich bezeichne sie mit dem Namen:

$$\underbrace{C_9H_{11}NO_3 = C_8H_7\left(\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\Big\}N\right)O_3}_{\text{Methylamidoanissäure.}}$$

Dieselbe bildet feine weisse Nadeln, welche sehr schwer in heissem und noch viel weniger leicht löslich in kaltem Wasser sind. Von heissem Alkohol wird sie sehr leicht, von kaltem Alkohol und Aether aber nur schwierig aufgenommen. Bei einer Temperatur, die über 260° liegt, schmilzt sie zu einem farblosen Oele, das in höherer Temperatur vollkommen flüchtig zu sein scheint. In ihren übrigen Eigenschaften stimmt sie mit den vorher erwähnten Aetheramidosäuren vollkommen überein.

$$\underbrace{C_9H_{11}NO_3, HCl + H_2O}_{\text{Salzsaure-Methylamidoanissäure.}}$$

Dieses Salz krystallisirt in sehr kleinen schmalen Blättchen. Schon in kaltem Wasser und auch in heisser verdünnter Salzsäure ist es sehr leicht, schwer dagegen in kalter Salzsäure löslich.

Versetzt man eine wässrige ammoniakalische Lösung der Methylamidoanissäure mit salpetersaurem Silber, so erhält man das Silber-

salz dieser Säure als einen weissen, körnig-krystallinischen Niederschlag. Analysirt habe ich dasselbe bis jetzt noch nicht.

Ich habe oben angegeben, dass die Aethylamidobenzoesäure durch salpetrige Säure in Nitrosoäthylamidobenzoesäure übergeführt wird. Auch die Diäthylamidobenzoesäure, Diallylamidobenzoesäure und Methylamidoanissäure liefern bei Einwirkung der salpetrigen Säure neue Verbindungen, mit deren Studium ich jedoch noch beschäftigt bin, und über welche ich erst später Näheres mitzutheilen gedenke.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass auch Bromäthylen auf Amidobenzoesäure unter Bildung einer neuen Säure einwirkt, allein auch über letztere Verbindung muss ich mir genauere Angaben bis zu einer andern Gelegenheit vorbehalten

---

282. A. Arzruni: Ueber die Isomorphie der wasserfreien Sulfate der alkalischen Erden.

(Eingegangen am 14. December.)

Es ist schon lange die Beobachtung gemacht worden, dass die Winkel an den Krystallen des natürlichen Strontiumsulfats (Cölestin) keine constanten Werthe liefern, sondern vielmehr in bestimmten, obwohl nicht weiten Gränzen schwanken. Für gewöhnlich begnügte man sich diese Winkelabweichung durch isomorphe Beimischungen zu erklären, eine Meinung deren Wahrscheinlichkeit auf der Hand lag, die jedoch von keiner Analyse unterstützt worden war. Dabei nahm man an, dass diese isomorphe Beimischung aus Bariumsulfat bestände.

Bei Gelegenheit einer krystallographischen Untersuchung des Cölestins von zwei verschiedenen Fundorten (Rüdersdorf bei Berlin, und Wadi-el-Fih bei Mokkatam, in Aegypten), führte Verfasser Analysen, sowohl dieser, wie auch andrer Cölestine aus, wobei sich erwies, dass in keinem von den sechs analysirten Cölestinen Bariumsulfat vorhanden war, dagegen liessen sich in allen geringe Mengen Calciumsulfat nachweisen.

In folgender Tabelle sind die Resultate der Analysen und die Axenverhältnisse der Krystalle desselben Fundortes in dieselbe horizontale Reihe einander gegenüber gestellt.

Fundort	Axenverhältnisse a : b : c	Zusammensetzung SO_4	Sr	Ca	
Erie-See	0,76964 : 1 : 1,25506	52,770	46,926	0,157 =	99,853
Rüdersdorf	0,77895 : 1 : 1,27530	52,685	46,715	0,239 =	99,639
Sicilien	0,78035 : 1 : 1,28236	52,542	46,842	0,472 =	99,856
Bristol	0,78165 : 1 : 1,28468	52,609	47,206	0,071 =	99,886
Mokkatam	0,78244 : 1 : 1,28415	52,566	47,230	0,269 =	100,065
Pachow	0,78750 : 1 : 1,28300	52,343	47,426	0,247 =	100,016

Aus diesen Analysen ist vor allem ersichtlich, dass der Calciumgehalt ein wechselnder ist, und hiermit ist ein Beweis der Isomorphie der Sulfate des Strontiums und Calciums geliefert. eine Thatsache, die von manchen Mineralogen angezweifelt worden ist. Ferner erwies es sich, dass zwischen dem Calciumgehalt und der Winkel änderung im Cölestin keine einfache Beziehung existirt. Auf diese Thatsache, dass, bei isomorphen Mischungen, zwischen den Mengen der sich vertretenden Bestandtheile und der davon abhängenden Winkeländerung kein einfaches Gesetz existirt, hat zuerst Hr. P. Groth (Pogg. Ann. CXXXIII) aufmerksam gemacht, indem er Krystalle von überchlorsauren und übermangansauren Salzen und deren Mischlinge studirte.

Was die angewandte Methode der Analyse betrifft, stellte es sich heraus, dass von den bis jetzt gebrauchten keine einzige derart ist, dass die Calciumniederschläge vollständig strontiumfrei werden. Die Methode, die die besten Resultate ergab, war folgende: Nach Aufschliessen des Sulfats mit Na_2CO_3, wurde die Lösung der entstandenen Carbonate mit $(NH_4)_2SO_4$ behandelt, wobei $SrSO_4$ allein niederfiel. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit musste dennoch bis zu einer gewissen Concentration eingedampft werden, damit auch das in Lösung gebliebene $SrSO_4$ sich abschied. Hier tritt aber das mangelhafte auch dieser Methode ein: das $SrSO_4$ riss auch Spuren von $CaSO_4$ mit sich nieder, obwohl der in der übrigbehaltenen Flüssigkeit durch $C_2H_2O_4$ erzeugte Niederschlag neben Ca auch noch Spuren von Sr enthielt. Es waren freilich Spuren, die sich eben noch vermittelst des Spectralapparates nachweisen liessen.

Von Vortheil ist es, die Aufschliessung vermittelst $(NH_4)_2CO_3$, bei Zusatz von Wasser, in zugeschmolzenen Röhren, im Wasserbade zu vollführen, wobei jedoch die Vorsichtsmaassregel zu beachten ist, dass die Röhren im Wasserbade horizontal zu liegen kommen, denn bei verticaler Stellung derselben sinkt der Cölestin, als schwerere Substanz, zu Boden, und wird sehr oft nur unvollkommen, an der Berührungsfläche, umgewandelt. Bei Anwendung horizontaler Röhren war die gänzliche Umsetzung nach Verlauf von 12—18 Stunden vollzogen.

283. Rich. Wagner und B. Tollens: Ueber den Cyankohlensäure-Allyläther.

(Eingegangen am 14. December.)

Die von A. Weddige*) auf der Naturforscher-Versammlung in Leipzig mitgetheilte Darstellung des Cyankohlensäure-Aethers, sowie die sich daran schliessende Abhandlung von L. Henry**) veranlassen uns, mit einer hierher gehörigen Arbeit schon jetzt hervorzutreten.

Vor einiger Zeit kündigte der Eine***) von uns an, dass durch Einleiten von Cyangas in Allylalkohol eine Verbindung des letzteren mit 2 Cyan entsteht, welche bei 150 — 151° siedet, und welche eine von den bis dahin bekannten Dicyanüren ganz abweichende Lagerung besitzen muss.

Dies Allylalkoholcyanür haben wir in genügender Menge hergestellt, um seine Zersetzung mit Salzsäure zu studiren. Während verdünnte Salzsäure weniger energisch einwirkt, erwärmt sich das Cyanür lebhaft mit rauchender Salzsäure. Wir haben unter Abkühlung solange tropfenweise letztere Säure zugesetzt, bis keine Einwirkung mehr stattzufinden schien.

Es hatte sich eine beträchtliche Menge eines weissen krystallinischen Körpers abgeschieden, und über demselben war ein ätherisches Liquidum, welches durch Abgiessen von dem mit wässeriger Flüssigkeit getränkten Rückstande getrennt wurde.

Mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, begann das Oel bei 45° zu sieden, und es ging eine, wie der Geruch und die grüne Flamme beim Brennen andeutete, Chlorallylhaltende Flüssigkeit bis 80° über, worauf das Thermometer rasch bis 133° stieg und zwischen 133 und 136° circa die Hälfte des ursprünglichen Produktes als farblose, senfartig riechende Flüssigkeit gewonnen wurde, während sehr wenig Rückstand blieb.

Die Analysen der bei 135° siedenden Flüssigkeit zeigen, dass sie aus Cyankohlensäure-Allyläther besteht, denn die Formel

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ COOC^3H^5 \end{array}$$

verlangt 54.05 pCt. C und 4.50 pCt. H, während 54.97 pCt. C und 4.93 pCt. H gefunden wurden †). Auch die Stickstoffbestimmung ergab sehr nahe diese Zusammensetzung.

Der Siedepunkt 135° stimmt sehr gut zu 115° oder dem von

*) Tageblatt S. 118. Diese Berichte V, S. 806.
**) Diese Berichte V, S. 946.
***) Diese Berichte V, S. 621.
†) Aus dem Aether setzen sich nach einiger Zeit wenig weissliche Flocken ab, es ist möglich, dass diese oder eine schwer zu entfernende Spur Allylalkohol den geringen Ueberschuss an Kohlenstoff der Analyse verursacht haben.

Weddige und Henry gefundenen des Cyankohlensäure-Aethyläthers, denn es ergiebt sich die allgemeine zwischen zwei Gliedern einer homologen Reihe beobachtete Differenz von gegen 20°. Diese muss hier eintreten, da der Cyankohlensäure-Allyläther jedenfalls denselben Siedepunkt*) besitzt wie der Cyankohlensäure-Propyläther, welcher sich von dem Aethylderivat durch Mehrgehalt von CH^2 unterscheidet und folglich 20° höher sieden wird.

Der krystallinische Rückstand, von dem die ölige Flüssigkeit abgegossen war, wurde aufgelöst, von etwas unlöslichem abfiltrirt, und eingedampft, darauf wieder gelöst, von einer wieder abgeschiednen Menge des unlöslichen Körpers abfiltrirt, und das Eindampfen noch einmal wiederholt. Die Lösung gab mit Kali reinen Ammoniakgeruch und mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der 44.01 pCt. Platin enthielt. Folglich hat sich Chlorammonium gebildet. (Berechnet 44.22 pCt. Platin für Platinsalmiak.)

Der oben erhaltene schwerlösliche Rückstand wurde gut ausgewaschen und getrocknet. Er löste sich beim Kochen in Wasser, krystallisirte beim Erkalten in Nädelchen und erwies sich als Oxamid (Gefunden 27.70 pCt. C und 4.62 pCt. H; berechnet 27.27 pCt. C und 4.55 pCt. H.)

Ferner liessen sich in fast allen Flüssigkeiten ziemlich beträchtliche Mengen Blausäure nachweisen, dagegen keine Ameisensäure. Auch waren zuweilen die Salmiaklösungen röthlich gefärbt, und es schieden sich geringe Mengen eines bräunlichen, in Warzen krystallisirenden Körpers ab.

Es hat sich also das Allylalkoholcyanür unter Bildung von Cyankohlensäure-Allyläther, Ammoniak, Oxamid und Allylchlorür zersetzt, und wir glauben, den Vorgang auf folgende Weise erklären zu können. Bei Einwirkung von Salzsäure in der Kälte gehen zwei Reactionen gleichzeitig vor sich: theilweise wird das Cyan vom Allylalkohol abgerissen und bildet, als ob es selbstständig wäre**), bei Einwirkung von Salzsäure Oxamid, während der Allylalkohol in Allylchlorür verwandelt wird.

$$\underset{\text{Allylalkoholdicyanür.}}{C^3H^5(CN)^2OH} + H^2O + HCl = \underset{\text{Allylchlorür.}}{C^3H^5Cl} + \underset{\text{Oxamid.}}{(CONH^2)^2}$$

Von einem anderen Antheile des Dicyanürs dagegen wird nur NH^3 herausgerissen, während die Kohlenstoffgruppe des Cyans mit dem Allyl durch Sauerstoff verbunden wird, und sich so Cyankohlensäure-Allyläther bildet:

*) Tollens, Ann. Chem. Pharm. 158, S. 106.

**) Schmitt und Glutz, diese Berichte I, S. 66., Volhardt Ann. Chem Pharm. 158, S. 118.

$$\underset{\text{Allylalkoholdicyanür.}}{C^3H^5(CN)^3OH} + H^2O + HCl = \underset{\text{Cyankohlensäure-Allyläther.}}{CN.COOC^3H^5} + NH^4Cl$$

Mit heisser Salzsäure geht die Reaction weiter, die Säure zersetzt den Cyankohlensäure-Aether völlig, es bildet sich viel Salmiak, ferner Oxalsäure in bedeutender Menge und, wie es scheint, Allylchlorür. Es vollendet sich also die bei der Einwirkung von kalter Salzsäure eintretende Reaction mit heisser Säure in gleichem Sinne.

$$\underset{\text{Cyankohlensäure-Allyläther.}}{\begin{matrix}CN\\ \vdots\\ COOC^3H^5\end{matrix}} + 2H^2O + 2HCl = \underset{\text{Oxalsäure.}}{\begin{matrix}COOH\\ \vdots\\ COOH\end{matrix}} + \underset{\text{Allylchlorür.}}{C^3H^5Cl} + NH^4Cl$$

Das Cyan, welches mit dem Allylalkohol verbunden war, ist somit als Oxalsäure ausgetreten, und als Mittelglied dieser Umwandlung hat sich die Cyankohlensäure ergeben, welche folglich sowohl aus Cyan, als auch (Weddige) aus Oxalsäure gebildet werden kann.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Cyan.}}{\begin{matrix}CN\\ \vdots\\ CN\end{matrix}} + 2H^2O = \underset{\text{Cyankohlensäure.}}{\begin{matrix}CN\\ \vdots\\ COOH\end{matrix}} + NH^3$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Cyankohlensäure.}}{\begin{matrix}CN\\ \vdots\\ COOH\end{matrix}} + 2H^2O = \underset{\text{Oxalsäure.}}{\begin{matrix}COOH\\ \vdots\\ COOH\end{matrix}} + NH^3$$

Ueber die Art der Anlagerung des Cyans an den Allylalkohol im besprochenen Dicyanür wagen wir uns noch nicht mit voller Bestimmtheit zu äussern; dass der Kohlenstoff des Cyans sich nicht an die Allylgruppe gelagert hat, ist augenscheinlich, es muss folglich der Stickstoff dies Amt übernommen haben. Dies nähert unser Dicyanür den (bis jetzt unbekannten) Dicarbylaminen, von denen es sich dadurch unterscheidet, dass die beiden C Atome unter einander zusammenhängen *).

Universitäts-Laboratorium in Göttingen 15. December 1872.

*) Man könnte auf den Gedanken kommen, die Cyangruppe sei nicht mit dem ungesättigten Allyl, sondern mit dem Hydroxyle des Allylalkohols in Wechselwirkung getreten zu einer Verbindung $C^3H^5 \cdots O \cdots N \equiv C \equiv C \equiv N \cdots H$. Nähere Versuche müssen dies entscheiden.

284. A. P. N. Franchimont: Ueber die Dibenzyldicarbonsäure.

(Eingegangen am 16. December.)

Die Fortschritte der Wissenschaft in den letzten Jahren haben gezeigt, dass viele aromatische Körper auch aufgefasst werden können als Körper anderer Reihen, in welchen ein Theil des Wasserstoffes durch den Benzolrest vertreten ist. So kennt man Säuren wie die Phenylessigsäure, Phenylmilchsäure, Phenylacrylsäure u. s. w., aber bis jetzt waren Säuren, die man als Derivate der Oxalsäurereihe ansehen kann, nicht bekannt.

Veranlasst durch Herrn Prof. Kekulé habe ich mich im Bonner Laboratorium seit einiger Zeit mit der Darstellung einer aromatischen Säure der folgenden Constitution beschäftigt:

$$C_6H_5 \cdots CH \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$$

die man als Phenylmalonsäure betrachten könnte.

Obgleich nun diese Versuche noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt haben, so werde ich sie doch kurz angeben, weil einer derselben mich zur Auffindung eines neuen Körpers geführt hat, welchen ich hier beschreiben will.

Zuerst ging ich vom Bittermandelöl aus; dasselbe wurde mittelst Phosphorsuperchlorid in Chlorobenzol übergeführt, und dieses mit reinem Cyankalium erhitzt; es sollte sich dabei ein Cyanid der Formel $C_6H_5 \cdots CH(CN)_2$ bilden, welches entweder durch alkoholische Kalilauge oder durch Salzsäure, die verlangte Säure liefern müsste. Aber, wie ich auch die Bedingungen geändert habe, es bildete sich immer eine braune dickflüssige Masse, welche zwar den Geruch eines Cyanids besass, jedoch bei der Behandlung mit Kali oder Salzsäure nur Benzoesäure lieferte. Ich suchte deshalb eine andere Methode, und obgleich die Reactionen, welche in der Fettreihe gute Resultate liefern, nicht immer auf die aromatischen Körper anwendbar sind und umgekehrt, so hätte es doch wohl sein können, dass eine Methode analog derjenigen, welche Kolbe und Müller zur Synthese der Malonsäure angewandt haben, mich zum Ziele führte. Ich nahm deshalb bei diesen Versuchen die Phenylessigsäure als Ausgangspunkt. Sie wurde nach der Vorschrift von Radziszewski mit Brom in der Hitze behandelt, und so das Brom in die Seitenkette eingeführt. Die durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in schönen Krystallen erhaltene Phenylbromessigsäure, wurde entweder durch Alkohol und concentrirte Schwefelsäure oder durch Salzsäuregas in den Aether verwandelt, welcher eine farblose schwere Flüssigkeit darstellt, von anfangs angenehmen, später stechenden, und die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch. Dieser Aether wurde nun mit Alkohol

und Cyankalium, im zugeschmolzenen Kolben, im Wasserbade einige Tage erhitzt; es hatte sich Bromkalium gebildet, und die Flüssigkeit war nur sehr wenig gefärbt, sie wurde abfiltrirt und mit Kali gekocht. Anfangs entwickelte sich viel Ammoniak, später weniger, aber selbst nach achtägigem Kochen hörte die Entwickelung nicht auf; ich dampfte nun die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein, löste den Rückstand in Wasser, und übersättigte mit Salzsäure. Es entwich ein Gemenge von Gasen mit starkem Blausäuregeruch, und eine nur schwach gelblich gefärbte Säure wurde gefällt, die aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Nach längerem Auswaschen blieb sie aber immer Kali enthaltend, ich kochte sie deshalb mit Salzsäure, und machte dabei die Beobachtung, dass sie in dieser Flüssigkeit viel löslicher war als in reinem Wasser; siedend filtrirt, setzte sich beim Erhalten nur wenig in pulvriger Form ab, und nach abermaliger Filtration wurde die Flüssigkeit einige Wochen sich selbst überlassen; nach dieser Zeit hatten sich darin einige Gruppen von schönen harten weissen Prismen gebildet. In der Zwischenzeit hatte ich die in der Salzsäure nicht gelöste Säure analysirt, und da sie nicht die gewünschten Zahlen lieferte, betrachtete ich sie als unrein, sättigte sie mit kohlensaurem Ammon, und stellte das Barium- und Silbersalz dar, weisse schwer lösliche Substanzen, die aber aus verdünnten Säuren krystallisirt erhalten werden können. Die Analysen dieser Salze sowohl als die der aus ihnen wieder abgeschiedenen Säure stimmten vollkommen untereinander überein, deuteten aber auf eine ganz andere Säure als die erwartete. Sie führten zu der empirischen Formel $C_8 H_7 O_2$, die jedenfalls verdoppelt werden muss, und es wurde also wahrscheinlich, dass zwei Moleküle Phenylbromessigsäure, indem sie das Brom verlieren, eine freie Affinität bekamen, sich verbunden hatten zu einem Complex der Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdots CH \cdots CO_2H \\ \vdots \\ C_6H_5 \cdots CH \cdots CO_2H \end{array}$$

Dass die Säure eine zweibasische sei, bewiesen schon die Resultate der Analysen des Silber- und Bariumsalzes. Sicherer wurde dies noch durch die Existenz eines sauren Aethers, welchen ich mittelst Salzsäuregas und Alkohol aus ihr erhalten habe. Um die Constitution unanzweifelbar zu machen, habe ich das Kalksalz mit einem Ueberschuss von Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, um so den Kohlenwasserstoff, dessen Dicarbonsäure sie ist, zu erhalten. Das gelb gefärbte Destillat erstarrte sofort krystallinisch; nach wiederholtem Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es mir, dasselbe in zwei Theile zu zerlegen, deren einer den Schmelzpunkt 51°, der andere den Schmelzpunkt 118° C. hatte.

Ich habe mich weiter überzeugt, dass der erste mit dem Binitroanthrachinon (Reaction von Fritzsche) keine Verbindung eingeht, während der zweite damit eine rothe sehr characteristische Verbindung gab. Durch weitere Vergleichung mit den reinen Kohlenwasserstoffen Dibenzyl und Stilben versicherte ich mich, diese beiden unter den Händen zu haben. Das Auftreten des letzteren kann nicht wundern, da, wie man weiss, das Stilben sich beim Erhitzen des Dibenzyls bildet.

Ich will die Säure Dibenzyldicarbonsäure nennen, da sie in engen Zusammenhange steht mit einer Säure, welche vor einiger Zeit von Herrn Prof. Würtz entdeckt worden ist, und von ihm den Namen Dibenzylcarbonsäure erhalten hat*), obgleich man sie auch Diphenyläthylendicarbonsäure und vielleicht noch besser Diphenylbernsteinsäure nennen könnte.

Die Dibenzyldicarbonsäure krystallisirt aus verdünnter Salzsäure mit einem Molekül Wasser, aus Benzol in glänzenden Krystallchen, die bald matt werden. Die erstere zeigt den Schmelzpunkt 182° C., wird dann aber fest und schmilzt zum zweiten Male bis 222° C.; die zweite schmilzt bei 169°—170° C., wird dann auch fest und schmilzt wieder bei 222° C. Vielleicht krystallisirt sie also mit Benzol zusammen. Der saure Aether krystallisirt aus Aether und schmilzt bei 140°.

Ein Versuch, dieselbe Säure aus dem Aether der Phenylbromessigsäure mit Kaliummonosulfür zu erhalten, gab einen schön krystallisirenden, durch Wasser zersetzbaren, Schwefel enthaltenden Körper, so dass wahrscheinlich die Reaction hier analog derjenigen verlaufen ist, nach welcher Meyer die Dicarbothionsäure erhalten, und sich also eine Substanz der folgenden Formel gebildet hat.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & \text{---} CH \text{---} & CO_2H \\ & \vdots S & \\ C_6H_5 & CH \text{---} & CO_2H \end{array}$$

Ich werde hierüber später weitere Mittheilungen machen, und setze indessen meine Versuche zur Darstellung einer Phenylmalonsäure auf anderen Wegen fort.

---

*) Dieser Zusammenhang wird deutlich durch folgende Formeln:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 \text{---} CH \text{---} CO_2H & \qquad & C_6H_5 \text{---} CH \text{---} CO_2H \\ | & & | \\ C_6H_5 \text{---} CH_2 & & C_6H_5 \text{---} CH \text{---} CO_2H \end{array}$$

285. A. Oppenheim: Ein Aether der Brenztraubensäure.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXXIV; vorgetragen vom Verfasser.)

Die Aufmerksamkeit, welche lezthin von mehreren Chemikern der Brenztraubensäure auf's Neue zugewendet wird, veranlasst mich kurz eine Beobachtung mitzutheilen, der ich gehofft hatte vor ihrer Veröffentlichung noch andere anzureihen. Es ist bisher von der Brenztraubensäure, so viel ich weiss, kein Aether beschrieben worden und in der That stellen sich der Darstellung dieser Körperklasse wesentliche Schwierigkeiten entgegen.

Einleiten von Salzsäuregas in absoluten Alkohol und Brenztraubensäure, auch nachheriges Erwärmen unter Druck, führt nicht zum Ziele. Man findet die organische Säure unverändert wieder. Ebensowenig nützt es, statt Salzsäure Schwefelsäure anzuwenden. Auch hierbei tritt kein Aether auf, wohl aber syrupartige Condensation. Des lezteren Grundes wegen lässt sich nicht daran denken, ein Brenztraubensaures Salz mit äthylschwefelsaurem Baryum zu destilliren. Ich ging deshalb auf die Einwirkung des Jodäthyls u. s. w. auf Brenztraubensaures Silber zurück.

Dieses Salz ist nicht völlig unlöslich in Wasser. Man muss, da die Lösung das Eindampfen nicht erträgt, die Säure opfern, indem man das Silber ausfällt. Ich stellte das Salz durch Fällen der kalt bereiteten Natronsalzlösung mit salpetersaurem Silber dar. Auf diesem Wege entsteht eine grauweisse steife Gelatine.

Das Silbersalz aus 300 Gramm Brenztraubensäure hält mehr als 10 Liter Wasser zurück, und bildet so eine Gallerte, in der Glasstäbe aufrecht stehen bleiben. Durch Auspressen und Trocknen im leeren Raum, ward das Salz trocken erhalten. Mit Jodäthyl, verdünnt durch wasserfreien Aether, zeigt es schon in der Kälte eine lebhafte Reaction. In zugeschmolzenen Röhren ward dieselbe bei 100° vollendet, lieferte jedoch neben regenerirter Brenztraubensäure nur syrupförmige Condensationsprodukte.

Günstiger verhält sich das Jodmethyl. Auch bei seiner Einwirkung wird allerdings viel Brenztraubensäure regenerirt. Wenn man dieselbe aber mit Natriumcarbonat abstumpft, schwimmt eine helle Flüssigkeit obenauf, die getrocknet, nach wenigen Fractionirungen zum grössten Theil zwischen 134° und 137° siedet. Dies ist das Brenztraubensaure Methyl:

Seine Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	47.74	47.06
H	6.11	5.88.

Der oben angegebene Siedepunkt des Aethers liegt etwa 30 Grade

unter dem der Säure. Bei 0° ist das specifische Gewichte = 1.154. Diese Zahl ist auffallend hoch, wenn man sie mit den specifischen Gewichten anderer Aether vergleicht. Denn Milchsäureäther, Buttersäureäther u. s. w. sind leichter und selbst Benzoësäureäther ist nur wenig schwerer als Wasser. Ich habe sie durch genau übereinstimmende wiederholte Versuche controlirt. Der Geruch des Aethers ist entschieden acetonartig und mit saurem Natriumsulfit erwärmt er sich sehr stark, ohne dass es gelungen wäre, eine krystallisirte Verbindung damit zu erhalten. Ich möchte deshalb an der Formel CH_3- -CO- -CO_2 CH_3 festhalten, die Hrn. Wichelhaus und Klimenko's Versuche wahrscheinlich gemacht haben. Schwach wasserentziehende Mittel (wie Harnstoff) wirken nicht auf den Aether ein; mit Schwefelsäure und mit Phosphorsäureanhydrid giebt er braune Flocken. Um andere Einwirkungen, besonders die des Ammoniaks, zu studiren, hat es mir noch an Material gefehlt. Das Brenztrauben-Nitril würde mit dem Cyanacetyl gleich zusammengesetzt sein.

---

286. G. A. Barbaglia: Ueber eine polymere Modification des Isobutylaldehyds.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXXV; vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Mit einer speciellen Untersuchung der Produkte beschäftigt, welche sich durch die Einwirkung des Chlors auf den Isobutylaldehyd erzeugen, habe ich eine Umbildung dieses Körpers beobachtet, welche ich mir, da sie eigentlich mit der zu lösenden Aufgabe, nur lose zusammenhängt, der Gesellschaft schon heute mitzutheilen mir erlaube.

Zur Darstellung des Isobutylaldehyds wurde dass von Pfeiffer*) angegebene Verfahren eingeschlagen; d. h. der Isobutylalkohol wurde mittelst einer sehr verdünnten wässrigen Lösung von Chromsäure oxydirt.

Zur Reindarstellung wurde das von 60° bis 80° C. übergegangene Destillat mit Natriumbisulfit behandelt, und der Aldehyd aus der gewonnenen krystallinischen Verbindung durch Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt.

In etwa 60° Gramm des so erhaltenen Aldehyds, der constant bei 61° — 62° siedete, wurde unter starker Abkühlung ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Nach etwa einer Viertelstunde bildete sich ein weisser krystallisirter Körper, welcher von der Flüssigkeit getrennt, aus Alkohol umkrystallisirt wurde. So bildet er feine seideglänzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, noch mehr

*) Diese Berichte 1872, S. 699.

in Aether löslich sind. Der Körper schmilzt bei 59°—60° und erstarrt bei 50°—51°. Er destillirt mit dem Wasserdampfe, und sublimirt leicht ohne Zersetzung.

Bei öfterer Wiederholung der Operationen mit absolut reinem Aldehyd erhielt ich dieselben Resultate.

Prüfung auf Chlor in der mit rauchender Salpetersäure zersetzten Verbindung gab ein negatives Resultat.

Die Elementar-Analyse gab Zahlen, welche der Formel

$$C_4 H_8 O$$

entsprechen würden.

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_4	48	66.66	66.65	66.52
H_8	8	11.11	11.24	11.82
O	16	22,23	—	—
	72	100,00		

Zur Ermittelung des Molekulargewichts wurden zwei Dampfdichtbestimmungen in Terpentinöldampf ausgeführt. Sie ergaben

1) = 105.55
2) = 103.76,

während die trimoleculare Modification des Isobutylaldehyds die Zahl 108 verlangt.

Demnach ist die beschriebene Verbindung der Paraisobutylaldehyd, entsprechend der Formel

$$3 C_4 H_8 O = C_{12} H_{24} O_3.$$

Die Umstände unter welchen sich diese polymere Modification bildet genau anzugeben, ist mir noch nicht möglich, da bei zwei verschiedenen Operationen, zu denen ein dem Siedepunkt nach reiner Aldehyd verwandt wurde, welcher allerdings nicht in die Bisulfitverbindung übergeführt gewesen war, der starre polymere Aldehyd in beiden Fällen sich nicht gebildet hat.

Correspondenzen.

287. H. Schiff, aus Florenz den 14. December 1872.

Das vorletzte Heft der *Gazzetta chimica* bringt die von Hrn. Cannizzaro in der chemischen Gesellschaft zu London gehaltene *Faraday-lecture* über die Ausdehnung und die Form des chemischen Unterrichts. Cannizzaro bespricht darin die Methode, welche mit geringen Abänderungen jetzt wohl von den meisten Chemikern be-

folgt wird. — Paternò und Pisati bestätigen die Beobachtung von Wurtz und Vogt über die Umwandlung des Tetrachloräthers in Trichloracetal $CCl^3 CH (O. C^2 H^5)^2$ und gaben folgende Bestimmungen:

	Tetrachloräther.	Trichloracetal.
Siedepunkt bei 758°,7	189°,7	204°,8
Spec. Gew. bei 0°	1°,4379	1°,2813
„ „ bei 15°,2	1°,4182	1°,2655
„ „ bei 99°,9	1°,3055	1°,1617

Sie haben ferner das schon früher von Paterno durch Einwirkung von Chlor und Weingeist dargestellte feste Trichloracetal wiederholt untersucht, und die früheren Befunde bestätigt; dieselben erlauben bis jetzt keine bestimmtere Ansicht über die Constitution der Verbindung. Natriumalkoholat oder concentrirtes weingeistiges Kali wandeln den Tetrachloräther in ähnlicher Weise um, wie Alkohol allein, aber die Reaktion ist weniger glatt. 10 pCt. weingeistige Kalilösung bildet dagegen einen anderen Körper, welchem wahrscheinlich die Formel $CCl^3 = CCl - O. C^2 H^5$ zukommt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch siedet bei 154°,8 (755^{mm}) und hat ein spec. Gew. von 1,3725 bei 0° und 1,2354 bei 99°,9. Diese Verbindung vereinigt sich direkt mit Brom, und der bromirte Körper wird von weingeistigem Kali heftig angegriffen. Verfasser setzen ihre Versuche über diese Körper fort. — Mittheilungen von G. Bizio (Venedig) über den Einfluss einzelner Harnbestandtheile und besonders des Harnstoffs auf die Nachweisung vom Brom und Jod sind im Wesentlichen bereits in die Zeitschrift für analyt. Chem. V, S. 51 übergegangen.

Das letzte Heft der *Gazzetta chimica* enthält eine Notiz von G. Roster (Florenz) über eine neue organische Säure aus Harnsteinen. Diese Notiz wird im nächsten Heft der Annalen mitgetheilt werden.

Gegen die Wöhler'sche Methode der Kalibereitung aus Salpeter und Kupfer sind bereits früher einzelne Bedenken geäussert worden, welche s. Z. durch Geuther zurückgewiesen wurden. E. Pollacci (Pavia) tritt damit in der *Gazz. chim.* auf's Neue hervor, namentlich bezüglich eines geringen Kupfergehalts. Pollacci empfiehlt dagegen die Zersetzung des Salpeters durch Eisenfeile. Es ist auffallend, dass Pollacci die Bildung von eisensaurem Kali und die geringe Löslichkeit des Eisenoxyds in Kalilauge auch nicht im Geringsten erwähnt. — A. Cossa veröffentlicht analytische Angaben über die Zusammensetzung der Samen des Zuckerrohrs und über Blätter und Früchte des Citronenbaums, L. Gabba bespricht die Methoden zur Erkennung einzelner Farbstoffe auf Geweben, und F. Sestini giebt Bestimmungen von Zucker und Säure der Trauben, mit Beziehung auf das Reifen derselben.

Bei Dampfdichtebestimmungen, nach dem Hofmann'schen Ver-

fahren, lasse ich jedes Mal, vor Einführung der Substanz, die Höhe der Quecksilbersäule mit dem wirklichen Barometerstand vergleichen. Es zeigen sich hier Differenzen, welche nur Bruchtheile eines Millimeters betragen. Durch diesen Umstand veranlasst, hat G. Uzielli *(Nuovo Cimento (II) VIII. p. 98.)* solche *ad hoc* zu fabricirende Barometer für Reisende zu Höhemessungen empfohlen, und er hat sie noch in so fern wesentlich verbessert, als er oberhalb 800^{mm} die Röhre einschnürt, und so eine durch ein Glasventil verschliessbare Kammer bildet. Sammelt man die zurückgebliebene Luft durch Neigen des Rohres in der oberen Kammer an, und richtet dann das Rohr rasch auf, so bleibt die Luft durch Ventil und Quecksilber abgeschlossen in der Kammer, und man hat unterhalb der Einschnürung ein luftleeres Barometer. Die Resultate sind in der That sehr befriedigend, und der Apparat selbst leicht transportabel und wenig zerbrechlich.

Als weiteren Beitrag zur chem. Geologie des Aetna, hat O. Silvestri (Catania) die Analysen von zwei alkalischen Schwefelwässern von St. Veneza bei Acireale mitgetheilt.

Wenn ich hier auf eine bereits 1869 *(Giorn. di scienze nat. di Palermo V. p. 251)* erschienene Arbeit von Körner über Orthonitrophenolsulfosäure und ihre Salze aufmerksam mache, so geschieht dies nur desshalb, weil Post (diese Berichte 1872. p. 852) jene Säure als neue beschrieben hat. — Guareschi hat gefunden, dass alkalische Phenate warm mit mit Chloroform befeuchtet, sogleich Rosolsäure entstehen lassen. Minimale Mengen von Phenol können durch diese sehr empfindliche Reaktion erkannt werden.

Ihr Correspondent hat die Zusammentzung der Pyrogallolsulfosäure durch ein in grossen Rhombenoktädern krystallisirtes Kaliumsalz $C^6H^3\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\SO^3K\end{matrix}\right. + 2H^2O$, sowie durch ein in Krystallkörnern zu erhaltendes Silbersalz $C^6H^3\left\{\begin{matrix}(OAg)^3\\SO^3Ag.\end{matrix}\right.$, auf's Neue bestätigt. Derivate, welche der Ellagsäure oder Rufigallussäure entsprechen, konnten nicht erhalten werden. Auch die Kalischmelze hat noch kein entschiedenes Resultat geliefert. — Phloroglucin welches mit grosser Wahrscheinlichkeit ein Trioxybenzol 1 2 5 ist, wenn man für Pyrogallol die Stellung 1 3 5 annimmt, bildet mit Disulfurylsäure ebenfalls eine krystallinische Sulfosäure, deren Kaliumsalz leicht krystallisirt. Die Phloroglucinsulfosäure giebt bei Behandlung mit $POCl^3$ ein amorphes Anhydrid, welches, wie das entsprechende Pyrogallolderivat, alle Eigenschaften der Gerbsäuren besitzt. Es entstehen hierbei aber noch Nebenprodukte, welche zum Theil Derivate des Phloroglucids $C^{12}H^{10}O^5$ zu sein scheinen.

Ausführlichere Mittheilungen über das künstliche Coniin sind bereits an die Redaktion der Annalen abgegangen. Zur weiteren

Ergründung der Formel des natürlichen Coniins studire ich soeben die Produkte der Einwirkung des Bromäthylins und der Aldehyde. Mit Acetaldehyd entsteht eine feste chromgelbe schwachbasische Verbindung. Butyraldehyd liefert ein flüssiges Derivat. Das bromwasserstoffsaure Aethylenderivat $C^2 H^4 \left\{ \begin{matrix} N. C^8 H^{14} \\ N. C^8 H^{14} \end{matrix} \right., H^2 Br^2$ entsteht bei gewöhnlicher Temperatur und bildet farblose, leicht lösliche Krystalle. Mit der daraus abgeschiedenen flüssigen Base bin ich soeben beschäftigt.

---

288. A. Henninger, aus Paris den 9. December 1872.

Die jährliche feierliche Sitzung der Academie fand am 25. Nov. statt; von den vertheilten Preisen ward der Preis Jecker für 1870 den HH. Ph. de Clermont, Gal und E. Grimaux und derselbe Preis für 1871 Hrn. Schützenberger zu Theil.

Academie, Sitzung vom 2. December.

Die HHrn. Ia. Pierre und E. Puchot fassen die von ihnen bestimmten Siedepunkte der Derivate der Gährungsalkohole (Aethyl, Propyl, Butyl- und Amyl-alkohol) zusammen und suchen daraus die Unbrauchbarkeit des Kopp'schen Siedepunktgesetztes homologer Verbindungen darzuthun. Sie scheinen jedoch dabei ganz unberücksichtigt zu lassen, dass der Gährungsbutyl- und Amylalkohol keine normalen Alkohole, folglich nicht directe homologe des Aethylalkohols sind.

Hr. Schützenberger hat beim Zusammenbringen von absolutem Aether mit Brom in einer Kältemischung eine rothe krystallisirte, bei 22° schmelzende Substanz erhalten, welcher die Formel

$$[(C_2 H_5)_2 O]_2 Br_6$$

zukommt.

Dieselbe entsteht folglich durch directe Verbindung von Aether mit Brom.

An feuchter Luft zerfliesst dieser Körper; bei gewöhnlichem Drucke giebt er kein Brom ab; sein Geruch ist stehend, jedoch in bedeutend geringerem Grade, als der des Broms. Beim Aufbewahren erleidet er nach und nach eine freiwillige Zersetzung und verflüssigt sich; Wasser zerlegt ihn augenblicklich in seine beiden Bestandtheile.

Erhitzt man die Verbindung in zugeschmolzener Röhre auf 100°, so scheidet sich der Röhreninhalt in zwei Schichten: Die obere besteht aus einer Lösung von Bromwasserstoff, während die untere Bromäthyl, Bromal $C_2 H Br_3 O$ und eine bei 175° siedende, in Wasser unlösliche Substanz enthält, der die Formel $C_4 H_5 Br_3 O_2$ zukommt.

Hr. Mialhe bereitet von kaustischem Alkali freie Toilettenseife, die jedoch den grössten Theil des Glycerins enthält, indem er die in der Kälte bei Ueberschuss von Alkali erhaltene Seife in Späne verwandelt, und dieselben der Einwirkung von Kohlensäure aussetzt. Das Alkali wird dadurch zu Bicarbonat, die Seife behält trotzdem ihre Weichheit, da sie reich an Glycerin ist.

Die HH. Rabuteau und Papillon, Picot, Béchamp und Ertor legen der Akademie Abhandlungen über verschiedene Gährungserscheinungen vor.

Hr. P. Champion hat aus einem chinésischen Schwamm, dem Fouh-ling der Chinesen *(Pachyma pinctorum)*, eine Substanz isolirt, welche sich durch gewisse Eigenschaften der Gelose nähert; er nennt dieselbe Pachymose. Sie ist in Wasser unlöslich, quillt jedoch stark auf; Kalilauge löst dieselbe und Säuren schlagen sie wieder nieder. Sie enthält C = 32,25; H = 6,25; O = 61,50. Hr. Champion leitet daraus die Formel $C_{10} H_{24} O_{14}$ ab.

Hr. F. Pisani hat ein neues vanadhaltiges Mangansilico-aluminat analysirt, welches in Salm-Château bei Ottrez (Belgien) gefunden worden. Dasselbe bildet kleine tafelartige in Quarz eingesprengte Krystalle. Hr. Pisani giebt demselben den Namen Dewalquit.

Dasselbe Mineral ist von Hrn. Dr. Lasaulx unter dem Namen Mangandisthen beschrieben worden.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 6. December.

Hr. E. Grimaux theilt der Gesellschaft einige theoretische Speculationen über die Constitution der Hydrate der organischen einbasischen Säuren mit.

Er betrachtet die Hydrate dieser Säuren als Glycerine und legt ihnen den Namen Carberine bei.

$$CH\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \qquad CH_3 - - C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

Formylcarberin. Acetylcarberin.

Diese Ansicht ist nicht ganz neu, denn im Jahre 1870 (Diese Berichte p. 973) hat Hr. Wislicenus den Hydraten dieselbe Constitution beigelegt. Die letztere Abhandlung enthält jedoch nur Andeutungen und war überdies Hrn. Grimaux völlig unbekannt geblieben; andererseits wäre diese Anschauungsweise ja nur ein gefälliges Formenspiel, wollte man dabei stehen bleiben.

Der Verfasser zieht nun daraus wichtige Schlüsse, welche zwei bisher unerklärte Thatsachen beseitigen, nämlich die anormalen Dampfdichten der Fettsäuren und die Existenz des sauren essigsauren Kaliums von Melsens, der Acetobuttersäure, der Acetopropionsäure.

Von obiger Ansicht ausgehend, betrachtet er die Essigsäure, da sie bei niedrer Temperatur die Dichte 4,14 besitzt, als Diessigsäure

$$CH_3 \cdots CH \begin{cases} C_2H_3O_2 \\ OH \\ OH \end{cases}$$

oder richtiger

$$CH_3 \cdots C \left\{ \begin{matrix} \cdots O \cdots \\ \cdots O \cdots \\ OH \quad HO \end{matrix} \right\} C \cdots CH_3$$

Das saure essigsaure Kalium ist einfach

$$CH_3 \cdots CH \begin{cases} C_2H_3O_2 \\ OK \\ OH \end{cases};$$

die Acetobuttersäure

$$CH_3 \cdots CH \begin{cases} C_4H_7O_2 \\ OH \\ OH \end{cases}$$

etc. — Er giebt folgende Zusammenstellung:

$(C_3H_5)'''(OH_3)$ Glycerin.	$(C_3H_5)''' \begin{cases} O \\ OH \end{cases}$ Glycid (unbekannt).	$\begin{matrix} (C_3H_5)''' \\ (C_3H_5)''' \end{matrix} \begin{cases} O_2 \\ OH \\ OH \end{cases}$ Pyroglycid.	$\begin{matrix} (C_3H_5)''' \\ (C_3H_5)''' \end{matrix} \Big\} O_3$ Glycerylin.
$(PO)'''(OH)_3$ Phosphorsäure.	$(PO)''' \begin{cases} O \\ OH \end{cases}$ Metaphosphorsäure.	$\begin{matrix} (PO)''' \\ (PO)''' \end{matrix} \begin{cases} O_2 \\ ONa \\ ONa \end{cases}$ Metaphosphorsaures Natrium von Madrell.	$\begin{matrix} (PO)''' \\ (PO)''' \end{matrix} \Big\} O_3$ Phosphorsäureanhydrid.
$(CH)'''(OH_3)$ Formylcarberin.	$(CH)''' \begin{cases} O \\ OH \end{cases}$ Ameisensäure bei 260°.	$\begin{matrix} (CH)''' \\ (CH)''' \end{matrix} \begin{cases} O_2 \\ OH \\ OH \end{cases}$ Diameisensäure.	unbekannt.
$(C_2H_3)'''(OH)_3$ Acetylcarberin.	$(C_2H_3)''' \begin{cases} O \\ OH \end{cases}$ Essigsäure bei 280°.	$\begin{matrix} (C_2H_3)''' \\ (C_2H_3)''' \end{matrix} \begin{cases} O_2 \\ OH \\ OH \end{cases}$ Diessigsäure.	$\begin{matrix} (C_2H_3)''' \\ (C_2H_3)''' \end{matrix} \Big\} O_3$ Essigsäureanhydrid.

Hr. Friedel macht im Namen des Hrn. Bertrand eine Mittheilung über das natürliche Bleisulfocarbonat aus Sardinien; dasselbe ist nach seiner Dichte, Härte, seinen optischen Eigenschaften und und nach seiner Zusammensetzung mit dem Leadhillite aus Schottland identisch. Die Analyse führte zu der Formel $3\,(PbCO_3) + PbSO_4$. Der vor Kurzem beschriebene Maxit ist wahrscheinlich veränderter Leadhillite.

Hr. Personne beschreibt einen einfachen Apparat zur Bestimmung des Harnstoffs nach dem Verfahren von Lecomte; er ersetzt

das unterchlorigsaure Natrium durch unterbromigsaures Salz, welches sehr leicht und in concentrirter Lösung erhalten werden kann.

Hr. Vincent hat bei der Destillation gewisser Holzarten die Bildung von Methylamin beobachtet; und Hr. Lorin hat dieselbe Basis in rohem Holzgeist aufgefunden.

Ihr Correspondent hat den Erythrit durch Ameisensäure reducirt und dabei ein ungesättigtes Glycol $C_4 H_6 \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$ erhalten, welches eine dickliche bei 199 — 200° siedende Flüssigkeit von schwachem Geruche darstellt. Das neue Glycol löst sich in Wasser und fixirt direct Brom. Sein Diacetat siedet bei 202—203°; das Monoformin gegen 190°. Er behält sich das Studium des Glycols, sowie seiner Derivate vor.

Ferner macht er einige Angaben über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Wasserstoff im status nascendi auf Erythritdichlorhydrin. Er wird darauf später ausführlich zurückkommen.

Bei eingehenderem Studium der Reduction des Glycerins und Erythrits durch Ameisensäure bei 220—240° hat Ihr Correspondent beobachtet, dass die Reaction nicht in zugeschmolzenem Rohre stattfindet, sondern die Ameisensäure dabei einfach zu Kohlenoxyd und Wasser zerfällt. Diese im Anfang sonderbar erscheinende Reaction erklärt sich leicht, wenn man in Betracht zieht, dass, wie Hr. Tollens und Ihr Correspondent vor einigen Jahren nachgewiesen haben, sich zuerst das Monoformin des Glycerins bildet, welches bei höherer Temperatur zu Allylalkohol, Wasser und Kohlensäure zerfällt. Erhitzt man nun Ameisensäure und Glycerin in zugeschmolzenem Rohre, so bildet sich wohl bei 100° Monoformin, dieser Aether wird jedoch bei höherer Temperatur wieder verseift, da das gebildete Wasser nicht hat entweichen können, und bei 220—240° existirt in dem Rohre nur Ameisensäure und Glycerin, welche nicht auf einander einwirken. Die erstere erleidet einfach die Zersetzung zu Kohlenoxyd und Wasser, und man erhält in der That keinen Allylalkohol.

Diese Thatsachen bestätigen daher unsere früher ausgesprochene Ansicht.

Hr. Schützenberger hat beim Erhitzen von Toluol mit Jod auf 260° condensirte Kohlenwasserstoffe erhalten, welche zum Theile über 360° sieden. Eine grosse Portion derselben geht zwischen 268 und 270° über, und scheint vorzugsweise aus Phenylbenzylmethan $CH_2 \left\{\begin{matrix} C_6 H_5 \\ CH_2 \cdots C_6 H_5 \end{matrix}\right.$ zu bestehen.

Hr. Schützenberger legt sodann der Gesellschaft mit Indigo bedruckte Zeugstücke, sowie gefärbte Wolle, welche nach einem neuen Verfahren erhalten worden, vor. Dasselbe ist von den HHrn.

Schützenberger und de Lalande patentirt worden, und besteht darin, den Indigo mittelst hydroschwefligsaurem Natrium $SO\left\{\begin{matrix}H\\ONa\end{matrix}\right.$ zu reduciren, den erhaltenen weissen Indigo mit einem Ueberschusse des Salzes und einem geeigneten Steifmittel, zu versetzen, die Zeugstücke einfach damit zu bedrucken und sie dann der Luft auszusetzen. Der Ueberschuss an hydroschwefligsaurem Natrium beugt einer zu raschen Oxydation des weissen Indigo's vor.

Hr. Henrivaux, Chemiker *des Manufactures de St. Gobain* (Aisne) findet auffallend, dass Hr. Wiener (Dingler's polyt. Journ. t. CCIV p. 390) bei der Analyse von krystallisirtem Glase weniger Kieselsäure als im amorphen Glase gefunden. Er ersucht Hrn. Wieser um Uebersendung eines Stücks des fraglichen Glases.

Hr. Willm signalisirt einen Druckfehler des Jahresberichts für 1865 p. 354, wonach das Thalliumacetat die Zusammensetzung eines basischen Salzes besitzt, während Hr. Willm die Formel des neutralen Salzes $Tl\,(C_2H_3O_2)_3$ gegeben hatte. Derselbe Fehler findet sich in der Abhandlung von Hrn. Rammelsberg über Thalliumverbindungen. (Ann. Pogg. t. CXLVI p. 602.)

---

289. R. Gerstl, aus London den 14. December.

In der letzten Sitzung der Chemischen Gesellschaft sind die folgenden Mittheilungen eingegangen:

„Ueber Hypophosphite" von Prof. Rammelsberg. Die Abhandlung giebt eine ausführliche Beschreibung der Krystallform verschiedener Hypophosphite, ihres Gehaltes an Krystallwasser und der Art wie selbe durch Hitze zerlegt werden. Da diese Untersuchung sehr wahrscheinlich vollständig in diesen Blättern erscheinen wird, so begnüge ich mich aus derselben bloss hervorzuheben, dass die genannten Salze durch Hitze unter Entwicklung eines Gemisches von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff — das zuweilen selbst entzündlich ist, zuweilen aber auch nicht — und mit Zurücklassung eines Rückstandes — der meist aus Pyrophosphat und Metaphosphat des Metalles besteht, zuweilen wohl auch aus Phosphid — zersetzt werden.

Eine zweite Mittheilung von demselben Verfasser, „Ueber die reducirende Wirkung der phosphorigen und unterphosphorigen Säuren und der Salze derselben," giebt an, dass mittelst der genannten Körper aus Silber- und Kupfersalzen die Metalle freigemacht werden unter gleichzeitiger Entbindung von Wasserstoff.

In Bezug auf die erstere Mittheilung bemerkt Prof. Frankland, dass es wünschenswerth wäre die Bedingungen kennen zu lernen, unter

denen selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff, und unter welchen nichtselbstentzündlicher entstände. Hr. Harcourt meinte, die Veränderlichkeit käme wahrscheinlich daher, dass die Substanzen nicht gleichzeitig in ihrer ganzen Masse gleichförmig erhitzt würden. Könnte man einem Krystalle in allen seinen Theilen vom Beginn des Erhitzens an, ein und dieselbe Temperatur beibringen, so würden wohl unzweifelhaft stets dieselben Zersetzungsprodukte auftreten. Professor Williamson äusserte sich in gleichem Sinne und fügte hinzu, dass ein Theil der Substanz in Zersetzungsprodukten eines andern Theiles erhitzt würde. Eine weitere Schwierigkeit bei solchen Versuchen, wie Prof. Rammelsberg angestellt hat, bestände in dem ungleichartigen Verhalten der einzelnen Moleküle, wie dies z. B. beim Erhitzen von Chloraten sich zeigt, wo zwar die meisten Moleküle Sauerstoff abgeben, einige immerhin aber solchen aufnehmen und Perchlorate bilden. Dynamischer Theorie zufolge sollten alle Moleküle eines Körpers gleichzeitig vibriren, allein zahlreiche Thatsachen sprechen dem entgegen.

„Neue Analysen von einigen mineralischen Arsen- und Phosphorsäureverbindungen" von Prof. Church.

Apatit. Der Untersucher fand in reinen Krystallen dieses Minerales, von Murcia in Spanien, nahezu 1 pCt. mehr Tricaliumphosphat und ungefähr 2 pCt. weniger Fluorcalium, (Substitution durch Chlorcalium in Betracht genommen,) als für die Formel $Ca_5\,3PO_4F$ erfordert wird. Das spec. Gew. dieses Apatits ist 3.25.

Arsenosiderit (Arsenikalkies). Mehrere Analysen eines von Romanêch bei Maçon stammenden, besonders reinen Specimens führten zur Formel

$$\left.\begin{matrix}5CaO\\Fe_2O_3\\H_2O\end{matrix}\right\}3As_2O_5 + [3Fe_2O_3, 2H_2O].$$

Die Richtigkeit dieser Ausdrucksweise wird durch die unabhängige Existenz eines in obiger Art zusammengesetzten Eisenoxydhydrates, des Xantosiderits, das in seinem Habitus grosse Aehnlichkeit mit dem Arsenosiderit zeigt, bestätigt.

Childrenit. Zahlreiche Analysen eines, aus der Nähe von Tavistock in der Grafschaft Devon herrührenden, Musters dieses seltenen und schönen Phosphates veranlassen den Untersucher selbem die Formel

$$\left.\begin{matrix}5FeO\\2MnO\\2H_2O\end{matrix}\right\}3P_2O_5 + 2[Al_2O_3, 3H_2O]$$

beizulegen.

Ehlit. Drei aus Cornwall kommende Stücke dieses Minerales gaben bei der Analyse Zahlen, aus denen die Formel $3CuO, P_2O_5$

$+ 2[CuO, H_2O] + aq$ abgeleitet wurde. Herr Church weist dem Ehlit unter den Kupferphosphaten jene Stellung an, welche Cornwallit unter den Kupferarsenaten einnimmt.

Tirolit. Dem Verfasser zufolge soll dieses Mineral, gleich dem Chalcophyllit, womit es grosse Aehnlichkeit besitzt, sehr hygroscopisch sein. Der kohlensaure Kalk, den es enthält, ist ein wesentlicher und integraler Theil desselben. Sieht man von dem hygroscopischen Wasser (7 pCt.) ab, so lässt sich die Zusammensetzung des Tirolits so formuliren:

$$\left.\begin{matrix}3\,CuO\\CaO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}P_2O_5\\C\,O_2\end{matrix} + 2[CuO, H_2O] + 2aq.$$

Wavellit (Thonerdephosphat). Die Untersuchung von einigen reinen Mustern, aus der Easton-Grube in der irländischen Grafschaft Cork, deutete auf eine durch $2[Al_2O_3, P_2O_5] + Al_2O_3, 3H_2O + 8aq$ ausdrückbare Zusammensetzung, wenn entsprechender Abzug für Fluor gemacht, und das hygroscopische Wasser vernachlässigt wird.

„Ueber die specifische Wärme des in Palladium eingeschlossenen Wasserstoffs" von Wright und Roberts. Die diesbezüglichen, in meinem jüngsten Brief erwähnten, Untersuchungen wurden fortgesetzt, und die Ergebnisse veranlassen die Verfasser die folgenden Schlüsse zu ziehen: Die Verbindung des Gases mit dem Metalle ist weder eine Legirung, noch auch ein Gemenge von Palladiumhydrür mit überschüssigem Metalle, sondern jede einzelne Ladung mit Wasserstoff scheint eine neue Verbindung zu bilden, welche Verbindung nicht durch niedrige Multiplen der combinirenden Elemente ausgedrückt werden kann.

In der *Royal Society* hatten wir „Ueber Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Moleküle" von Prof. Hofmann, „Ueber Safranin" von Hofmann und Geyger, und „Ueber neue Bildungsweisen der Amide und Nitrile" von E. A. Letts, welche drei Mittheilungen schon vor geraumer Zeit in diesen Blättern zur Veröffentlichung gekommen sind.

Dr. Stenhouse giebt in den *Chem. News* eine vorläufige Notiz über Monojod-Orcin, $C_7H_7JO_2$, und Monojod-Resorcin, $C_6H_5JO_2$. Die erstere Verbindung wird erhalten durch Schütteln einer ätherischen Lösung von Orcin und Jod mit Quecksilberoxyd. Der Aether wird vom gewonnenen Produkte abdestillirt, und dieses mit heissem Benzol ausgezogen. Zwei-, dreimaliges Umkrystallisiren aus Benzol, nachher aus einer dünnen Lösung von Jodkali (um die Ausscheidung des im Benzol gelösten Quecksilberoxydes zu verhindern) und schliesslich aus Wasser, liefert die Substanz in reinem Zustande. Monojodorcin, so bereitet, ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 83°, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, und löst sich in Aether und kochendem Alko-

hol, weniger in Benzol und Petroleum. Behandelt man das Monojodid in ätherischer Lösung wieder mit Jod und einem Metalloxyde, so scheinen höhere Jodirungsstufen zu entstehen.

Das Monojod Resorcin wird in ähnlicher Weise, wie die analoge Orcin-Verbindung, erhalten, der es im Allgemeinen ziemlich gleich kommt.

---

290. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

457. O. C. Setchell, London. „Zündmaterial."

Datirt 13. Februar 1872.

Sägemehl, Hobelspäne und derlei Holzabfälle werden in geschlossenen Gefässen längere Zeit mit Dampf erhitzt*), dann mit etwas Harz oder Abfällen aus Paraffinfabriken vermengt und in Ziegel- oder sonst geeignete Formen gepresst. Von harzreichen Hölzern, wie Fichten u. s. w., stammendem Materiale braucht natürlich nichts beigemengt zu werden. Die getrockneten Blöcke oder Stäbe sind leicht entzündbar.

459. J. Young, Glasgow. „Reinigung von Kohlenwasserstoffen."

Datirt 14. Februar 1872.

Natürlich vorkommende Kohlenwasserstoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur fest oder halbfest sind, wie Bitumene, Ozokerit u. s. w. werden durch Hitze flüssig gemacht und in die geschmolzene Masse leitet man, unter stetem Umrühren, gasförmige Salzsäure ein. Zweck des Verfahrens ist natürlich die Fortschaffung der verschiedenen Unreinigkeiten.

474. H. B. Barlow, Manchester. (Für C. E. Rousseau jun. und F. Cochard, Paris.) „Präservirung von Thier- und Pflanzenstoffen."

Datirt 14. Februar 1872.

Das Präservirungsmittel ist eine Lösung von irgend einem Kalksalze, doch giebt die Specification essigsaurem Kalke den Vorzug. Die zu bewahrenden Substanzen werden für 4 bis 12 Stunden in eine aus 2 bis 6 Thl. Salzes in 100 Thl. Wassers bereitete Auflösung getaucht, und nachher an der Luft oder in Ofen getrocknet. So präparirt können dieselben in Gefässen, die nicht luftdicht zu schliessen brauchen, aufbewahrt werden. Sollen selbe für Gebrauch gekocht u. s. w. werden, so lässt man sie vorher für ungefähr 12 Stunden in kaltem Wasser auslaugen. Der Patentinhaber schlägt dieses Verfahren auch zur Einbalsamirung von Leichen vor.

476. T. Rowan, Glasgow. „Blei- und Zinkweiss."

Datirt 15. Februar 1872.

Das Specielle des Verfahrens ist das Behandeln von einem löslichen Blei- oder Zinksalze in Wasser mit einer kohlensauren alkalischen Erde unter Wärme und Druck, wodurch doppelte Zersetzung hervorgerufen, und Blei- oder bezüglich Zinkcarbonat niedergeschlagen wird. Salpetersaures Bleioxyd auf diese Weise mit Kreide unter einem Drucke von 30 — 40 Pfund auf den Quadratzoll behandelt, giebt beinahe augenblicklich einen amorphen, feinpulverigen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd. Das Blei- oder Zinksalz muss in geringem Ueberschusse zum Carbonate genommen werden. So sollen auf 100 Pfund Kreide oder 197 Pfund kohlensaurem

*) Nicht klar ausgedrückt, ob der Dampf ins Innere der Gefässe tritt, oder selbe nur von aussen heizt: Der Berichterstatter.

Baryt zum mindesten 207 Pfund Blei oder 65 Pfund Zink in der Lösung des bezüglichen Salzes enthalten sein.

Die metallischen Salze erhält man durch directes Behandeln der resp. Erze mit Salpetersäure und neutralisiren der freien Säure in so gewonnener Lösung mittelst Blei- oder Zinkoxyd.

484. F. Hillé, Brentford, Engl. „Behandlung von Kloakenstoffen."
Datirt 15. Februar 1872.

Diese Specification ist Erweiterung, bezüglich Verbesserung von Pat. 3167/1870. Der Kloakenflüssigkeit wird, während sie noch in den Kanälen strömt, eine aus 5 Centnern Aetzkalk, 1 Ctr. Chlormagnesium und etwa 40 Pfd. Kohlentheer bestehende Mischung zugesetzt, — 1 Pfd. dieser Mischung auf je 100 Gallonen Kloakenmasse. Die Flüssigkeit wird dann in Bassins oder Kufen gesammelt, Kohlensäure (von Kalköfen herstammend) in dieselbe geleitet, bis der entstehende Niederschlag sich nicht weiter vermehrt, und absetzen gelassen. Die überstehende klare Flüssigkeit wird darauf durch eine, mit organischer Kohle (aus Zuckerraffinerien herrührend) belegte, Sandschicht filtrirt und, da sie nun hinreichend ist, in den nächstgelegenen Fluss geführt. Der Bodensatz der Kufen wird, mit etwas reinem Wasser angerührt, zum Niederschlagen einer neuen Portion Kanalflüssigkeit verwendet. Der aus dieser zweiten Behandlung resultirende Schlamm wird mit einem Theile der zum Filtriren benutzt gewesenen Kohle und etwa 10 pCt. rohen schwefelsauren Ammoniaks (aus Gaswerken) vermengt, und soll, so präparirt, einen guten Dünger abgeben.

Statt durch Sandbette zu filtriren, mag man die geklärte Flüssigkeit der Kufen geradehin zur Berieselung verwenden.

485. H. Highton, London. „Galvanische Batterien."
Datirt 15. Februar 1872.

Enthält mehrere Vorschläge zur Verbesserung der Bunsen'schen Zelle. Einer ist, die Salpetersäure mit Manganhyperoxyd oder sonst einem Oxydationsmittel zu bedecken; ein anderer ist, das negative Element in ein Gemenge von Kohle und Bleihyperoxyd oder einem unlöslichen Satze des Letzteren, einzubetten; ein dritter beschreibt die Anwendung von Lösungen von Ammoniaksalzen als erregende Flüssigkeiten für beide Elemente mit gleichzeitiger Benutzung sauren weinsteinsauren Kalis in der Zelle des negativen Elementes, um das Freiwerden von Ammoniak zu verhindern; schliesslich wird die Combination von schwefelsaurem Natron mit dem Zink und von Kupfervitriol mit der Kohle als vortheilhaft angegeben.

492. W. E. Gedge, London. (Für J. C. Raimbault, Chateauneuf-sur-Sarthe, Frankreich.) „Polir-Composition."
Datirt 16. Februar 1872.

Mischung von 65 Gramm *„rotten Stone"* (eine Art von Trippel, die sich in der Grafschaft Derby und in Wales findet) mit 45 Grm. Oxalsäure und etwas Weingeist. Das zu polirende Metall wird mit einem in dieser Mischung getränkten Flanel und nachher mit trockner Baumwolle abgerieben.

508. J. Hargreaves und T. Robinson, Widnes. „Darstellung von Chlor und Salzsäure."
Datirt 17. Februar 1872.

Kochsalz oder Chlorkalium wird innig gemengt mit Chromoxyd, zuweilen auch mit Manganoxyd oder einem Salze desselben, und in Ziegel geformt. Die getrockneten Ziegel werden in, von aussen erhitzten, Kammern, unter Durchleiten von Luft oder Sauerstoff — wenn man Chlor gewinnen will — oder Luft gemengt mit Wasserdampf — wenn Salzsäure erhalten werden soll — auf etwa Rothglühtemperatur gebracht. Die eintretende Luft muss natürlich vorher erhitzt werden, um die Temperatur der lückenhaft auf einander gehäuften Ziegel nicht wesentlich her-

abzudrücken. Die Mengungsverhältnisse der Chloralkalien mit dem Chromoxyde variiren je nach den Resultaten, die man wünscht; die Patentbesitzer finden 2 bis 8 Oxyd auf 1 Chlorid als sehr vortheilhaft.

Statt die Ziegel direct zu erhitzen, mag man auch bis auf Rothgluth erhitzte Luft durch dieselben führen, um sie zu oxydiren. In diesem Falle müssen die Kammern mit schlechten Wärmeleitern, etwa Magnesiaziegeln umgeben sein.

509. J. Hagreaves und T. Robinson, Widnes. „Fabrikation von Alkalien."

Datirt 17. Februar 1872.

Die Chromate der Alkalien, insbesondere jene, die bei der vorstehend beschriebenen Chlorbereitung als Rückstände gewonnen, werden durch Wasserstoff oder durch Kohlenoxyd (oder Kohlenwasserstoffgas) reducirt. Im ersteren Falle erhält man die Hydrate der Alkalien, im letzteren die Carbonate derselben

Einer zweiten Modification zufolge reducirt man die Chromate durch Erhitzen mit innig beigemengter Kohle und Abkühlenlassen der Masse in verschlossenen Gefässen, um die Rückverwandlung in Chromate zu verhüten.

513. J. Anderson, Newbuildings, Irland. „Reduction verschiedener Oxyde."

Datirt 17. Februar 1872.

Handelt hauptsächlich von der Einrichtung der Oefen für ein unter 2801/1867 patentirtes und unter 718/1871, 2134/1871*) und 3498/1871**) verbessertes Verfahren zur Gewinnung von Metallen der Alkalien, von Phosphor und von Chlor. Da ich schon einigemal auf die Specificationen von 1867 zu verweisen hatte, so gebe ich hier das Wesentliche derselben. Silicate und Thonerdeverbindungen werden in geeigneten Oefen einem auf sehr hohe Temperaturgrade erhitzten Strom von Luft und Dampf der über erhitzte Chloralkalien gestrichen ist, und mit deren Dämpfen sich beladen hat, ausgesetzt. Es entstehen hierbei Chlor, Wasser (welche in einer der üblichen Weisen aufgefangen werden), Stickstoff und alkalische Silicate und Aluminate, welche schmelzen, und so aus dem Ofen fortfliessen. Mit Holzkohle gemengt, und mit hocherhitztem Kohlenoxyde behandelt, geben die entstandenen Verbindungen die freien Metalle, die sich verflüchtigen, und in Condensatoren gesammelt werden.

Mengt man ein Phosphat, etwa phosphorsauren Kalk mit einer Kieselsäureverbindung und wird dieses Gemenge mit Kohle und Kohlenoxydgas erhitzt, so erhält man freien Phosphor.

Die Specification erwähnt ferner, wie man statt der freien Metalle deren Cyanide und Phosphide darstellen kann.

525. W. R. Lake, London. (Für J. H. Seibert, Philadelphia, V. St.) „Verpackung von Aetzalkalien."

Datirt 17. Februar 1872.

Das innere der zum Packen von Aetzalkalien, zerfliesslichen Salzen, u. s. w. zu benutzenden Gefässe, wie Kisten Fässer und dergleichen wird mit einer Mischung von Gyps und 10 pCt. Roggenmehl belegt, und die getrocknete Schicht mit Harz überzogen.

---

*) Diese Berichte V, 840.
**) Diese Berichte V, 737.

Nächste Sitzung: Montag, 23. December.

Berichtigungen:

In No. 18.

Seite 955, Zeile 3 von oben lies: käuflichem statt: künstlichem.
- 955, - 4 von unten lies: beachtet. statt: beobachtet.

Sitzung vom 23. December 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

John B. Adger, George W. Riggs, } Berlin

2) als auswärtige Mitglieder.

die Herren:

W. von Diepenbroeck, Giessen,
Fr. Köhler, Giessen,
J. König, Dr. phil., Münster,
M. Siewert, Cordova.

Der Präsident begrüsst die auswärtigen Mitglieder, Prof. Roscoe aus Manchester und Prof. V. Meyer aus Zürich, welche der Sitzung beiwohnen.

Derselbe macht ferner die Mittheilung, dass ihm die Décharge des Schatzmeisters für die Rechnungen des Jahres 1872 seitens der in der General-Versammlung vom 14. Decbr. d. J. gewählten Commission (HH. Kunheim, Knop und Jaffé) zugegangen sei.

Hr. Knop spricht im Namen dieser Commission dem Hrn. Schatzmeister den Dank für seine unermüdliche Thätigkeit im Dienste der Gesellschaft aus.

Am Schlusse der Sitzung dankt Hr. Th. Goldschmidt im Namen der Gesellschaft dem Hrn. Präsidenten für die Geschäftsführung in dem hiermit abschliessenden Jahre, sowie dem ersten Secretär Hrn. Dr. Martius für seine fünfjährige Thätigkeit, welche der letztere wegen Anhäufung anderer Arbeiten nicht weiter fortsetzen kann (vgl. Protocoll der General-Versammlung vom 14. December d. J.).

Die Versammlung erhebt sich zum Zeichen der dankbaren Anerkennung der Verdienste, welche sich Hr. Dr. Martius um die Gesellschaft erworben hat.

Der Präsident schliesst dann die Sitzung mit Wünschen für das fernere Gedeihen der Gesellschaft im neuen Jahre.

Mittheilungen.

291. B. Aronheim: Ueber die Synthese des Phenylbutylens.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In letzter Zeit sind mehrere missglückte Versuche bekannt geworden, welche die Synthese von Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_6H_5 - C_nH_{2n-1}$ mittelst der Einwirkung von Natrium auf die Halogenverbindungen der betreffenden Alkoholradikale bezweckten. So ist es Fittig nicht gelungen, das Allylbenzol aus Jodallyl, Brombenzol und Natrium darzustellen und auch Tollens und Wagner scheinen diese Substanz wenigstens nicht rein erhalten zu haben. Ferner hat Fuchs bei der gleichen Einwirkung von Bromvinyl kein Vinylbenzol bekommen. Gerade dadurch aber wird die synthetische Darstellung dieser Olefine um so wünschenswerther, welche Letzteren übrigens auch deshalb ein erhöhtes Interesse darbieten, weil die stufenweise Oxydation derselben Aufschluss über die Constitution des dem C_6H_5 hinzugefügten Alkoholradikals zu gewähren verspricht.

Es ist wahrscheinlich, dass wenn man bei dieser Synthese statt vom Brombenzol vom Benzylchlorid ausgeht, die Schwierigkeiten, welche der Synthese bisher entgegenstanden, vermieden werden. Andrerseits ist es klar, dass man dabei gerade ebensogut zu der Kohlenwasserstoffreihe: $C_6H_5 - C_nH_{2n-1}$ gelangt, nur dass man z. B. aus Chlorbenzyl und Bromvinyl das Allylbenzol oder aus Chlorbenzyl und Jodallyl das Phenylbutylen erhalten muss. Z. B.:

$$C_6H_5 . CH_2 . \boxed{Cl} + \boxed{J} C_3H_5.$$

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, veranlasste mich Herr Dr. Liebermann die Synthese des Phenylbutylens zu versuchen.

Um mich von der Reaktionsfähigkeit des Benzylchlorids in der angedeuteten Richtung zu überzeugen, habe ich zuerst Chlorbenzyl auf ein Bromür der gesättigten Reihe, das Bromamyl wirken lassen, ich erhielt dabei gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2 . Cl + C_5H_{11}Br + 2Na = NaCl + NaBr + C_6H_5 . C_6H_{13}$$

Caprylbenzol, das ich in der ausführlichen Abhandlung genauer beschreiben werde.

Bringt man die berechneten Mengen Benzylchlorid und Jodallyl in Aether mit überschüssigem Natrium zusammen, so tritt die Reaktion sehr bald von selbst ein und ist nach 4—5 stündiger Digestion im Wasserbad beendet. Nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung vom festen Rückstand wird erstere für sich in einem Linnemannschen Apparat fractionirt.

Bei 59° geht ein Oel über, das durch das krystallisirende Bromadditionsprodukt als Diallyl erkannt wurde. Dann steigt das Thermometer fast sofort auf 176° und zwischen dieser Temperatur und 178° geht ⅓ des ganzen Rohprodukts als wasserhelles, stark aromatisch aber auch den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ähnlich riechendes Oel über. Der im Kolben verbleibende Rückstand siedete viel höher und erwies sich als Dibenzyl, das leicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Die bei 176—178° destillirende Substanz ergab bei der Analyse die Zahlen des Phenylbutylens

	Gefunden.		Berechnet $C_{10}H_{12}$.
C	90,70	90,94	90,91
H	9,26	9,11	9,09

Diese Formel wurde durch die mittelst des Hofmann'schen Apparats im Anilindampf genommene Dampfdichte bestätigt.

Gefunden 132,5. Berechnet 132.

Das spec. Gewicht wurde bei 15,5° C gleich 0,9015 gefunden.

Demnach findet folgende Bildungsgleichung statt.

$$C_6H_5 . CH_2Cl + CH_2 = CH - CH_2J + Na_2$$
$$= C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2 + NaCl + NaJ.$$

Die Verbindung schliesst sich in ihrem Verhalten gegen Br den gewöhnlichen Olefinen an; nur findet, wie auch beim Styrol beobachtet ist, gleichzeitig leicht HBr Abspaltung statt. Verfährt man aber wie Glaser zur Reindarstellung des Styrolbromids angegeben hat, indem man den Kohlenwasserstoff in Chloroform löst und dann das Brom tropfenweis zufügt, so wird genau 1 Mol Br_2 aufgenommen und die Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2$ rein, als nicht unzersetzt siedendes Oel erhalten. (Gef. 54,9 pCt. Br, berechnet 54,8.)

Durch alkoholisches Kali wird aus derselben HBr abgespalten, doch ist es mir bisher noch nicht gelungen, auf diesem Wege den bromfreien Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ darzustellen.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhielt ich neben einem nach Bittermandelöl riechenden Oel krystallisirbare und sublimirbare Verbindungen, welche sich aber in der Analyse als ein Gemisch mehrerer Säuren erwiesen, wahrscheinlich Benzoesäure und Zimmtsäure, die ich bisher noch nicht getrennt habe.

Ich setze die Ausarbeitung dieser Versuche fort.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

292. W. A. van Dorp: Ueber eine neue Synthese des Anthracens.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In einer unlängst veröffentlichten Notiz über das Dimethylanthracen*) erwähnte ich, dass ein bei dieser Reaction entstehendes Oel, wahrscheinlich von der Formel $C_{16}H_{18}$, durch glühende Röhren geleitet unter H Abspaltung in Dimethylanthracen überging.

Es gelang mir nicht, diese interessante Reaction aufzuklären, da das Oel bei der Untersuchung seines hohen Siedepunktes wegen zu grosse Schwierigkeiten bot. Ich entschloss mich daher, die analoge Synthese des Anthracens aus Benzylchlorid einem genaueren Studium zu unterwerfen und namentlich den dabei entstehenden, bei 282° siedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ zu untersuchen. Denn wahrscheinlich ist dieser homolog mit dem oben erwähnten Oele, und es war zu erwarten, dass er, analog mit jenem, in der Glühhitze unter H-Abspaltung Anthracen geben würde.

Meine Erwartung ist nicht getäuscht; ich bin so zu einer Synthese des Anthracens gelangt, die vom theoretischen und vielleicht auch vom technischen Standpunkt aus von Interesse ist.

Indem ich nach Limpricht's Angaben**) verfuhr, gelang es mir nach wiederholter Destillation des Rohproduktes ein bei ungefähr 280° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$ abzuscheiden. Ueber glühenden Bimstein geleitet, liefert es reichliche Mengen Anthracen unter H-Entwickelung.

Graebe und Liebermann scheinen in ihrer Arbeit über Anthracen***) anzunehmen, dass dieser flüssige Kohlenwasserstoff Dibenzyl sei, was aber mit seinen physikalischen Eigenschaften nicht übereinstimmt. Er könnte ferner eins der isomeren Ditolyle oder Benzyltoluole sein. Die Oxydation bot am meisten Aussicht diese Frage zu erledigen, weshalb ich das Oel mittelst $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 oxydirte. Das Oxydationsprodukt war eine feste graue Masse, die mit verdünnter Natronlauge digerirt und filtrirt wurde; das Filtrat gab auf Zusatz von Salzsäure einen voluminösen Niederschlag, der, nachdem er zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt war, kleine glänzende Nadeln lieferte, welche den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung der unlängst von Zincke beschriebenen Benzoylbenzoesäure besassen.

Es konnte hiernach der flüssige Kohlenwasserstoff kaum etwas anderes als Benzyltoluol sein. Diese Vermuthung war leicht zu prüfen, da das Benzyltoluol beim Leiten durch glühende Röhren dann ebenfalls Anthracen geben musste.

---

*) Diese Berichte V, 674.
**) Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. CXXXIX, 307.
***) Ann. d. Chem. u. Ph. Suppl. Bd. VII, 314.

Ich stellte deshalb genau nach Zincke's Vorschrift*) Benzyltoluol dar und leitete das bei 275° bis 280° constant Siedende, das einer Analyse zufolge fast reines Benzyltoluol war, durch bis zur schwachen Rothgluth erhitzte Röhren, die mit Bimsteinstückchen angefüllt waren. Wendet man eine glühende Schicht von etwa 2 Decimetern an, so condensirt sich im vorderen kalten Theil ein fester Kohlenwasserstoff, der von einem Oel durchtränkt ist. Das entweichende Gas ist reiner Wasserstoff.

Das Flüssige wurde vom Festen durch Absaugen getrennt. Letzteres lieferte nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig glänzende, etwas gelblich gefärbte Blättchen, die bei 213° schmolzen; die Analyse ergab:

Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_{10}$.
94,38	94,38
5,85	5,62

Durch die Pikrinsäureverbindung, durch die Umwandlung in das bei 275° schmelzende Anthrachinon und die Bildung von Alizarin beim Schmelzen der Anthrachinonsulfosäure mit Kali wurde die Identität mit Anthracen bewiesen.

Sehr auffallend ist die Leichtigkeit, mit der das Anthracen auf diesem Wege rein erhalten werden kann, während bekanntlich die Reindarstellung von Anthracen aus Steinkohlentheer eine sehr mühsame Arbeit ist; ich glaube daher, dass man diese Synthese mit Vortheil in Anwendung wird bringen können, wo es sich darum handelt, schnell kleine Mengen reines Anthracen zu erhalten.

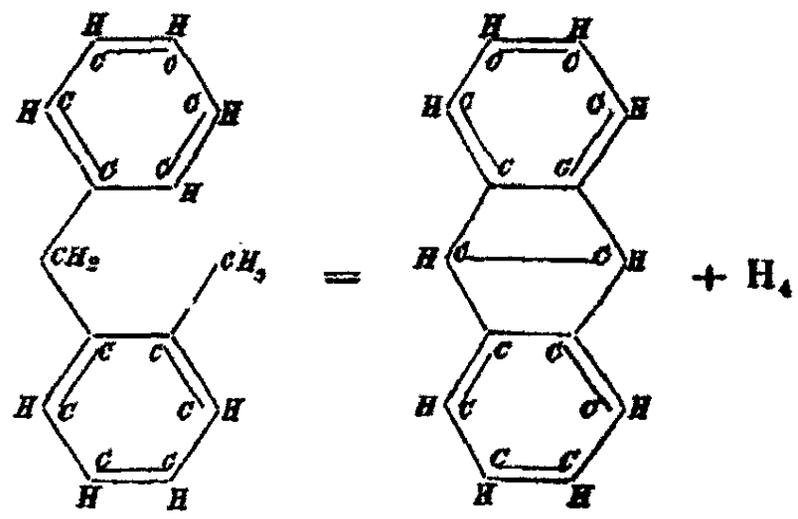
Unter den Verhältnissen, unter denen ich bis jetzt arbeitete wird aus dem Benzyltoluol eine Ausbeute von ungefähr 10 pCt. an Anthracen erzielt; das Oel aber, das überdestillirt, verhält sich, von Neuem der Glühhitze ausgesetzt, genau wie Benzyltoluol, es liefert wieder Anthracen in gleicher Menge, so dass ich nicht anstehe, die Reaction als eine einfache Condensation unter H-Abspaltung zu betrachten:

$$C_{14}H_{14} = C_{14}H_{10} + H_4.$$

Welches der möglichen Isomeren von der Formel $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ das Zincke'sche Benzyltoluol ist, darüber ist nichts Näheres bekannt**); welche Formel man aber auch für dasselbe annehmen mag, aus keiner lässt sich durch Entziehung von H die bisher angenommene, von Graebe und Liebermann aufgestellte erste Structurformel des Anthracens***) herleiten. Ostermayer und Fittig†) gelangen in ihrer unlängst publicirten Notiz über ein isomeres

*) Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. CLXI, 93.
**) Vergl. Zincke Ann. Chem. u. Ph. CLXI, 96.
***) Vergl. Ch. u. Ph. Suppl. Bd. VII, 313.
†) Diese Berichte V, 933.

Anthracen ebenfalls zu dem Schluss, dass dem Anthracen eine andere als die bisher angenommene Constitutionsformel zukommen müsse. Mit der zweiten von Graebe und Liebermann aufgestellten Constitutionsformel für das Anthracen lässt sich dagegen dessen Synthese aus Benzyltoluol leicht in Uebereinstimmung bringen, wenn man annimmt, dass das Benzyltoluol ein 1,2 Derivat des Benzols ist.



Berthelot hat*), indem er Toluol durch glühende Röhren leitete, neben anderen Produkten Anthracen und eine bis 270° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$ erhalten; es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass diese Flüssigkeit Benzyltoluol war und dass bei dieser Reaction zuerst erhebliche Mengen dieses Kohlenwasserstoffs sich bilden, die dann theilweise zu Anthracen condensirt werden**).

Es wird die Synthese des Anthracens aus dem Benzyltoluol sich ohne Zweifel auf die höheren Homologen ausdehnen lassen; die Bildung des Dimethylanthracens aus dem flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$, der als Xylylxylol aufzufassen ist, kann als Beweis dafür gelten.

Aber auch nach einer anderen Richtung lässt sich die Reaction vielleicht verallgemeinern, wenn Körper wie Hydrobenzoin, Ditolyl u. s. w. einer ähnlichen Condensation fähig sind.

Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

---

*) Ann. Ch. u. Ph. Bd. CXLII, 254,

**) In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Behr habe ich einige Versuche angefangen, das Benzyltoluol aus dem Steinkohlentheer, in dem seine Gegenwart vermuthet werden kann, zu isoliren, oder wenigstens durch die Ueberführung in Anthracen seine Gegenwart darzuthun. In den bis jetzt untersuchten Oelen haben wir es aber nicht auffinden können. — Diese Oele enthielten ziemlich beträchtliche Mengen Acenaphten, so dass wir in der Lage sind, diesen interessanten Kohlenwasserstoff genauer untersuchen zu können.

293. Richard E. Meyer: Vorläufige Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Untersuchungen des Hrn. L. Henry: „Ueber Aethyloxy-Oxalylchlorür"*) veranlassen mich, einige Versuche kurz mitzutheilen, welche ich schon vor längerer Zeit ausgeführt habe, deren Veröffentlichung in dieser Form aber eigentlich nicht in meiner Absicht lag.

Ich hoffte mit Hülfe der Aethyloxalsauren Salze zu einer allgemeinen Bildungsweise der Ketonsäuren zu gelangen. Nach Analogie der Ketonbildung durch trockne Destillation der Salze organischer Säuren konnte die Entstehung des Mesoxalsäureäthers beim Erhitzen des Aethyloxalsauren Calciums gedacht werden:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOR \\ COOR \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} - R_2CO_3 = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \quad \ldots\ldots \quad \mathrm{I}$$

Würde dagegen ein Aethyloxalat gemischt mit den Salzen anderer organischer Säuren der trocknen Destillation unterworfen, so konnte vielleicht eine ganze Reihe anderer Ketonsäuren gebildet werden, z. B. bei Anwendung von Acetat der Brenztraubensäureäther:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOR \\ COOR \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} - R_2CO_3 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \quad \ldots\ldots \quad \mathrm{II}$$

Oder aus der Mischung mit Benzoat der Aether einer, der Brenztraubensäure entsprechenden aromatischen Ketonsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ COOR \\ COOR \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} - R_2CO_3 = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \quad \ldots \quad \mathrm{III}$$

Das Aethyloxalsaure Calcium wurde im wesentlichen nach den Angaben Mitscherlichs**) erhalten. Obwohl leicht in Alkohol, freie Oxalsäure und oxalsauren Kalk zerfallend, konnte es doch mit

*) Diese Berichte V 949.

**) Mitscherlich, Lehrbuch. II. Auflage. S. 644 u. 669. Ann. Ch. Pharm. XII, 319.

einiger Mühe rein und krystallisirt erhalten werden, wobei constatirt wurde, dass es in diesem Zustande 1 Molekül Krystallwasser enthält. Für sich allein destillirt lieferte es Oxaläther; die Reaction verläuft also anders als erwartet wurde, und genau so wie die von Hrn. Henry ausgeführte Destillation des Kalium-Aethyloxalates. Die CO Gruppe, welche die beiden Carboxyle zusammenketten sollte, wird mit abgespalten, während die letzteren direct zusammentreten:

$$\begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ | \\ COOR \\ COOR \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{matrix} - R_2C_2O_4 = \begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{matrix} \quad \ldots\ldots \quad IV$$

Nach diesem Resultate war zu erwarten, dass auch die Salzgemische nicht die Aether von Ketonsäuren liefern würden. Bei einem ähnlichen Verlauf der Reaction musste aus der Mischung von Benzoat und Aethyloxalat bei der Destillation einfach Benzoeäther hervorgehen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ COOR \\ COOR \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{matrix} - R_2C_2O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{matrix} \quad \ldots\ldots \quad V$$

Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Die beiden Salze, in gleicher Menge gemischt, liessen bei der Destillation ein Oel übergehen, in dem sich neben etwas Oxaläther (dessen Gegenwart nach dem Vorhergehenden leicht verständlich ist) Benzoesäure-Aether, ausserdem aber auch freie Benzoesäure nachweisen liess. Das Auftreten der letzteren schrieb ich der Gegenwart von freier Oxalsäure in dem angewandten Aethyloxalate zu. Ein directer Versuch ergab auch, dass beim Destilliren von wasserfreiem benzoesaurem Kalk mit entwässerter Oxalsäure ein Gemisch von Benzoesäure und Oxalsäure übergeht. Nach dieser Erfahrung schien aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass der Oxaläther im einen, wie der Benzoeäther im andern Falle, ihre Entstehung nur der Anwesenheit freier Säure in den destillirten Salzmassen verdankten. Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Aethyloxalat in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, kohlensaurer Kalk im Ueberschuss hinzugefügt, sodann das Ganze, ohne zu filtriren, möglichst rasch zur Trockne gebracht, und endlich noch eine Nacht über H_2SO_4 gestellt. Die trockne Masse enthielt nun neben dem äthyloxalsauren Kalk: Oxalsauren und kohlensauren Kalk. Für sich allein erhitzt, gab auch sie

Oxaläther; während bei der Mischung mit benzoesaurem Kalk wiederum Oxaläther, Benzoeäther und freie Benzoesäure im Destillate auftraten. Die Menge der letzteren war, obwohl bedeutend geringer als in dem früheren Versuche, so doch recht erheblich. Es ist mir nicht gelungen, die Frage nach ihrem Ursprunge aufzuklären. — Ich denke, sobald es meine knapp gemessene Musse gestatten wird, einen andern Weg zur Darstellung der Ketonsäuren zu betreten. In der That wäre dieses Ziel erreicht, wenn es gelänge, die folgende Gleichung zu verwirklichen:

$$C_6H_5.CO.Cl + Cl.COOC_2H_5 + Na_2 = 2NaCl + C_6H_5.CO.COOC_2H_5$$

Die Synthese des Benzoesäureäthers aus Brombenzol, Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam, welche Hr. Wurtz*) mit so glücklichem Erfolge bewirkt hat, lassen diesen Versuch vielleicht nicht ganz ohne Aussicht erscheinen. — Ein anderer Weg wäre der, die gesuchten Säuren von Verbindungen abzuleiten, welche bereits eine ähnliche Constitution besitzen, also z. B. von den Ketonen selbst. Könnte man im Acetophenon: $C_6H_5.CO.CH_3$ die CH_3 Gruppe ohne Zerfall des Moleküls in Carboxyl überführen, so würde die aromatische Brenztraubensäure entstehen, in ähnlicher Weise wie man vom Toluol durch das Benzylenchlorid: $C_6H_5.CHCl_2$ zum Benzaldehyd**), und somit zur Benzoësäure gelangt.

---

294. Ernst Schulze: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts.

(Eingegangen am 20. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Durch die Untersuchungen von F. Hartmann***) und von mir†) ist nachgewiesen worden, dass im Wollfett Cholesterin enthalten ist.

Zur Abscheidung desselben erhitzte ich das Wollfett etwa 20 Stunden lang in einem verschlossenen Gefäss mit alkoholischer Kalilauge auf 100°, gab die so entstandene, in der Wärme klare, Lösung in eine Schale, liess den Alkohol verdunsten, rührte den Rückstand mit Wasser an und schüttelte in einem Glascylinder mit Aether. Die wässrige Schicht, welche sich nach mehrstündigem Stehen von der ätherischen klar geschieden hatte, enthielt die Säuren des Wollfetts als Kali-Seifen; die mit den Säuren in Verbindung gewesenen Alko-

---

*) Ann. Chim. Phys. (4) T. 27, p. 371.

**) Cahours, Bull. de la soc. chim. 1863, p. 135. u. a. a. O.

***) F. Hartmann, über den Fettschweiss der Schafwolle, Inaug.-Diss. Göttingen 1868. Hartmann wies nach, dass das Wollfett kein Glycerin enthält. Durch Zerlegen des Wollfetts mit alkohol. Kalilauge erhielt er eine Substanz, welche die Reaktionen des Cholesterins gab.

†) Zeitschr. f. Chemie, 1870, S. 453.

hole waren in der ätherischen Schicht zu suchen. Letztere hinterliess beim Verdunsten eine schwach gelb gefärbte fettartige Substanz. Dieselbe löste sich leicht in heissem Weingeist; beim Erkalten der Lösung schieden sich krystallinische Blättchen und weisse, amorphe Flocken in grosser Menge aus.

Diese Substanz schien ein Gemenge von Cholesterin mit einem anderen unkrystallinischen Körper zu sein. Es gelang mir daraus durch fraktionirte Krystallisation aus Aether-Weingeist reines Cholesterin abzuscheiden.

Die Quantität des so erhaltenen Cholesterins war jedoch gering im Vergleich zu der angewendeten Wollfett-Menge. Meine Versuche gaben daher keine Entscheidung darüber, ob das Cholesterin nur eine in geringer Menge vorhandene Beimischung des Wollfetts ist und in demselben nur in freiem Zustande sich findet oder ob es in Verbindung mit den Fettsäuren — in Form von zusammengesetzten Aethern — einen Hauptbestandtheil des Wollfetts ausmacht. Dass letzteres in der That der Fall ist, zeigte die Fortsetzung der Untersuchung, deren Resultate ich im Folgenden mittheile:

Durch Behandlung mit heissem Weingeist lässt sich das Wollfett in zwei Theile zerlegen, einen in dem genannten Lösungsmittel leicht löslichen und einen darin fast unlöslichen. Letzterer bildet die Hauptmasse des Wollfetts. Von dem Wollfett, welches ich zu meiner Untersuchung benutzte, lösten sich nur 10—15 pCt. bei wiederholtem Auskochen mit Weingeist.

Der in Weingeist lösliche Theil lieferte bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge (welche in der früher beschriebenen Weise ausgeführt wurde) viel Cholesterin, daneben wenig von der aus weingeistiger Lösung in weissen Flocken sich ausscheidenden Substanz. Das so dargestellte Cholesterin konnte leicht völlig rein erhalten werden, wie die Analyse einer durch Schmelzen entwässerten Probe desselben zeigt:

	Gefunden.	Berechnet für $C^{36} H^{44} O$.
C	83,83	83,87
H	11,99	11,83
O	4,18	4,30

die entwässerten Krystalle schmolzen genau bei 145° (welches nach Strecker und Hoppe-Seyler der Schmelzpunkt des entwässerten Cholesterins ist).

Vorausgesetzt, dass alles Wollfett eben so zusammengesetzt ist, wie die von mir untersuchte Parthie, so würde der in Weingeist lösliche Theil desselben ein bequemes Material zur Darstellung grösserer Mengen von Cholesterin sein.

Das Cholesterin ist ohne Zweifel in diesem Theile des Wollfetts

zum allergrössten Theile in freiem Zustande vorhanden. Denn nach den Angaben von Berthelot sind die Verbindungen des Cholesterins mit den Fettsäuren, mit Ausnahme des Essigsäure-Cholesterin-Aethers, sehr wenig löslich in Weingeist. Auch gelang es mir, aus dem in Weingeist löslichen Theil des Wollfetts direkt Cholesterin-Krystalle zu erhalten, indem ich denselben in Aether-Weingeist löste und die Lösung langsam verdunsten liess. Die Menge der so dargestellten Krystalle war allerdings nur gering, da offenbar die beigemengten Substanzen das Cholesterin am Krystallisiren hinderten. Eine dieser Beimengungen ist ölsaures Kali, welches im Fettschweiss der Schafwolle enthalten ist und in das durch Extraction der rohen Wolle mit Aether dargestellte Fett in geringer Menge eingeht*).

Der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts dagegen lieferte bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge neben den Kalium-Verbindungen der Fettsäuren eine Masse, aus welcher sich durch Krystallisation aus Aether-Weingeist kein Cholesterin mehr gewinnen liess. Der grösste Theil der gelösten Substanz schied sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in weissen flockigen oder gallertartigen Massen aus, gemengt allerdings mit einzelnen krystallinischen Blättchen, welche das Ansehen des Cholesterins besassen. Eben so wenig, wie die Abscheidung von Cholesterin gelang auf diesem Wege die Reindarstellung der flockigen Substanz. Auch nach wiederholter Reinigung gab dieselbe stets noch die Reaktionen des Cholesterins. Ich musste daher vermuthen, dass dieser Substanz noch Cholesterin in beträchtlicher Menge beigemischt sei.

Eine Trennung der beiden Substanzen gelang auf folgendem Wege: Ich führte dieselben in die Verbindungen mit Benzoesäure über, indem ich sie mit der 4fachen Menge Benzoesäure im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden lang auf 200° erhitzte. Die so gebildeten Benzoesäure-Aether sind selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich und können daher von dem unverbunden gebliebenen Theile des Cholesterins u. s. w. leicht getrennt werden. Ich erhielt dieselben so als ein schwach bräunlich gefärbtes, krystallinisches Pulver.

Dieses Krystall-Pulver wurde in Aether gelöst und die Lösung der langsamen Verdunstung überlassen. Es schieden sich zwei verschiedene Arten von Krystallen aus. Die einen sind kleine, dicke, rektanguläre Tafeln; die andern bilden ein weisses, lockeres, aus feinen Nadeln zusammengesetztes Pulver. Letzteres liess sich von den tafelförmigen Krystallen abschlämmen. Jede der so getrennten Substanzen wurde durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Die in Tafeln (bei rascher Ausscheidung in glänzenden rektan-

*) Vgl. Journ. f. prakt. Chem. CVIII, S. 194. — Da das Vorkommen von Essigsäure im Fettschweiss der Schafwolle nachgewiesen ist, so ist möglich, dass auch Essigsäure-Cholesterin-Aether in dem löslichen Theil des Wollfetts sich findet.

gulären Blättchen) krystallisirende Substanz erwies sich als Benzoesäure-Cholesterin-Aether. Sie besass die gleiche Krystallform und den gleichen Schmelzpunkt, wie der aus reinem Cholesterin dargestellte Aether und lieferte bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge neben benzoesaurem Kalium reines, in den gewöhnlichen Formen krystallisirendes Cholesterin. Etwa die Hälfte des Aether-Gemenges schien aus dem Cholesterin-Aether zu bestehen.

Es ist dadurch bewiesen, dass auch der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts beträchtliche Mengen von Cholesterin enthält; dasselbe kann darin nur in Form von zusammengesetzten Aethern enthalten sein.

Der zweite, in feinen Nadeln krystallisirende, Benzoesäure-Aether lieferte bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge benzoesaures Kalium und einen Alkohol, welcher aus Aether oder Aceton in Nadeln krystallisirt, aus der Lösung in Weingeist in Flocken oder gallertartigen Massen von eigenthümlichem Aussehen sich ausscheidet. Derselbe war, wie die damit angestellten Reaktionen ergaben, frei von Cholesterin.

Weitere Mittheilungen über die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Substanz, sowie über die im Wollfett enthaltenen Säuren behalte ich mir vor.

Zürich, landw. Laboratorium des Polytechnikums.

---

295. E. Mulder: Vorlesungsversuche mit dem Thermo-analysator.

(Eingegangen am 13. Decbr, verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

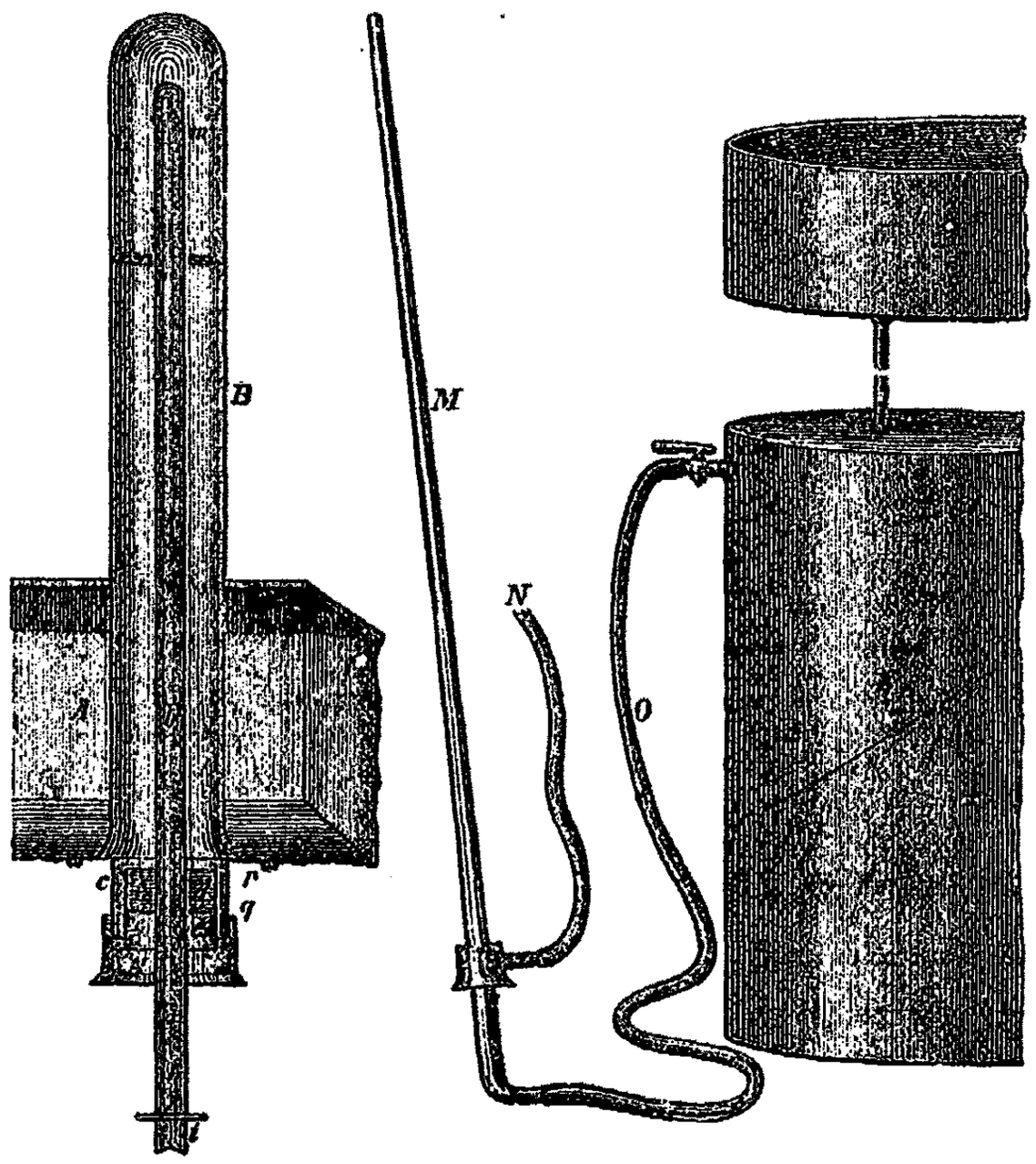
Früher*) haben wir volumetrische Vorlesungsversuche gegeben, und Electricität war das Mittel, um auf einfache Weise in Proberöhren Körper, wie Kohlenstoff und Schwefel, zu entzünden; Metalle, wie Eisen, zu glühen, die Zersetzung von Salzsäuregas, Phosphorwasserstoff u. s. w. zu bewirken. Auch wurde eine einfache Einrichtung getroffen, um volumetrisch Kohlensäure mit Kohlenstoff zu reduciren zu Kohlenoxyd. Bei diesen Versuchen war Electricität die Quelle zur Wärme. Es ist jedoch einleuchtend, dass Wärme — auf einfachere Weise zu bekommen — zweckmässiger sein würde für solche volumetrische Experimente.

Der Thermo-analysator**) nun hat zum Zweck, mit Wärme die verschiedensten volumetrischen Versuche zu machen. *A* (siehe die Abbildung) ist eine Quecksilberwanne, *b* eine metallene Röhre,

*) Z. f. Ch. XIV, 1, 2 und 312. Ausführlich sind die betreffenden Experimente mitgetheilt in die „Scheikundige Aantecheningen" door E. Mulder, II. 193.

**) Scheikundige Aantecheningen II, 217; Z. Ch. XIV, 4.

die in der Wanne quecksilberdicht auf und nieder geschoben werden kann. (*d* ist Baumwolle zwischen zwei ledernen Scheibchen *p* und *q*; *e* ein metallener Ring; *g* ein Schraubengewinde; *i* ist ein



kleiner Hebel, der herausgenommen werden kann und dient, um *b* leicht auf und nieder zu bewegen). Will man nun z. B. Eisen oder Kupfer glühen in einem Gas, so wird *b*, von Eisen oder Kupfer, in die Wanne *A* gebracht, die mit Quecksilber gefüllt wird. Die Röhre *B* wird theilweise mit dem Gas gefüllt, und Röhre *b* soviel nach unten geschoben, dass *B* neben *b* gesetzt werden kann. Das Gasvolumen wird abgelesen, Röhre *b* nach oben gebracht, sodass sie ein wenig über das Quecksilber hervorragt, und nun Röhre *M* (für Leuchtgas *N*, mit Sauerstoff *O* aus *K* gespeist) in Röhre *b* gebracht. Bald glüht das Ende *m* und ist das Experiment fertig. Man lässt erkalten, nimmt *M* heraus, schiebt Röhre *b* unter das Quecksilber,

und liest ab *). Hat man Dämpfe, z. B. Wasserdampf, zu zersetzen, so wird Röhre *B* (vor und nach dem Versuch) durch Dampf erhitzt. Zur Oxydation von Gasen und Dämpfen hat Röhre *b* oben eine Höhlung, worin etwas Kupferoxyd oder Bleichromat (ein wenig zusammengedrückt) gebracht wird. Mit dem Thermo-analysator sind in meinem Laboratorium mit Hrn. E. H. Wynkes viele volumetrische Versuche gemacht, und mit sehr gutem Erfolg. Diese Versuche werden später ausführlich von Hrn. E. H. Wynkes beschrieben. Es sei genug hier mitzutheilen, dass volumetrisch zerzetzt werden: Wasserdampf, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure, Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxyd durch Eisen, Phosphorwasserstoff durch Kupfer; oxydirt (durch Kupferoxyd) wurden die Gase Wasserstoff, Kohlenoxyd, Cyan, Ammoniak. Mit dem Thermo-analysator sind Experimente zu machen, die früher bei Vorlesungen nicht zu machen waren, wie z. B. eine Elementar-Analyse von Alkohol, auch mit Hrn. E H. Wynkes ausgeführt. Man bringt dann ein wenig Alkohol in Röhre *B*, verwandelt denselben in Dampf, liest ab, oxydirt in der Röhre durch Kupferoxyd, lässt erhalten, lässt wieder Dampf um *B* gehen, und liest ab; absorbirt den Wasserdampf durch eine Kugel von Calciumchlorid und liest ab. Der Thermo-analysator kann auch angewendet werden zur Elementar-analyse von festen Körpern, wie später mitgetheilt werden soll. Ohne Zweifel wird dieser Apparat auch geeignet sein zu Dissociationsversuchen; Röhre *b* muss dann wohl (mindestens theilweise) von Platin genommen werden. Der Thermo-analysator verbraucht beziehungsweise nicht viel Sauerstoff, welches Gas ja auch in einigen Minuten Liter-weise äusserst leicht zu machen ist.

Wer mit diesem Apparat gearbeitet hat, wird ohne Zweifel keine Electricität mehr anwenden zu volumetrischen Vorlesungsversuchen. Der gemachten Erfahrung gemäss scheint der Thermo-analysator auch für genaue volumetrische Analyse (z. B. Elementar-Analyse, Luft, Leuchtgas u. s. w.) eine Zukunft zu haben.

Utrecht, 10. December 1872.

---

*) Was das ablesen betrifft, so ist man im Stande auf einfache Weise das Niveau in und ausser der Röhre gleich zu stellen, durch ein Support, in der Mitte mit einer Oeffnung versehen, auf der die Röhre gesetzt wird, welcher Support zur Seite trägt eine Kautschukröhre, in der eine Glasröhre, von einem Hahn und einem Trichter versehen (zum füllen mit Quecksilber), befestigt ist..

296. A. Ladenburg: Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Kieselsäuremethyläther.

(Eingegangen am 23. December.)

In einer Reihe von Notizen, welche ich der chemischen Gesellschaft die Ehre hatte mitzutheilen, habe ich die durch Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäure-äther entstehenden Verbindungen unter dem Namen von Reductionsprodukten beschrieben, als welche sie insofern aufzufassen sind, als sie sich durch einen geringeren Sauerstoffgehalt von der Muttersubstanz ableiten. In meiner letzten Notiz habe ich übrigens darauf hingewiesen, dass deshalb noch keineswegs die Wirkung des Zinkäthyl als in einer Sauerstoffentziehung bestehend aufgefasst werden müsse; es könne die Reaction auch in einer Substitution der $C_2 H_5$ Gruppen des Zinkäthyl gegen die $O C_2 H_5$ Gruppen des Kieseläthers bestehen. Dort habe ich auch angedeutet, dass die Frage lösbar sei durch Untersuchung der aus Zinkäthyl und Kieselsäuremethyläther entstehenden Produkte, über welche ich heute berichten möchte.

40 Grm. Kieselsäuremethyläther, die zwischen 120° und 123° siedeten, wurden mit 24 Grm. Zinkäthyl gemischt, gelinde erwärmt und nach und nach 12 Grm. Natrium eingetragen, wodurch ziemlich lebhafte Einwirkung unter mässiger Gasentwicklung entstand. Das Reactionsprodukt wurde wie früher durch Destillation gewonnen und daraus durch Fraktionirung eine zwischen 125° und 126° siedende siliciumhaltige Flüssigkeit abgeschieden. Die Verbrennungen derselben gaben mit der Formel $Si C_2 H_5 (O C H_3)_3$ übereinstimmende Zahlen. Aus der Dampfdichte nach Hofmann im Toluidin-Dampf berechnet sich das Molekulargewicht zu 146,9, während die Formel 150,0 verlangt. Die Verbindung, welche ich Orthosilicopropionsäuremethyläther nenne, hat bei 0° ein spez. Gewicht von 0,9747; in Wasser ist sie unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Im Geruch und Aussehen gleicht sie dem von Friedel und mir beschriebenen Orthosilicopropionsäureäthyläther, doch ist sie gegen Wasser, Ammoniak etc. weniger beständig als dieser. Mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure entsteht sofort heftige Einwirkung unter Abscheidung eines festen Körpers; auch beim Stehen mit Wasser findet Zersetzung statt, die durch Zusatz von etwas $N H^3$ wesentlich beschleunigt wird. Dieses letzten Mittels habe ich mich zur Abscheidung der Silicopropionsäure bedient; nach 12—24stündigem Stehen findet man meist die ganze Masse in eine durchscheinende Gallerte verwandelt, die beim Trocknen in ein weisses amorphes brennbares Pulver zerfällt, welches nahezu reine Silicopropionsäure darstellt.

Danach kann kein Zweifel sein, dass die Reaction nach folgender Gleichung vor sich ging:

$$2Si(OCH_3)_4 + Zn(C_2H_5)_2 + Na_2 = 2SiC_2H_5(OCH_3)_3 + Zn + 2NaOCH_3$$

d. h. das Zinkäthyl (resp. Natriumäthyl) wirkte nicht O-entziehend, sondern es fand ein Austausch statt zwischen den mit dem Zink und den mit dem Silicium verbundenen Gruppen, welches Resultat übereinstimmt mit Frankland's Untersuchungen der aus Borsäure-Aether und Zinkäthyl entstehenden Produkte.

Es sei erlaubt hier darauf hinzuweisen, dass jetzt der Weg zur Darstellung von Homologen der Silicopropionsäure geebnet ist, darin bestehend, die Zinkverbindungen andrer Radikale auf Kieseläther einwirken zu lassen. In dieser Beziehung habe ich bereits einige Erfahrungen gesammelt, die hier noch kurz berührt werden mögen. Kieselsäureäther, Zinkmethyl und Natrium wirken bei gewöhnlichem Druck nicht aufeinander ein; die Siedetemperatur des Zinkmethyl ist offenbar eine zu niedrige. Erhitzt man aber Zinkmethyl und Kieseläther (ohne Natrium) in zugeschmolzenen Röhren, so muss die Temperatur bis über 300° gesteigert werden, ehe Veränderung sichtbar wird. Dann aber erscheinen im Rohr Krystalle offenbar von

$$ZnCH_3OC_2H_5$$

herrührend und durch Zersetzung des entstandenen siliciumhaltigen Aethers erhält man eine brennbare Kieselsäure, wahrscheinlich Silicoessigsäure. Weniger erfolgreich war ich bisher in der Amylreihe, doch habe ich die Hoffnung noch nicht aufgegeben, auch hier zum Ziele zu gelangen.

Sehr verlockend war der Gedanke aromatische Radikale mit dem Silicium zu verbinden und ich habe schon viele negative Versuche in dieser Richtung gemacht, mit deren Aufzählung ich die chemische Gesellschaft verschonen will. Neuerdings ist durch die Untersuchungen von Kekulé und Franchimont gezeigt worden, dass das Quecksilberphenyl zur Vertretung von Cl durch C_6H_5 in gewissen Fällen verwendbar ist. Indem ich mich dieser Verbindung bediente, habe ich endlich eine Lösung der gestellten Aufgabe gefunden und ich glaube Silicobenzoësäure unter Händen zu haben.

Heidelberg, December 1872.

---

297. C. Binz: Ueber den Einfluss des Aethyl-Alkohols auf die thierische Wärme.

(Eingegangen am 23. December.)

Im Anschluss an die Mittheilung des Hrn. R. Gerstl in diesen Berichten 1872, S. 939 über die von Dr. Parkes 1870 publicirte Arbeit und wegen der anscheinenden Differenz in einem Hauptpunkt

mit den von mir und Dr. Bouvier erhaltenen Resultaten*), sei es gestattet, folgendes zu referiren.

Die bis vor einigen Jahren fast allgemein angenommene Steigerung der thierischen Wärme durch Aufnahme von Alkohol ist nicht vorhanden. Der betreffende subjective Eindruck entsteht, zum Theil wenigstens, durch Reizung der Magennerven und durch stärkere Blutfülle der Haut. Das Thermometer zeigt bei kleinen Gaben kein aussergewöhnliches Steigen noch Sinken; bei mittlern, die aber noch nicht zur Trunkenheit zu führen brauchen, ein deutliches, nicht lang anhaltendes Sinken von ungefähr 0,5° C. und etwas drüber; bei starken, berauschenden Quantitäten einen bis 2° und tiefer gehenden Abfall von stundenlanger Dauer.

Der Temperaturabfall nach mittleren Gaben kommt meistens nur zu Stande bei Warmblütern, die geraume Zeit vorher keinen Alkohol aufgenommen haben. Liegt Gewöhnung daran vor, so pflegt der Organismus auch auf solche Quantitäten ebenso wenig mit einer Temperatursenkung wie mit dem Gegentheil zu reagiren. Dieses Letztere ist meines Erachtens der Grund, warum Dr. Parkes in seinen sonst sehr genauen Untersuchungen nur ein Constantbleiben der Blutwärme zu verzeichnen hat. Seine einzige Versuchsperson war ein — wie ausdrücklich angegeben wird — an den tagtäglichen Genuss von Spirituosen gewöhnter englischer Soldat. Ich selbst habe bei einem meiner Schüler in einer langen Reihe von Versuchen das nämliche, in Bezug auf die sonst beobachtete Steigerung negative Resultate erhalten**). In der Gewöhnung, die bei allen derartigen pharmakologischen Fragen von grossem Einfluss ist, mag dann auch die Veranlassung liegen, dass Dr. Parkes nach Alkoholdarreichung, den sonst gerade in diesem Punkt gleichlautenden Beobachtungen entgegen keine Abnahme des Stickstoffs im Harn erhielt. Betreff des Negirens der alten Auffassung von der Erhöhung der Körperwärme stimmt er mit mir überein.

Als Ursachen der Wärmeerniedrigung, die wir bei Nichtgewöhnung schon von ganz unschädlichen Mengen Alkohol gewahren, sind bis jetzt durch die von mir veranlassten oder theils selbst ausgeführten Versuche erkannt: 1) die gesteigerte Wärmeabgabe auf der äussern Haut durch Erweiterung der Blutgefässe und stärkere Verdunstung, und 2) der hemmende Einfluss auf die chemische Zellenthätigkeit im Innern. Demgemäss Anregung der Wärmeregulirung und Einschränken der Wärmeproduction. Letzteres findet sein Analogon in dem von Alkohol längst bekannten Hemmen sowohl einfacher Spaltungs-

*) Erster Bericht darüber in den Verhandlg. d. Niederrhein Ges. f. Natur- und Heilkunde, Bonn, 7. Juni 1869; letzter: Pharmakologische Studien über den Alkohol. Berlin, bei Hirschwald. 1872.

**) Vgl. Virchow's Archiv. Bd. 53. S. 529.

als complicirterer Oxydationsvorgänge, welche ausserhalb des Thierkörpers durch zellige Fermente eingeleitet werden*). Beim Verbrennen im Kreislauf muss der Alkohol zwar ebensogut Wärme entwickeln, wie jede andere noch weiter oxydirbare Verbindung; diese Wärme kommt aber als Zuwachs und Steigerung thermometrisch nicht zum Ausdruck, sondern wird unter den angegebenen Verhältnissen sogar übercompensirt.

Aus den constatirten Thatsachen erklärt sich die fernere Beobachtung, das gerade solche Warmblüter, bei denen die Oxydationen krankhaft erhöht sind — was einen hervorragenden Theil des complicirten Vorganges „Fieber" ausmacht — starke Quantitäten Alkohol viel besser als Gesunde zu vertragen pflegen. Es tritt keine Berauschung ein, sondern eher Hebung der darniederliegenden sensoriellen Functionen. In den flüssigen Excreten findet man hier, entsprechend der verstärkt oxydirenden Thätigkeit des Organismus, wie beim Gesunden nach geringern Mengen keinen oder doch nur sehr wenig Alkohol wieder. Handelt es sich dabei um kräftige Thiere, denen man durch Injection fauliger Flüssigkeit künstlich ein hohes Fieber erregt hat, so ist die Herabsetzung der Verbrennung, gemessen durch das Thermometer, mit Hilfe sonst durchaus unschädlicher Dosen Alkohol relativ noch leichter zu erzielen als im gesunden Zustand.

---

298. C. W. Blomstrand: Ueber Toluoldisulfosäure.

(Aus dem Laboratorium in Lund; eingegangen am 28. December.)

Ich habe früher (diese Berichte 1871 S. 717) eine Mittheilung gemacht über die Disulfotoluolsäure $\begin{matrix} HOSO^2 \\ HOSO^2 \end{matrix} C^6 H^3 CH^3$, dabei nur erwähnend, dass sie ein leicht lösliches Bariumsalz und ein schön krystallisirendes Ammoniumsalz giebt, und dass beim Schmelzen mit Kali die Bildung von Oxysäuren kaum zu vermeiden zu sein scheint.

Phil. Cand. P. Hakansson hat nun die Verbindungen der Säure und ihre Derivate vollständiger untersucht.

Es war nach der genannten vorläufigen Notiz nicht meine Absicht über die Ergebnisse dieser Untersuchung, ehe die Abhandlung im Druck erschienen war, der Gesellschaft zu berichten. Weil aber später Senhofer in den Annalen B. 164 Heft 1 (das mir zufällig verspätet erst vor kurzer Zeit zu Gesicht kam) einen Aufsatz über „Toluoldisulfosäure und einige Abkömmlinge derselben" publicirt hat, finde ich mich veranlasst hiermit eine möglichst kurzgefasste Mittheilung darüber zu machen.

---

*) Vgl. Virchow's Archiv. Bd. 51, S. 167—172.

Die Methode von Barth und Senhofer, die Disulfobenzoesäure durch starkes Erhitzen im geschlossenen Rohre mit Vitriolöl und Phosphorsäure darzustellen, wollte Senhofer auch auf andere Körper prüfen, bei welchen das zwei- oder mehrmalige Einführen des Schwefelsäurerestes „durch die bis jetzt üblichen Methoden nicht gelungen war", behandelte also in dieser Weise das Toluol und erhielt die gesuchte Disulfosäure.

	α Säure	β Säure	γ Säure
Freie Säure.	Dickflüssig, verträgt weit mehr als 100° ohne Zersetzung.	—	Dickflüssig, mit Krystallen durchsetzt, wird schon auf dem Wasserbade zersetzt.
Kalisalz.	Festzusammenhängende Krusten am Boden des Gefässes; Krystalle mit weberschiffförmig gekrümmten Flächen. 1 Mol. H^2O, das kaum vor 160°, jedenfalls nicht bei 110° weggeht.	Warzenförmig gruppirte mikroskop. Krystalle.	„Kurze wohl ausgebildete Prismen. 1 Mol. H^2O; verliert an der Luft Wasser und wird opak".
Ammonium-Salz.	Schöne, wasserhelle, 6 flächige Prismen oder Tafeln. 1 Mol. H^2O.	Kleine, dünne Tafeln.	„Leicht lösliche Krystallnadeln die häufig gekreuzt erscheinen".
Bariumsalz.	Schwer krystallisirbar in kleinen Prismen; Lösung bei 17° auf 1 Th. Salz 1,88 Th. Wasser. Bei gewöhnlicher Temp. 1½ bis 2, bei 100° 1 Mol. H^2O.	Undeutlich krystallinische Krusten, die Lösung enthält bei 15° auf 1 Th. Salz 11,66 Th. Wasser. 1 Mol. H^2O.	„Leicht löslicher Krystallbrei, entspricht lufttrocken der Formel: Salz + 3½ H^2O."
Cadmiumsalz.	Strahlig-krystallinische Masse oder lange, feine Nadeln.	—	„Leicht lösliche, gummiartige Masse."
Silbersalz.	Farblose ziemlich grosse Krystalle mit gekrümmten Flächen. Das einzige wasserfreie Salz. Wird am Licht wenig geschwärzt.	—	„Gelbe Krystallansätze, die am Lichte sich allmälig schwärzen. 2 Mol. H^2O; schwer lufttrokken zu erhalten."

Ich wandte meinestheils von Anfang an die gewöhnliche Methode an, d. h. erhitzte die Monosulfosäure (oder ein Salz derselben) mit rauchender Schwefelsäure bei etwa 160°. Auch bei den späteren Versuchen Hakanssons ist keine andere in Anwendung gebracht.

Es hat sich bei genauerer Untersuchung ergeben, dass (ausser

nach unzersetzter Monosäure) neben der in der Notiz erwähnten Säure sich in geringer Menge auch eine andere Disulfosäure bildet, wie es scheint, besonders bei stärkerer Erhitzung (etwa 180°).

Nur jene zuerst erwähnte, in bei weitem grösserer Menge entstehende Säure ist eingehender untersucht worden. Allerdings war zu erwarten, dass sich die eine oder andere dieser Säuren in derjenigen von Senhofer wiederfinden würde. Es scheint aber nach den jetzt vorliegenden Angaben ganz ausser Zweifel zu sein, dass sie mit keiner von beiden identisch ist.

Bezeichnen wir die anfangs erwähnte Säure als α Disulfotoluolsäure und die nebenbei entstehende als β Säure, so könnte die Säure Senhofers der Kürze wegen γ Säure genannt werden.

Durch Unlöslichkeit des Barytsalzes in Alkohol zeichnen sich sämmtliche Säuren von der Monosäure aus. Auch zur Reinigung der α Säure (wie der γ Säure) war das Kalisalz besonders geeignet.

In umstehender Zusammenstellung (S. 1085) werden die wichtigsten Unterschiede angegeben.

Zum weiteren Unterschiede zwischen α und β mögen folgende Angaben dienen:

Das Chlorid der α Säure krystallisirt aus Aether in grossen 4seitigen Prismen und schmilzt bei 51—52°. Das β Chlorid löst sich nicht so leicht in Aether; Krystallform, wie es scheint, verschieden, Schmelzp. 94°.

Das Amid der α Säure krystallisirt in dünnen, langen Prismen, ziemlich löslich in warmem Wasser, Schmelzp. 186°. Das β Amid ist weniger löslich in Wasser, Schmelzp. etwa 216°

Von den übrigen Derivaten der α Säure erwähne ich beiläufig, neben dem Toluoldisulphhydrate (fest, destillirbar), die noch nicht näher untersuchte, den Dicarbonsäuren entsprechende Toluoldisulfinsäure

$$\begin{matrix} HOSO \\ HOSO \end{matrix} C^7 H^6,$$

welche sich, nach der früher (Ber. 1870, S. 965) angegebenen Methode durch Kochen des Chlorides mit Schwefligsaurem Alkali, in kleinen schwerlöslichen Nadeln darstellen lässt, aber wegen der leichten Entstehung eigenthümlich anhydridartiger Produkte schwierig in grösserer Menge rein.

Durch Schmelzen einer Disulfosäure mit Kali erhielt Senhofer nur Salicylsäure und sog. Isorcin.

Die α Säure verhält sich sehr ähnlich. Vergeblich wurden die Versuche in verschiedener Weise variirt, einestheils um die Oxydation des Methyles, andererseits um die gleichzeitige Reduktion des Hydroxyles zu vermeiden. Neben dem Orcin-artigen Körper und nicht bestimmbaren öligen Zersetzungsprodukten wurde immer eine bedeutende Menge von Salicylsäure erhalten. Eine Dioxysäure, die ins-

besondere gesucht wurde, war mit Sicherheit gar nicht nachzuweisen, wohl aber neben der Salicylsäure Paraoxybenzoesäure, wenn auch in viel geringerer Menge.

Vollkommene Identität des hierbei erhaltenen Phenolkörpers mit dem gewöhnlichen Orcin war von Anfang an, den Eigenschaften zufolge, nicht anzunehmen. Dass er mit dem Isorcin Senhofers identisch sei, war andererseits bei Kenntniss von der Verschiedenheit der Sulfosäuren theoretisch nicht wahrscheinlich. Nennen wir ihn bis auf weiteres, der Sulfosäure entsprechend, α Isorcin, das Isorcin Senhofers ebenso γ Isorcin (l. c. S. 133).

Zum Vergleich führe ich die gewöhnlichen Orcinreactionen an:

	Orcin	γ Isorcin	α Isorcin
an der Luft	röthlich,	keine Veränderung,	keine Veränderung,
Eisenchlorid	tief schwarzviolett,	braungrün,	bald verschwindende violett-blaue Färbung,
Silbernitrat und Ammoniak	beim Erhitzen wird Silber reducirt,	schon in der Kälte,	ebenso nach kurzer Zeit,
Chlorkalk	tief violett, allmälig braun und gelb,	roth, allmälig gelb,	gelb,
Ammoniak und feuchte Luft	intensiv roth, mit Essigsäure rothe Flocken,	bräunlich, mit Essigsäure farblos ohne Fällung,	blau, mit Essigsäure roth ohne merkbare Fällung,
Schmelzpunkt	86°,	87°,	87°—88,
Kochpunkt	290°,	260°,	um 270°.

Aus der Wasserlösung krystallisirt das α Isorcin, ganz wie das Isorcin Senhofers, in dicht verwebten Aggregaten von feinen Nadeln. Beim Destilliren geht die dicke Flüssigkeit sehr langsam in festen Zustand über, indem sich einzelne feste Punkte bilden und allmälig wachsen.

Der wasserfreie destillirte Körper schmitzt bei der angegebenen Temperatur (87—88°). Der krystallisirte, wasserhaltige braucht höhere Temperatur zum Schmelzen, etwa 95°.

Für die absolute Reinheit der Verbindung ist es sehr schwierig vollkommen entscheidende Merkmale zu finden.

Zur ganz erschöpfenden Untersuchung sind noch weitere Versuche nöthig.

Senhofer stellte ferner durch Schmelzen der Disulfosäure mit formylsaurem Natron ein isomeres der Uvitinsäure dar (l. c. 135). Ein ähnlicher Versuch zur Erhaltung der Methyldicarbonsäure wurde

schon vor längerer Zeit mit der α Säure angestellt, aber wegen der geringen Menge des Produktes nicht weiter durchgeführt. Die Säure bildet sehr schwerlösliche, weisse Flocken, zeigt vor 270° Anzeichen der Schmelzung, aber verkohlt dabei.

Bei der Unmöglichkeit, die gesuchte Dioxysäure unmittelbar aus der Disulfosäure zu erhalten, schien mir der Versuch wünschenswerth, durch vorherige Oxydation des Methyles die Ausgabe von Wasserstoff zu verhindern und somit die Entstehung der Säure zu sichern.

Der Versuch wurde ausgeführt und das Kalisalz der α Disulfosäure mit Chromsäuremischung oxydirt. Die Oxydation geht sehr langsam und auch nach mehrtägiger Einwirkung bei weitem nicht vollständig von Statten.

Es wurde so eine Disulfobenzoesäure $\begin{matrix} HOSO^2 \\ HOSO^2 \\ HOCO \end{matrix} C^6 H^3$ erhalten.

Aus der vorher erwähnten Arbeit von Barth und Senhofer (Ann. 159, 217) kennen wir eine solche Säure, unmittelbar aus Benzoesäure dargestellt. Die hier in Rede stehende ist jedenfalls eine entschieden andere. Wir brauchen auch hier die Benennung α Säure.

Es genügt die Eigenschaften der Kali- und Barytsalze zu vergleichen.

Barth und Senhofer beschreiben das neutrale Kalisalz als „feine, weiche Nadeln, die lufttrocken der Formel $C^7 H^3 K^3 S^2 O^8 + 1\frac{1}{2} H^2 O$ entsprechen".

Das α Kalisalz ist $K^3 C^7 H^3 S^2 O^8 + 2H^2 O$ und bildet grosse, spröde, wasserhelle Prismen, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

Von dem sauren Kalisalze wird von Barth und S. nichts gesagt, woraus zu folgen scheint, dass es wenig Charakteristisches darbietet, was dagegen mit dem α Salze in hohem Grade der Fall ist. Zusammengesetzt nach der Formel $\begin{matrix} K^2 O^2 S^2 O^4 \\ HOCO \end{matrix} C^6 H^3 + H^2 O$ zeichnet es sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit aus. Aus der Lösung des neutralen Salzes wird es durch Salzsäure ausgefällt, weshalb es zur Reindarstellung der Säure guten Dienst leistet.

Zu demselben Zwecke und in derselben Weise benutzten Barth und S. die Barytsalze, was umgekehrt hier nicht in Frage gekommen ist. Das neutrale Barytsalz wird als „kleine gut ausgebildete Prismen" beschrieben. Das α Salz bildet nach starker Verdampfung undeutlich krystallinische, krümliche Massen. Auch das saure Salz ist nicht schwerlöslich.

Die Reaction mit Kali fordert starke und anhaltende Hitze, aber geht sehr glatt und ohne Nebenprodukten von Statten. Die dabei

entstehende Säure wird sogleich rein und fast ganz schneeweiss erhalten.

Dass diese αDioxybenzoesäure, wie sie bis auf weiteres genannt werden mag, nicht mit derjenigen von Barth und Senhofer zusammenfalle, lässt sich natürlich von vornherein annehmen. Die Bemerkung Barths (Ann. 159, 234), dass die Erfahrung nicht dafür zu sprechen scheint, dass beim Schmelzen mit Kali die Atome ihren Platz tauschen, bestätigt sich auch hier, allem Anscheine nach, vollkommen.

Die Säure von Barth u. S. ist $C^7 H^6 O^4 + 1\frac{1}{2} H^2 O$ und giebt keine Reaction mit Eisenchlorid

Die α Säure enthält entweder weniger oder mehr Wasser und giebt mit Eisenchlorid eine Farbenreaction, die jedenfalls ebenso empfindlich ist, wie diejenige der Salicylsäure. Auch die Farbe ist sehr ähnlich, aber nicht wie bei jener Säure entschieden ins Violette spielend. Man könnte sagen, dem Rosenroth ist Schwarz eher als Blau beigemischt.

Aber daraus folgt allerdings nicht dass die Säure neu ist. Es sind in der letzten Zeit so viele Dioxybenzoesäuren beschrieben, oder wenigstens flüchtig erwähnt worden, dass es sich schon weniger darum handelt neue darzustellen, als schon bekannte genauer zu charakterisiren, um sie mit anderen identificiren zu können.

Ausser der oben erwähnten, eigentlichen Dioxybenzoesäure von Barth und S., bieten sich folgende zum Vergleich dar: 2) die Protocatechusäure, 3) Oxysulicylsäure, 4) die Säure von Max Ascher aus Nitrotoluol (Ber. 1871. 649), 5) die von Barth neben Protocatechusäure aus Sulfoparaoxybenzoesäure erhaltene (Ber. 1871. 633, Ann. 159. 233), 6) die von Ira Remsen, die ebenfalls neben Protocatechusäure aus Sulfoxybenzoesäure erhalten wurde, (Zeitschr. f. Ch. 1871, 294) wozu noch kommt, dass auch die Sulfosalicylsäure neben Oxysalisäure eine andere Säure geben soll (Remsen l. c. 296, Barth l. c. 233).

Die unter 6) erwähnte Säure giebt, wie die erstgenannte, keine Eisenchloridreaction, die unter 2) und 3) dagegen, jene eine dunkelgrüne, diese eine tiefblaue. Barths Säure aus Paraoxybenzoesäure gab allerdings „rothviolette" Eisenreaction, war aber, wie die Protocatechusäure, mit Bleizucker fällbar, was hier nicht der Fall ist. Es bleibt also nur Max Aschers Säure zum näheren Vergleich übrig.

Aus rein theoretischen Gründen sollte auch die neue Säure eben mit dieser Säure identisch sein.

Weil die α Disulfotoluolsäure auch aus einer Mischung von Para- und Metasulfotoluolsäure in überwiegender Menge und bei niederer Temperatur (etwa 150°) fast ausschliesslich entsteht, und weil sie andererseits neben Salicylsäure auch Paraoxybenzoesäure giebt, wäre sie allerdings, nach der gewöhnlichen Auffassung, sehr wahrscheinlich als

die nach der Stellung 1, 2, 4 zusammengesetzte zu betrachten. Die Schritt für Schritt daraus entstandene Dioxybenzoesäure wäre also ebenfalls die 1, 2, 4 Säure.

Eben diese Lagerung der Atome im Benzolcomplexe nimmt Max Ascher aus guten Gründen in seiner Säure an. Leider sind die Angaben über die Eigenschaften (wegen der geringen Menge der Substanz) sehr ungenügend für einen vollkommen entscheidenden Vergleich.

Stellen wir die von Max Ascher angeführten Eigenschaften mit den entsprechenden der hier fraglichen sogenannten α Säure zusammen.

Säure von Ascher.	α Säure.
„Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether."	Löst sich leicht in warmem, schwierig in kaltem Wasser. Fordert 381 Th. Wasser bei 17°, während sich z. B. Oxysalicylsäure in 58, Protocatechusäure nach Hesse in 40—50 Th. löst.
„Krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln mit 3 Mol. H^2O. Trocknet man die Säure bei 120°, so verliert sie alles Krystallwasser".	Entweder mit $\frac{1}{2}$ H^2O und frei ausgebildeten, plattgedrückten Prismen, oder bei schneller Erkältung kugelförmige Aggregate feiner Nadeln, wozu die ganze Flüssigkeit gesteht, oder bisweilen aus kalter Lösung in sehr langen, weichen Nadeln mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H^2O. die schon bei 60° weggehen.
„Mit Eisenchlorid schöne rothbraune Färbung."	Die früher erwähnte dunkelrothe Färbung (nicht ins Braune).
Schmilzt krystallwasserhaltig bei 148°, getrocknet (bei 120°) dagegen bei 194°.	Schmilzt bei 194°. Eine vorhergehende Schmelzung bei 148° lässt sich auch bei der wasserhaltigen nicht bemerken.

Es ist noch zu früh, diese zum Theil nicht unerheblichen Unterschiede aufzuklären zu suchen. Weitere Angaben über die Säure von Ascher wären allerdings sehr wünschenswerth.

Lund, 24. December 1872.

---

299. C. Liebermann und A. Dittler: Ueber Pentabromresorcin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der letzten Nummer dieser Berichte theilt Hr. O. Hesse für die drei isomeren Bioxybenzole neue Formeln mit, welche schon desshalb nicht wohl annehmbar erscheinen dürften, weil es nicht klar ist, wie man aus dem Phenol durch Einführung eines Hydroxyls für ein H-Atom zu dieser Formulirung gelangt. Die Nothwendigkeit, die Kekulé'sche Auffassung der genannten Verbindungen als $C_6H_4(OH)_2$ aufzugeben,

findet Hesse hauptsächlich in der Existenz des von Stenhouse dargestellten Pentachlor- und Pentabromresorcins, und auch Hr. Stenhouse*) hebt gelegentlich der Beschreibung dieser interessanten Verbindungen hervor, dass sie im Widerspruch mit der von Kekule angenommenen Benzolhypothese stehen. Es müsste nämlich beispielsweise $C_6HBr_5O_2$ (Pentabromresorcin) als $C_6Br_4 < {OH \atop OBr}$ angesehen werden, in welchem nicht allein der Wasserstoff des Benzolkerns, sondern auch ein H eines Hydroxyls durch Br ersetzt wäre. — Uebrigens kann man seit der Entdeckung des Essigsäure-Chlors auch solchen Verbindungen die Existenzmöglichkeit kaum absprechen.

Wir wollen nun einen Versuch anführen, nach welchem das Pentabromresorcin jedenfalls nicht als ein gewöhnliches Substitutionsprodukt des Resorcins erscheint.

Zum Theil wegen der physikalischen Eigenschaften der von Stenhouse beschriebenen pentasubstituirten Orcine und Resorcine waren wir Anfangs geneigt dieselben als Additionsprodukte, und das Pentabromresorcin beispielsweise als $C_6HBr_3(OH)_2, Br_2$ aufzufassen, wonach diese Substanz zwei Atome Wasserstoff mehr als nach der Stenhouse'schen Formel enthält. Wenn aber auch für das Pentabromresorcin nur Brombestimmungen vorliegen, so hat Stenhouse doch für die übrigen Verbindungen, das Pentachlorresorcin und -Orcin die offenbar in dieselbe Categorie gehören, auch den Wasserstoff sorgfältigst bestimmt und diese Analysen stimmen mit Stenhouse', nicht aber gleich gut mit unserer Annahme überein. Doch hielten wir eine indirekte Bestimmung für weitaus sicherer, als die Elementaranalyse, wo es sich um so minimale Mengen von Wasserstoff handelt.

Wenn das Pentabromresorcin die von Stenhouse angenommene Formel besitzt, so muss nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)_2 + 5Br_2 = C_6HBr_5O_2, + 5HBr$$

1 Mol. Resorcin, 5 Mol. Br_2 verbrauchen und dabei 5 Mol. HBr entstehen lassen; wenn ihm dagegen die zweite Formel zukommt, so soll nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)_2 + 4Br_2 = C_6H_3Br_3O_2, Br_2 + 3HBr$$

dasselbe Resorcinmenge 4 Mol. Br_2 entfärben und 3 Mol. HBr liefern. Die Unterschiede bei Bestimmung des verbrauchten Broms und der gebildeten Bromwasserstoffsäure fallen demnach sehr bedeutend aus. Da das Pentabromresorcin sehr leicht darstellbar ist, so lässt sich dieser Versuch gut anstellen. Er zeigte mit der Genauigkeit, welche derlei Versuche beanspruchen können, dass die entstehende Verbindung die von Stenhouse angegebene Zusammensetzung besitzt.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 168, 174.

Trotzdem scheint uns eine Eigenschaft, welche wir am Pentabromresorcin beobachteten der Auffassung dieser Verbindung als Substitutionsprodukt zu widersprechen, und sie als Additionsprodukt zu kennzeichnen. Wir müssen hier an das erinnern, was Gräbe und der Eine von uns, an einem Additionsprodukt des Anthracens, dem Bibromanthracentetrabromid $C_{14}H_8Br_2, Br_4$ früher wahrgenommen haben.

Wenn man dieses über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entwickelt es Dämpfe von Br_2 und HBr und es entsteht Tribromanthracen nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8Br_2, Br_4 = C_{14}H_7Br_3 + HBr + Br_2.$$

Wenn man das Pentabromresorcin, welches vollkommen scharf bei 113° schmilzt, auf 150° erwärmt, so entweichen reichlich Bromdämpfe. Um den Gang der Zersetzung zu controlliren, haben wir gewogene Mengen Pentabromresorcins in einem gewogenen Kölbchen im Oelbade bei 150—160° erhitzt, und mittelst eines Kohlensäurestroms das entwickelte Brom in ein wässrige Lösung von reiner schwefliger Säure geleitet, bis die Entwicklung rother Dämpfe im Kölbchen vollkommen aufgehört hatte. Die Gewichtsabnahme des Kölbchens nach Verdrängung der Kohlensäure durch Luft, sowie die Menge der durch das Brom aus der schwefligen gebildete Schwefelsäure wurden bestimmt, und es zeigte sich, dass die Gewichtabnahme allein auf das freigewordene Brom zurückzuführen war, und dass dessen Menge ziemlich genau ein Mol. Br_2 auf die Formel $C_6HBr_5O_2$ betrug. Sonach musste die rückständige Verbindung nach der Gleichung:

$$C_6HBr_5O_2 - Br_2 = C_6HBr_3O_2$$

die Zusammensetzung $C_6HBr_3O_2$ haben.

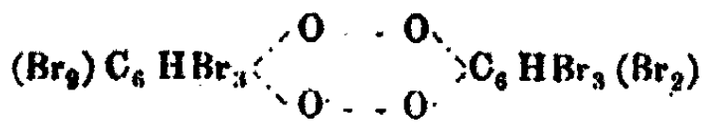
Die zusammengesinterte Substanz liess sich leicht durch Abwaschen mit Aether, der etwas einer harzigen Verbindung aufnahm, reinigen; sie erschien dann als krystallinisches gelbes Pulver, und besass die oben abgeleitete Zusammentetzung. $C_6HBr_3O_2$.

Diese Verbindung enthält 2 H-Atome weniger als dreifach gebromtes Resorcin, von dem sie sich in allen Eigenschaften unterscheidet sie muss aufgefasst werden als $C_6HBr_3\langle{}^{O}_{O}$, oder wenn man nur den Chinonsauerstoffen die Fähigkeit zuschreiben will, sich in demselben Molekül gegenseitig zu binden als:

$$C_6HBr_3\left\langle\begin{matrix} O \cdots O \\ O \cdots O \end{matrix}\right\rangle C_6HBr_3$$

und könnte wohl passend Tribromresorchinon genannt werden.

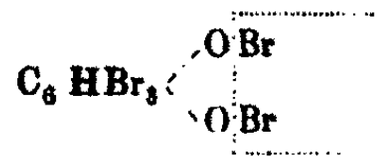
Dann könnte man das Pentabromresorcin als das Bromadditionsprodukt



$$(Br_2)\,C_6\,HBr_3 \langle \begin{matrix} O & - & O \\ O & - & O \end{matrix} \rangle C_6\,HBr_3\,(Br_2)$$

betrachten.

Wir verhehlen uns jedoch keineswegs, dass das Tribromresochinon auch aus einen Pentabromresorcin von folgender Struktur entstehen könnte:



$$C_6\,HBr_3 \langle \begin{matrix} O\,Br \\ O\,Br \end{matrix}$$

Die Formel des Tribromresochinons wollen wir durch weitere Versuche begründen, wir werden dann auch genauere Angaben über die Eigenschaften dieser Verbindung machen. Ebenso scheint es uns nothwendig, auch das Pentachlorresorin und die betreffenden Derivate des Orcins in den Kreis unsrer Untersuchung zu ziehen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

---

300. Karl Heumann: Zur Geschichte der Azoverbindungen.

(Eingegangen am 4. Januar 1873.)

Unter diesem Titel erklärt Hr. Alexejeff in No. 19 dieser Berichte mehrere der von mir in No. 17 beschriebenen Körper als „schon längst bekannt", indem er damit meine Arbeit gewissermassen als eine mindestens unnöthige Wiederholung zu charakterisiren beabsichtigt; aber man schlage nur die von ihm selbst als Beweise angegebenen Citate nach und man wird darüber erstaunt sein, was Hr. Alexejeff unter „längst bekannten" Verbindungen versteht.

Zeitschrift für Chemie N. F. II. 269 soll beweisen, dass die von mir unter Anderem erhaltenen Dichlorazoxybenzol und Dichlorazobenzol schon 1866 von Hrn. Swertschewsky in Alexejeff's Laboratorium aus Chlornitrobenzol und Natriumamalgam dargestellt worden sind. Die bezügliche Stelle heisst wörtlich: „Wirklich bilden sich bei dieser „Reaction schöne orangerothe Nadeln deren Schmelzpunkt 154,5° ist „und deren Chlorgehalt auch ganz gut mit dem des Chlorazoxyben„zols $C_{12}H_8Cl_2N_2O$ übereinstimmt." — Weitere Mittheilungen des Hrn. Swertschewsky habe ich nirgends gefunden. Augenscheinlich war der beschriebene Körper nicht rein, denn Dichlorazoxybenzol besitzt eine ganz blassgelbe, fast weisse Farbe. Von Dichlorazobenzol ist übrigens gar keine Rede. Wäre mir diese so dürftige Angabe bekannt gewesen, so würde ich selbstverständlich citirt und Hrn. Swertschewsky's Priorität anerkannt haben, aber da jene Notiz nicht einmal in das Sachregister des betreffenden Bandes der Zeitschrift

für Chemie aufgenommen worden ist, so musste sie mir nothgedrungen unbekannt bleiben.

Dichlorhydrazobenzol von den HH. A. W. Hofmann und A. Geyger in No. 17 dieser Berichte beschrieben, ist von Hrn. Alexejeff ebenfalls früher dargestellt; die hierfür gegebenen Beweise in: Bulletin de l'Academie Imper. des Sciences de S. Petersburg Tome XII, 480, (1868) und Zeitschrift f. Chem. N. F. IV, 497 enthalten aber wiederum nur Angaben über sog. Uhrgläserreactionen. In beiden Zeitschriften steht fast gleichlautend nur Folgendes: „Dichlorazoxybenzid verwandelt sich beim Kochen der alkohol. Lösung mit Zinkstaub und Kalilauge in eine weisse nadelförmige Substanz, welche wahrscheinlich Dichlorhydrazobenzid ist." So unvollständig charakterisirte, nicht einmal durch eine Analyse festgestellte Körper nennt Herr Alexejeff „längst bekannt".

Was allerdings die ebenfalls citirte Monographie in russischer Sprache noch Weiteres enthalten mag — darüber bin ich ohne jedes Urtheil. Sollte sie über neue Versuche berichten, so ist sehr zu bedauern, dass Hr. Alexejeff diese nicht in einer universellen Zeitschrift mitgetheilt hat, um so auch nichtrussischen Chemikern den Inhalt jenes Buchs zugänglich zu machen, das sonst für sie mit sieben Siegeln verschlossen ist.

Darmstadt, im December 1872.

---

301. A. Baeyer: Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

(Dritte Mittheilung; eingegangen am 6. Januar 1873.

Im Anschluss an die früher mitgetheilten Untersuchungen*) über die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen habe ich die Einwirkung des Formaldehydes auf die Phenole studirt. Hierzu wurde anstatt des reinen Aldehydes die essigsaure Verbindung desselben benutzt, welche man nach Butlerow durch Einwirkung des Methylenjodids auf essigsaures Silber erhält. Die einzige Schwierigkeit bei der Darstellung dieser Verbindung liegt in der Beschaffung des Methylenjodids. Lieben hat zwar gezeigt, dass Chloroform durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure leicht in Methylenjodid übergeführt werden kann (beiläufig bemerkt bildet sich dabei auch Jodoform), indessen ist das Operiren mit zugeschmolzenen Röhren immer unbequem, wenn es sich um Darstellungen im grösseren Massstabe handelt, und ich habe daher gesucht diesen Uebelstand zu vermeiden. Erhitzt man

*) Diese Ber. V, S. 25 u. 280.

Jodoform mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° in einem offenen Gefäss bis zum Siedepunkt der Säure, so tritt zwar eine Reaction ein, wie das zunehmende Dunklerwerden der Flüssigkeit zeigt, indessen geht der Process viel zu langsam und unvollständig vor sich, um als Darstellungsmethode zu dienen. Fügt man jedoch zu der kochenden Flüssigkeit Phosphor hinzu, so tritt eine heftige Reaction ein und in kurzer Zeit ist alles Jodoform reducirt. Man braucht dann nur abwechselnd Jodoform und Phosphor in den Kolben einzutragen, um mit derselben Menge Jodwasserstoffsäure eine grosse Quantität Methylenjodid zu bereiten, die Operation geht sogar immer leichter, weil sich das Jodoform in dem Methylenjodid auflöst und daher nicht so heftig und ungleichmässig wirkt wie anfangs. Es wurde etwa folgendermassen verfahren: Man befestigt auf einem Literkolben einen senkrecht stehenden Kühlapparat mit möglichst weitem Kühlrohr, dessen oberes Ende mit einem T-Rohr in Verbindung steht, so dass man durch den einen verschliessbaren Schenkel Phosphor in den Kolben werfen kann, während durch den andern das gebildete Jodwasserstoffsäuregas entweicht. In den Kolben bringt man 200 Grm. Jodwasserstoffsäure und 50 Grm. Jodoform, erhitzt bis zum Kochen, trägt dann Phosphor in sehr kleinen Stücken ein bis bei längerem Kochen die Flüssigkeit sich nicht mehr braun färbt, und setzt dann immer abwechselnd 100 Grm. Jodoform und die nöthige Menge Phosphor in kleinen Portionen hinzu.

Das Methylenjodid wurde dann mit Eisessig und der nöthigen Menge essigsauren Silbers nach Butlerow's Vorschrift bei 100° digerirt, die Flüssigkeit abdestillirt und nach Zusatz von etwas essigsaurem Silber fractionirt. Der von 130—170° übergehende, aus Essigsäure und essigsaurem Methylen bestehende Theil wurde bei den folgenden Versuchen entweder direkt benutzt, oder erst mit dem gleichen Gewicht Wasser im zugeschmolzenen Rohr 6—12 Stunden bei 100° erhitzt. Die letztere Flüssigkeit, welche den Formaldehyd in freiem Zustande oder vielleicht als $CH_2 \begin{matrix} -OH \\ -OC_2H_3O \end{matrix}$ enthielt, werde ich im Folgenden als wässriges essigsaures Methylen bezeichnen.

Formaldehyd und Phenole.

Das wässrige essigsaure Methylen giebt mit den Phenolen auf Zusatz von concentrirter Salzsäure Verbindungen, welche den Produkten der Einwirkung anderer Aldehyde im Allgemeinen ähnlich sind. So giebt Phenol z. B. ein farbloses Harz, Pyrogallussäure eine farblose in Wasser lösliche Tannin-ähnliche Verbindung. Resorcin giebt eine in den gewöhnlichen Reagentien unlösliche, beim Erhitzen wie Zunder verbrennende Verbindung, deren Verhalten den Gedanken erwecken kann, dass die Holzsubstanz ähnlich zusammengesetzt ist.

Auch die Carbonsäuren der Phenole wirken ähnlich, Gallussäure verhält sich wie Pyrogallussäure, Salicylsäure giebt mit essigsaurem Methylen und concentrirter Schwefelsäure einen weissen, in Alkohol leicht, in Essigsäure schwer löslichen Körper. Genauer untersucht wurden nur die Verbindungen der Pyrogallussäure und der Gallussäure, weil diese leicht in gut krystallisirende Substanzen übergeführt werden können.

Formaldehyd und Pyrogallussäure.

Löst man Pyrogallussäure in nicht überschüssigem wässrigen essigsauren Methylen, so erstarrt die Flüssigkeit auf Zusatz von ganz concentrirter Salzsäure sehr bald zu einem weissen Brei in Folge der Ausscheidung eines farblosen, amorphen Körpers, der in Wasser löslich, in Salzsäure aber unlöslich ist, Leim fällt und sich überhaupt dem Tannin ähnlich verhält. Ist Formaldehyd im Ueberschuss vorhanden, so färbt sich der zuerst weisse Niederschlag sofort roth unter Bildung eines wenig beständigen Farbstoffes. Der amorphe farblose Körper giebt beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure farblose kleine Nadeln, die in Wasser so gut wie unlöslich zu sein scheinen. Folgende Verhältnisse wurden z. B. eingehalten: 1 Theil Pyrogallussäure in 2 Theilen wässrigen essigsauren Methylen's gelöst wurden mit 12 Theilen rauchender Salzsäure versetzt, und der nach 10 Minuten entstandene dicke Brei in ein kochendes Gemisch von 1 Vol. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser eingetragen. Im ersten Moment löst sich alles auf, bald trübt sich die Flüssigkeit aber unter Ausscheidung kleiner farbloser Nadeln. Kocht man zu lange, so färbt sich die Flüssigkeit und die Krystalle dunkel. Eine einmalige Analyse ergab 58,18 C und 4,56 H, ich lege aber keinen besonderen Werth auf diese Zahlen, weil die Ausbeute an Substanz zu gering war, um genauere Beobachtungen zu machen und begnüge mich damit gezeigt zu haben, dass die Verbindungen der Pyrogallussäure mit dem Formaldehyd sich ganz ähnlich wie die mit dem Bittermandelöl (l. c.) verhalten.

Formaldehyd und Gallussäure.

Gallussäure verhält sich gegen Formaldehyd ähnlich wie Pyrogallussäure. 1 Theil Gallussäure in 2 Theile wässriges essigsaures Methylen eingetragen, gab auf Zusatz von 12 Theilen rauchender Salzsäure einen dicken weissen Brei, der in ein kochendes 50 Theile betragendes Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser eingegossen wurde. Im ersten Moment löste sich Alles, bald trübte sich die Flüssigkeit aber unter Abscheidung kleiner farbloser Nadeln. Diese gaben bei der Analyse 52,59 C und 3,39 H, welche

Zahlen zu der Formel $C_{16} H_{12} O_{10}$ (ber. 52,74 C und 3,3 H) führen. Danach entsteht die Verbindung nach folgender Gleichung:

$$2 C_7 H_6 O_5 + 2 C H_2 O = C_{16} H_{12} O_{10} + 2 H_2 O.$$

Man kann auch die Abscheidung der amorphen Substanz vermeiden, wenn man folgendermassen verfährt: 5 Theile Gallussäure und 6 Th. wässriges essigsaures Methylen werden in ein kochendes Gemenge von 35 Th. rauchender Salzsäure und 70 Th. Wasser eingetragen und das Kochen so lange fortgesetzt bis die Menge der sich bildenden ziemlich langen Nadeln nicht mehr zunimmt.

Die Analyse ergab die Zahlen 50,3 C und 3,9 H; die Formel $C_{16} H_{14} O_{11}$ verlangt 50,3 C und 3,7 H, es enthält diese Substanz also ein Wasser mehr als die vorige. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkohol; erwärmt man die Nadeln damit, so verwandeln sie sich in eine farblose amorphe Masse, während gefärbte Verunreinigungen in den Alkohol übergehen; trägt man nun diese Substanz in kochendes Wasser ein, so verwandelt sie sich sofort in die schönsten farblosen Nadeln.

Die complicirte Zusammensetzung dieser Phenolverbindungen veranlasste mich nun zu sehen, ob nicht auch die Kohlenwasserstoffe selbst sich mit dem so energisch wirkenden Formaldehyd verbinden würden.

Formaldehyd und Benzol.

Setzt man concentrirte Schwefelsäure zu einem Gemisch von Benzol und essigsaurem Methylen, so verharzt die Masse unter Entwicklung eines an Benzylalkohol erinnernden Geruches. Da dieser Alkohol sehr leicht nach der Gleichung $C_6 H_6 + C H_2 O = C_7 H_8 O$ entstehen kann, da andrerseits concentrirte Schwefelsäure den Benzylalkohol aber verharzt, so wurde eine grosse Menge von Eisessig den reagirenden Substanzen zugesetzt in der Erwartung, dass essigsaurer Benzyläther entstehen würde, weil diese Verbindung sich bei der Einwirkung eines Gemisches von Eisessig und concentrirter Schwefelsäure auf Benzylalkohol bildet. Es entstand auch wirklich eine reichliche Menge eines schwerflüchtigen, von 260° bis über 360° siedenden Oeles, bei näherer Untersuchung zeigte es sich aber, dass dieses aus Kohlenwasserstoffen bestand. Der Formaldehyd hatte also den Sauerstoff ganz als Wasser abgegeben. Die einfachste derartige Reaction wäre die Bildung des Diphenylmethans, nach der Gleichung

$$2 C_6 H_6 + C H_2 O = C H_2 (C_6 H_5)_2 + H_2 O$$

gewesen. Dies wurde aber nicht aufgefunden, da der bei 260—280 übergehende Theil zu einer erst über 48° schmelzenden Masse erstarrte.

Während hiernach bei der Einwirkung des Formaldehydes auf Benzol, wenigstens unter den eingehaltenen Bedingungen, verschiedene

und wie es scheint complicirte Produkte entstehen, so ist das Verhalten des Mesitylens unter denselben Umständen vollständig glatt und einfach.

Formaldehyd und Mesitylen.

Eine Mischung von 1 Theil essigsaurem Methylen, 1 Th. Mesitylen und 10 Th. Eisessig wurde mit einem abgekühlten Gemenge von 10 Th. Eisessig und dem gleichen Vol. concentrirter Schwefelsäure versetzt und dann unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Nach 24stündigem Stehen hatte sich eine reichliche Menge grosser farbloser Krystalle abgesetzt. Die ganze Masse wurde nun mit Wasser versetzt, mit Aether extrahirt und das Extract der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich grosse farblose monokline Prismen, ungefähr von Würfelform, absetzten. Dieser Körper löst sich auch in Alkohol und krystallisirt daraus in derselben Form. Die Analyse führte zu der Formel $C_{19}H_{24}$ (gef. C 90,1 H 9,4 ber. C 90,5 H 9,5), die Reaction hat also nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$2\,C_9H_{12} + CH_2O = C_{19}H_{24} + H_2O$$

und das Produkt kann kaum eine andere Constitution haben als C_9H_{11} - - CH_2 - - C_9H_{11}, da heisst es ist Dimesitylmethan. Der Körper erweicht vor dem Schmelzen, schmilzt bei 130° und erstarrt bei 62° krystallinisch. Besonders merkwürdig ist die Leichtigkeit, mit der sich dieser Körper unter verschiedenen Verhältnissen bildet, die Reaktion misslingt niemals und man könnte sowohl Mesitylen als Formaldehyd dadurch erkennen. Man braucht übrigens dazu auch nicht einmal reinen Formaldehyd anzuwenden, da ein in der Kälte dargestelltes Gemisch einer Lösung von Chromsäure in Eisessig mit einer Lösung von Holzgeist in Eisessig ebenso wirkt.

Die andern aromatischen Kohlenwasserstoffe geben ebenfalls Verbindungen mit Formaldehyd, mit deren Studium ich beschäftigt bin.

Das Verhalten des Formaldehydes machte es nun wahrscheinlich, dass auch andere Aldehyde sich unter ähnlichen Bedingungen mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen verbinden würden.

Chloral und Benzol.

Bringt man ein Gemisch von 2 Mol. Benzol und 1 Mol. Chloral mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure zusammen, so bemerkt man beim Umschütteln zunächst das Auftreten einer grünen Färbung. Nach einiger Zeit erwärmt sich die Masse, man kühlt dann ab und schüttelt wieder, bis die Wärmeentwicklung aufhört. Darauf giesst man die aufschwimmende blau gefärbte Schicht ab und schüttelt sie von neuen mit dem gleichen Volum Schwefelsäure, bis sich ein Krystallbrei gebildet hat, der sich beim Umschütteln und Stehenlassen nicht mehr verändert. Nach Zusatz von Wasser wird die ausge-

schiedene feste Masse zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, bis dieses sich nicht mehr trübt, und die beim Erkalten wieder fest gewordene Substanz aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die beim Abkühlen sich ausscheidenden glänzenden weissen Blättchen schmelzen bei 64° und erstarren bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_{14} H_{11} Cl_3$. Die Reaktion ist also folgendermassen verlaufen: $2 C_6 H_6 + C_2 OH Cl_3 = C_{14} H_{11} Cl_3 + H_2 O$, und beruht, wie die Bildung des Dimesitylmethans darauf, dass der Aldehyd-Sauerstoff mit je einem H eines der beiden Kohlenwasserstoffe Wasser bildet, während die Kohlenwasserstoffreste denselben im Aldehydmolekül ersetzen. Die beschriebene Verbindung ist also als ein Chloral zu betrachten, in welchem der Sauerstoff durch 2 Phenyle ersetzt ist, oder als ein vom Chloral abgeleitetes Diphenyltrichloräthan $C(C_6 H_5)_2 H \cdots C Cl_3$. Man kann diesen Körper auch als ein Trichlorid der Diphenylessigsäure von Jena auffassen und damit gewinnt derselbe ein besonderes Interesse für das Studium der Benzolverbindungen. Die Reaktion des Chlorals auf Benzol verläuft übrigens ganz glatt und quantitativ, auch wirkt das Chloral auf die andern aromatischen Kohlenwasserstoffe und giebt Verbindungen, welche nächstens beschrieben werden sollen. Es scheinen sich überhaupt alle Aldehyde unter geeigneten Umständen direkt mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen zu verbinden, indessen treten dabei häufig Harze auf, welche die Untersuchung erschweren.

Betrachtet man die Einwirkung des Formaldehydes und des Chlorals auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, so ergiebt sich die vollständigste Uebereinstimmung mit dem Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure gegen Benzol.

$$SO_2 . O + 2 C_6 H_6 = C_6 H_5 . SO_2 . C_6 H_5 + H_2 O$$
$$CH_2 O + 2 C_9 H_{12} = C_9 H_{11} . CH_2 . C_9 H_{11} + H_2 O$$
$$CCl_3 . CH . O + 2 C_6 H_6 = C_6 H_5 . \underset{\underset{CCl_3}{|}}{CH} . C_6 H_5 + H_2 O.$$

Bei der Einwirkung der Aldehyde auf Phenol scheint sich dagegen der Aldehyd, wie die englische Schwefelsäure dem Benzol oder Phenol gegenüber zu verhalten. Der Formaldehyd z. B. hat bei der Einwirkung auf Phenol bis jetzt nur ein Harz gegeben, indessen weiss man ja auch, dass das Saligenin, welches nach dieser Regel entstehen müsste, bei Berührung mit Säuren sofort in Saliretin verwandelt wird. Nur bei der Pyrogallussäure wurden krystallisirte Verbindungen erhalten und diese zeigten die Zusammensetzung von Anhydriden der

betreffenden Alkohole. Demnach würde die Wirkung des Formaldehydes auf Gallussäure z. B. folgendermassen aufzufassen sein:

$$C_6 H_2 (CO_2 H) (OH)_3 + CH_2 (OH)_2$$
$$= C_6 H (CO_2 H) (OH)_3 (CH_2 . OH) + H_2 O$$

Der so entstandene, die Alkoholgruppe haltende Körper würde dann, wie dies so oft vorkommt, Wasser abgeben um die krystallisirte Verbindung zu bilden. Mit dieser Annahme stimmt die Zusammensetzung aller früher beschriebenen Verbindungen dieser Reihe überein, es kommt dabei immer auf ein Phenol ein Aldehyd:

$$2 C_7 H_6 O_5 + 2 C H_2 O = C_{16} H_{14} O_{11} + H_2 O$$
$$2 C_6 H_6 O_3 + \underset{\text{Bittermandelöl}}{2 C_7 H_6 O} = C_{26} H_{22} O_7 + H_2 O$$
$$2 C_6 H_6 O_3 + \underset{\text{Salicylaldehyd}}{2 C_7 H_6 O_2} = C_{26} H_{22} O_9 + H_2 O$$

Strassburg, den 31. December 1872.

Correspondenzen.

302. Felix Wreden, aus St. Petersburg den 11./23. December 1872.

Sitzung der Russisch-Chemischen Gesellschaft vom 7./19. September 1872.

Hr. A. Sagumenny hat Benzil durch siedende rauchende Salpetersäure in 2 isomere Dinitrobenzile übergeführt. Aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproduktes scheiden sich moosartige Krystallisationen aus, welche nach wochenlangem Liegen in der Mutterlauge zu einem Gemenge derber, gelber octaëdrischer und dünner, fast farbloser tafelförmiger Krystalle zerfallen. Werden die Octaëder von Neuem in Alkohol gelöst, so erhält man wieder Mooskrystalle, welche ein Gemenge mikroskopischer Octaëder und Tafeln darstellen; aus einer alkoholischen Lösung der tafelförmigen Krystalle erhält man nur Tafeln. Die Octaëder schmelzen bei 131°, die Tafeln bei 147°, die Mooskrystalle bei 107° oder 127°. Erstere lösen sich in 41 Th. siedenden Alkohols und in 137 Th. bei gewöhnlicher Temperatur; die Tafeln in 52,5 Th. bei Siedhitze und 290 Th. bei gewöhnlicher Temperatur. In allen drei Fällen waren die Krystalle nach der Formel $C_{14} H_8 (NO_2)_2 O_2$ zusammengesetzt.

Hr. M. Sarandinaki hat gefunden, dass Citronensäure sich aus wässeriger Lösung, welche nicht über 100° erhitzt worden ist, in Verbindung mit 1 Mol. Krystallwasser $C_6 H_8 O_7 + H_2 O$ ausscheidet; an der Luft, rascher beim Erwärmen bis auf 130°, entweicht das Krystallwasser. Werden die bei 130° getrockneten Krystalle von

Neuem in Wasser gelöst oder wird eine gesättigte wässerige Lösung der Säure längere Zeit im Sieden erhalten, so krystallisirt wasserfreie Säure $C_6 H_8 O_7$ aus, welche Hr. Sarandinaki für isomer mit der gewöhnlichen Citronensäure hält. Ausserdem hat Hr. Sarandinaki den neutralen Aethyläther nach der Formel $C_6 H_5 (C_2 H_5)_3 O_7$ zusammengesetzt gefunden und denselben in die Verbindung

$$C_6 H_5 (NH_2)_2 (C_2 H_5 O) O_4$$

durch Digeriren mit alkoholischer Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren bei 75°—110° (über 24 Stunden) übergeführt. Letzteres, vom Verfasser Citramethan benannt, ist ein dunkelgrünes, amorphes Pulver, welches aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich ist; es besitzt ein grosses Färbevermögen.

Hr. N. Ljubawin macht weitere Mittheilungen über die Einwirkung alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auf Valerianaldehyd (S. diese Berichte IV, 976). Neben dem Valeritrin bildet sich eine Base, deren chlorwasserstoffsaures Salz in Nadeln krystallisirt; die Analyzen führen zu folgenden Formeln: $C_{15} H_{29} N . HCl$ oder $C_{15} H_{31} N . HCl$, welche beweisen, dass Amylalkohol an der Bildung des letzteren Alkaloides Theil nimmt. Es muss somit bei der Reaction ein Theil des Aldehyds zu Amylalkohol und Valeriansäure zerfallen sein, was durch den thatsächlichen Nachweis von Valeriansäure unter den Reactionsprodukten bestätigt wurde.

Hr. G. Gustason besprach einige Fälle doppelten Austausches bei Abwesenheit von Wasser. Bis jetzt liegen noch keine Versuche zur Verallgemeinerung derartiger Reactionen vor. Die Untersuchungsmethode war folgende: da, bekannterweise, $C Cl_4$ und $C Br_4$ von Wasser nicht zersetzt werden, so lässt sich in einem Gemenge derselben mit Säurechloriden und Bromiden

$$(ROCl_3, ROBr_3, BCl_3, BBr_3, SiCl_4 \text{ u. drgl. m.})$$

genau bestimmen, wieviel Chlor und Brom an das Metalloïd gebunden sind, indem man das Reactionsprodukt mit Wasser zersetzt und das Filtrat mit Silbernitratlösung fällt.

Die bisher ausgeführten Versuche haben erwiesen, dass die Atomgewichte von entschiedenen Einfluss, auf die Richtung, in der im gegebenen Falle die Reaction verläuft, sind. Vornehmlich bilden sich Verbindungen aus einander dem Gewichte nach zunächst stehenden Atomen. Im Allgemeinen gehen diese Reactionen schwierig vor sich und erfordern ein lange andauerndes Erhitzen. Die benutzte Methode kann eine weitere Anwendung beim Studium des Einflusses, welchen Masse, Zeit, Temperatur u. s. w. auf Substitutionen ausüben, finden. Denn da sowohl die angewandten Körper, als auch die nach der Wechselwirkung entstandenen in gegenseitiger Lösung verbleiben, so finden die Reactionen unter den günstigsten Bedingungen statt; zu-

gleich ist die Möglichkeit geboten, die stattgefundene Substitution nach beliebigen Zeiträumen zu bestimmen. Genauere Angaben und analytische Belege hofft Hr. Gustavson in Bälde mittheilen zu können.

Ihr Correspondent sprach über die Reduction des Isoxylols und die Constitution der Camphersäure; in abgekürzter Form hat er schon die Ehre gehabt, Ihnen darüber zu berichten.

Hr. Sagumenny hat gefunden, dass das von Limpricht und Schwanert beschriebene Reductionsprodukt $C_{28}H_{26}O_2$ aus Desoxybenzoïn sich vortheilhafter darstellen lässt (66 pCt. der genommenen Menge Desoxybenzoïn), wenn man in eine alkoholische Kalilösung (1 Theil KHO in 7 Th. Alcohol) 2 Th. fein zertheiltes Zink oder Zinkstaub und 1 Th. Desoxybenzoïn einträgt und die stattfindende Reaction durch leichtes Erwärmen beschleunigt, bis die anfänglich dunkelbraune Lösung eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Man erhält einen dicken Brei, welcher mit kaltem Weingeist gewaschen und aus siedendem Weingeist unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure umkrystallisirt wird. Beim Erkalten scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, welche bei 164° schmelzen, in 30 Th. siedenden und 150 Th. kalten Alkohols (90 pCt.) sich lösen. Drei Verbrennungen ergaben weniger Kohlenstoff als der Formel

$$C_{28}H_{26}O_2$$

entspricht; die vollkommen gleichartigen Krystalle stellten somit keine reine Substanz dar. In der That ist es Hrn. S. gelungen, durch oft wiederholtes Umkrystallisiren derselben aus Alkohol den Körper vollkommen rein zu erhalten, vom constanten Schmelzpunkt 213°. Der reine Körper $C_{28}H_{26}O_2$ (gef. 85,28 pCt. C und 6,79 pCt. H; ber. 85,28 pCt. C und 6,60 pCt. H) löst sich in 195 Th. Alkohol bei Siedhitze des letzteren. Da Limpricht und Schwanert den Schmelzpunkt zu 156° angeben (l. c.), so wurde der Körper

$$C_{28}H_{26}O_2$$

durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Desoxybenzoïn dargestellt (nach Vorschrift von B. und S.). Entsprechend gereinigt schmolz das Reduktionsprodukt bei 213° und war identisch mit dem von Hrn. Sagumenny erhaltenen Körper.

Bei der Destillation von $C_{28}H_{26}O_2$ geht ein Theil unzersetzt über, ein anderer zerfällt in Desoxybenzoïn und Stilbenhydrat, nach dem Schema:

$$C_{28}H_{26}O_2 = C_{14}H_{14}O + C_{14}H_{12}O$$

Hr. S. setzt diese Untersuchung fort.

Sitzung der Chem. Gesellschaft vom 5./17. October.

Hr. F. Beilstein theilte neue Thatsachen mit, welche Hr. Ivanow-Gajevsky im Laufe seiner gegenwärtig noch nicht abge-

schlossenen Untersuchungen über das Curcumin erhalten hat (S. diese Berichte III, 624). Zunächst ist Curcumaöl in grösseren Mengen dargestellt und fractionirt worden. Die bei 280—290° siedende Fraktion enthielt 80,2—80,4 pCt. C und 10,8—10,0 pCt. H; die niedriger siedenden (die ersten Tropfen gehen bei 220° über) — weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff. Wird der bei 280—290° siedende Theil mit einem Oxydationsgemisch aus 4,4 Th. $Cr_2 K_2 O_7$ und 5,5 Th. $H_2 SO_4$, welche mit 2 Volumen Wasser verdünnt sind, in der Kälte behandelt, so findet reichliche Gasentwickelung statt und man erhält nach entsprechendem Reinigen ein bei 150—170° übergehendes saures Oel, welches nach den analysirten, in siedendem Wasser schwer löslichen Baryumsalzen zu urtheilen, aus einem Gemenge von Valerian- und Capronsäure besteht. Phosphorpentachlorid wirkt auf Curcumaöl nur langsam ein; das erhaltene Produkt enthielt 76,65 pCt. C, 14,85 pCt. H und 9,2 pCt. Cl. Eine krystallinische Verbindung des Oeles mit Schwefelammonium konnte nicht erhalten werden.

Die Ausbeute an Curcumin fällt beträchtlicher aus, wenn das Aetherextrakt, nach Abtreiben des Aethers, mit schwachem, wässrigem Ammoniak ausgewaschen wird, bis letzteres kein Harz mehr aufnimmt; wird darauf die rückständige spröde Masse in siedender concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst, so fällt beim Einleiten von kohlensaurem Gas in die dunkelrothe Lösung reines Curcumin in Flocken nieder, welches in den übrigen Eigenschaften mit krystallinischem Curcumin übereinstimmt, nur niedriger schmilzt (140°). Aus 250 gr. Aetherextrakt wurden 100 gr. Curcumin erhalten. Eine weingeistige Curcuminlösung reducirt weingeistige Silbernitratlösung; Lösungen von Curcumin in Alkalien reduciren Quecksilberoxydulsalze. Das unlösliche, ziegelrothe Bleisalz enthielt 43,6 pCt. Pb ($C_{16} H_{14} Pb O_4$ verlangt 43,4 pCt.). Bei Einwirkung von Zinkstaub auf Curcumin wurde das oben beschriebene, bei 280—290° siedende Curcumaöl erhalten (gef. 79,7 pCt. C und 9,7 pCt. H.); mit 2 Th. Aetzkali zusammengeschmolzen liefert Curcumin Protocatechusäure

$$C_7 H_6 O_4. —$$

Rosocyanin, (nach Schlumberger) durch Erwärmen von 100 gr. weingeistigen Curcumaextraktes mit 10 gr. Borsäure und 36 gr. Schwefelsäure circa 3 Stunden auf dem Wasserbade erhalten, stellt nach weiterem Auswaschen mit Wasser, Weingeist und Aether ein purpurfarbiges krystallinisches Pulver mit grünem Metallglanz dar, welches in Weingeist löslich, in Wasser und Aether vollkommen unlöslich ist. Erhalten wurden aus 100 gr. Curcumaextrakt 15 gr. Spuren von Ammoniak oder Alkalien färben eine Rosocyaninlösung dunkelblau; bei 220° wird es ohne zu schmelzen zersetzt; Salzsäure ist ohne Einwirkung; in Schwefelsäure löst es sich; bei Zusatz von Wasser

scheidet es sich aus letzterer in braunrothen Flocken ab. Zwei Analysen ergaben: 60,8—60,3 pCt. C und 6,4—7,0 pCt. H.

Weiter machte Hr. F. Beilstein die Ihnen schon bekannte Mittheilung über den Nachweis von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen.

Hr. Rudnew hat durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Zimmtsäure zwei isomere Sulfosäuren erhalten. Die Parasäure $C_9 H_8 SO_5 + 5 H_2 O$ krystallisirt in grossen klinorhombischen Prismen, das saure Baryumsalz $(C_9 H_7 SO_5)_2 Ba + 3 H_2 O$ in schwer löslichen, langen Nadeln. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert die Säure Paraoxybenzoësäure. Die zweite isomere Säure krystallisirt schwer in undeutlichen Krystallen, das saure Baryumsalz

$$(C_9 H_7 SO_5)_2 Ba + 1\tfrac{1}{2} H_2 O$$

in Warzen. Die Salze sind leichter löslich, als die entsprechenden Parasalze. Beim Schmelzen mit Aetzkali scheint Oxybenzoësäure erhalten worden zu sein.

Hr. K. Timirjasew beschreibt eine neue Gaspipette, durch welche es ermöglicht wird, Mengen Gas (1 Cub. Centim.), mit wünschenswerther Genauigkeit zu analysiren. Nähere Angaben werde ich Ihnen nach Erscheinen der Originalabhandlung mittheilen.

Sitzung der Chem. Gesellschaft vom 2./14. November.

Hr. Zinin theilt mit, dass Oxylepiden $C_{28} H_{20} O_2$ auf 340°, bis geringe Gasentwickelung eintritt, erhitzt, beim Erkalten zu einer Harzmasse erstarrt (von 60° an), welche in 8 bis 10 Vol. Aether löslich ist. Die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten 3 Arten Krystalle (90 pCt. der genommenen Menge Oxylepiden, wenn nicht mehr als 10 gr. auf einmal verarbeitet werden): Tafeln, kurze vierseitige Prismen und mikroscopische Octaëder; wird das Gemenge weiter aus Alkohol in der Siedhitze umkrystallisirt, so erhält man zuerst Tafeln, darauf mikroscopische Octaëder beim Erkalten, und zwar von letzteren 2 Th. auf 100 Th. ausgeschiedener Tafeln. Beide Körper sind isomer mit dem schon beschriebenen nadelförmigen Oxylepiden. Das tafelförmige Oxylepiden krystallisirt in Rhomben, welche bis zu 10 Mm. lang erhalten worden sind, löst sich in 4,5 Th. siedenden Alkohols (95 pCt.); die Lösung kann eingeengt werden, ohne dass sich Krystalle ausscheiden, bis auf 1 Thl. Substanz 45 Th. Alkohol noch geblieben sind, wobei die Flüssigkeit heftig aufsiedet und vollkommen erstarrt. Von Essigsäure wird 1 Th. zur Lösung erfordert. Bei 130° verliert der Körper nichts an Gewicht, schmilzt im Haarröhrchen bei 136°, erstarrt zu unkrystallinischem Harz; Zink ist ohne Einwirkung auf eine Lösung in Essigsäure. Gefunden —

86,57 pCt. C und 86,64 pCt. C, 5,29 pCt. H und 5,20 pCt. H;

berechnet für $C_{28} H_{20} O_2$ 86,59 pCt. C und 5,15 pCt. H.

20 gr. tafelförmigen Oxylepidens lösen sich leicht in 40 gr. Alkohol in welchem 5 gr. Aetzkali enthalten sind; beim Erkalten scheidet sich nichts aus — es hat sich das Kalisalz einer neuen Säure $C_{28} H_{22} O_3$ gebildet, welche in Wasser unlöslich, in 3,5 Th. siedenden Alkohols, und in Aether leicht löslich ist; aus siedenden Salzlösungen scheidet sie sich auf Zusatz von Säuren (z. B. Essigsäure) als weiches Harz ab. Sie krystallisirt in vierseitigen Prismen, zuweilen 10 Mm. lang, oder in halbkugligen Aggregaten. Bei 196° schmilzt sie unter gleichzeitigem Wasserverlust; im Rückstand bleibt tafelförmiges Oxylepiden. Gefunden — 82,44 pCt. C und 5,49 pCt. H für $C_{28} H_{22} O_3$ berechnet 82,75 pCt. C und 5,31 pCt. H.

Das octaëdrische Oxylepiden ist sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, löslich in 76 Th. siedender Essigsäure. Die Krystalle schmelzen bei 232°, erstarren krystallinisch bei 200°. Siedende alkoholische Kalilösung ist ohne Einwirkung. Gefunden — 86,41 und 86,49 pCt. C, 5,36 und 5,30 pCt. H; für $C_{28} H_{20} O_2$ berechnet 86,59 pCt. C und 5,15 pCt. H. Von den 3 Isomeren ist die octaëdrische Modifikation die beständigste, was Löslichkeit, Einwirkung hoher Temperatur und verschiedener Reagentien anbelangt. Bei der trockenen Destillation geben alle 3 Oxylepidene einen Körper welcher, nachdem das Reaktionsprodukt mit wenig Aether ausgewaschen ist, in Alkohol gelöst wird und zur völligen Reinigung mit alkoholischem Kali bearbeitet und aus Alkohol krystallisirt wird. Er löst sich in 18 Th. siedenden und 266 Th. kalten Alkohol (95 pCt.), krystallisirt in viereckigen Tafeln, welche bei 150° schmelzen, bei 130° nicht an Gewicht verlieren. Die Analysen (gef. 90,52 und 90,32 pCt. C, 5,61 und 5,66 pCt. H; ber. für $C_{28} H_{20} O$ 90,32 pCt. C und 5,37 pCt. H) führen zur Formel des Lepiden, mit dem der erhaltene Körper isomer ist.

Bei Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf tafelförmiges Oxylepiden (zu gleichen Gewichtstheilen mit ½ Gwth. Phosphoroxychlorid) bei 180—200° in zugeschmolzenen Glasröhren (circa 12 Stunden) bleibt, nach Bearbeitung des Reaktionsproduktes mit Wasser und 4—5 Vol. Aether, ein weisses Pulver zurück, welches aus siedender Essigsäure (in 22,8 Th. löst sich 1 Th.) umkrystallisirt in Aussehen und Löslichkeit dem Quadrichlorbenzil ähnelt; es schmilzt bei 185° ohne Gewichtsverlust und ist nach der Formel $C_{28} H_{19} Cl O_2$ zusammengesetzt, also Monchloroxylepiden: gefunden

79,89 pCt. C, 4,66 pCt. H und 8,36 pCt. Cl;

berechnet 79,52 pCt. C, 4,49 pCt. H und 8,40 pCt Cl.

Ausbeute — 60 pCt. der angewandten Menge Oxylepiden.

Wird 1 Th. Lepiden mit 1 Th. Phosphorpentachlorid so lange erwärmt, bis aller Ueberschuss von letzterem überdestillirt ist, so bleibt in der Retorte ein Harz zurück, welches aus Aether und

darauf aus siedender Essigsäure (1 Th. erfordert 20 Th.) krystallisirt, in Nadeln, welche in 66 Th. siedenden Alkohol löslich sind und be- 169° schmelzen, erhalten wird. Der Körper ist Bichlorlepiden $C_{28} H_{18} Cl_2 O$ (gef. 76,47 pCt. C, 4,40 pCt. H und 15,73 pCt. Cl; ber. 76,2 pCt. C, 4,1 pCt. H und 16,1 pCt. Cl). Für einen gleichzusammengesetzten Körper giebt Hr. Dorn (Ann. d. Chem. u. Pharm. CLIII, 349) den Schmelzpunkt zu 156° an; derselbe soll leicht in Essigsäure, schwer in Alkohol und Aether löslich sein.

Wird 1 Th. Lepiden mit 4—5 Phosphorpentachlorid auf 115—120° erwärmt bis alles gelöst ist, und das heisse Produkt, welches beim Erkalten erstarrt, in Wasser gegossen, der Niederschlag mit Aether ausgewaschen, so erhält man kleine Nadeln (aus 10 Th. Lepiden 12 Th. Krystalle), welche in 90 Th. siedenden Aethers, in 13,7 Th. siedender und in 146 Th. kalter Essigsäure löslich sind; dieselben schmelzen ohne Gewichtsverlust bei 202°. Die gefundene Zusammensetzung entspricht dem Bichloroxylepiden

$$C_{28} H_{18} Cl_2 O_2$$

(gef. 73,13 und 73,44 pCt. C, 4,20 und 4,21 pCt. H, 15,68 pCt. Cl; ber. 73,52 pCt. C, 3,93 pCt. H, 15,53 pCt. Cl).

Hr. Dorn hat bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Lepiden oder Oxylepiden kein Bichloroxylepiden erhalten. Das von demselben aus Bichlorthionessal dargestellte Produkt von gleicher Zusammensetzung soll bei 178° schmelzen und in Alkohol sowie Essigsäure leicht löslich sein.

Ihr Correspondent theilte mit, dass beim Nitriren des aus Camphersäure erhaltenen Kohlenwasserstoffs $C_8 H_{14}$ (Sp. 119°) nur ein Körper, Trinitroisoxylol, sich bilde. Zum Vergleich wurde derselbe Körper aus reinem Isoxylol dargestellt. Somit ist die Ansicht, Camphersäure sei Tetrahydroisoxylolbicarbonsäure, als endgültig entschieden zu betrachten.

Hr. G. A. Schmidt machte eine vorläufige Mittheilung über eine von ihm erhaltene Verbindung des Azobenzol's mit Benzol. Beim Erkalten einer heissgesättigten Lösung von Azobenzol in reinem Benzol oder besser beim freiwilligen Verdunsten der kalt bereiteten Lösung setzen sich durchsichtige, zuweilen zolllange, dicke, schiefe rhombische Prismen daraus ab, welche in Farbe und Aussehen sich wenig von dem aus Petroleum krystallisirten Azobenzol unterscheiden. Beim Liegen an der Luft zeigen diese Krystalle sehr rasch die Erscheinung des Verwitterns, sie werden undurchsichtig, blassgelbroth und bestehen dann, unter Beibehaltung ihrer ursprünglichen Form, aus einem leichtzerreiblichen Aggregat kleiner glänzender Krystallblättchen. Es rührt dieses von einem Verlust an Benzol her, und zwar ergab sich als Mittel mehrerer Bestimmungen (aus dem Ge-

wichtsverlust im trockenen Luftstrom bei 35°) in den Krystallen ein Gehalt von 30,6 pCt. Benzol, woraus sich die Formel

$$C_{12} H_{10} N_2 . C_6 H_6$$

ergiebt (dieselbe verlangt 30 pCt. Benzol). Im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, schmelzen die Krystalle bei 38° C. zu einer dunkelgelbrothen Flüssigkeit, welche dann selbst bis zur gewöhnlichen Temperatur abgekühlt, zuweilen erst nach längerer Zeit erstarrt. Mit Toluol geht das Azobenzol keine Verbindung ein.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Azobenzols im Benzoldampf. Obwohl in obiger Verbindung das Benzol nur lose gebunden erscheint, so wird doch Benzoldampf von Azobenzol sehr begierig aufgenommen. Bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Glasglocke neben ein offenes Gefäss mit Benzol hingestellt, wird gepulvertes Azobenzol unter steter Gewichtszunahme allmählich dunkeler und es bildet sich die Zerbindung $C_{12} H_{10} N_2 . C_6 H_6$. Hierbei bleibt die Benzolabsorption aber nicht stehen, nach einigen Tagen ist alles Pulver zu einer dunkelrothen, klaren Lösung zerflossen, welche noch allmählig an Volum zunimmt. Die Grenze dieser Absorption hat Hr. Schmidt gegenwärtig noch nicht festgestellt, er führt nur an, dass bei einem Versuch mit 0,5 gr. Azobenzol und etwa 1 gr. Benzol, schliesslich alles Benzol zum Azobenzol übergegangen war.

---

303. A. Henninger, aus Paris den 23. December 1872.

Academie, Sitzung vom 9. December.

Die HH. Is. Pierre und Puchot haben die physikalischen Eigenschaften einer grossen Anzahl metamerer Fettsäureäther bestimmt; sie geben heute eine *Zusammenstellung der Resultate.*

Hr. A. Franchimont legt seine Arbeit über Dibenzylcarbonsäure vor; er hat darüber eine Notiz an die Berichte eingesandt.

Hr. H. Byasson hat beobachtet, dass Glycerin bei höherer Temperatur das Chloralhydrat in Chloroform und Ameisensäure zu zerlegen vermag. Beim Destilliren von Glycerin und Chloralhydrat erhält man Chloroform, Ameisensäure, Ameisensäureallyläther und geringe Mengen Salzsäure.

Hr. A. Commaille giebt an, bei der Bereitung von Rosolsäure als Nebenprodukte zwei Säuren erhalten zu haben; er nennt die eine Parathionsäure (welche bekanntlich nicht existirt) die andere Thioamylsäure, $C_5 H_{12} SO_4$. Er hat von beiden Säuren eine Reihe von Salzen dargestellt, darin Schwefel und die Basis, in keiner einzigen den Kohlenstoff bestimmt, und danach die Formel $C_5 H_{12} SO_4$ berechnet.

Die Zusammensetzung einiger der Salze der sog. Thioamylsäure entspricht fast genau derjenigen der Phenolsulfonsäure, und die Existenz der Thioamylsäure scheint mir sehr problematisch.

Akademie, Sitzung vom 16. December.

Hr. Fr. Kuhlmann theilt mit, dass er in den Phosphoriten der Departements du Lot et du Tarn et Garonne eine ziemlich beträchtliche Menge Jod, dagegen kein Brom aufgefunden habe.

Die HH. L. Troost und P. Hautefeuille haben die Untersuchung des früher beschriebenen Siliciumoxychlorids $Si_4 O_4 Cl_8$ fortgesetzt. Lässt man tropfenweise Alkohol zu dem bis nahe an seinen Siedepunkt erhitzten Chlorid fliessen, so entweicht Salzsäure und es bildet sich eine zwischen 270 und 290° siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel $Si_4 O_4 (O.C_2 H_5)_8$ enspricht. Dichte bei $0^0 = 1{,}071$; bei $14^0{,}7 = 1{,}054$; Dampfdichte (bei 350° bestimmt) 19,54. Wasser spaltet diesen Aether langsam in Alkohol und Kieselsäure.

Leitet man in den neuen Aether trocknes Ammoniakgas, so bildet sich eine ölige Flüssigkeit, $Si_4 O_4 (O.C_2 H_5)_7 NH_2$; bei lang fortgesetzte Einwirkung wird ein zweites Oxäthyl durch NH_2 erhitzt.

Der von Friedel und Ladenburg früher beschriebene Aether $Si_2 O_2 (O.C_2 H_5)_6$ liefert mit Ammoniak ebenfalls zwei Verbindungen:

$$Si_2 O_2 (O.C_2 H_5)_5 NH_2 \text{ und } Si_2 O_2 (O.C_2 H_5)_4 (NH_2)_2$$

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 20. December.

Hr. A. Gautier berichtete über eine Phosphorverbindung, die beim Erhitzen von dreifach Chlorphosphor mit phosphoriger Säure auf 70° entsteht. Man reinigt dieselbe durch Waschen mit Wasser. Sie enthält:

$$P_4 HO.$$

Findet die Einwirkung bei 100° statt, so ist dieser Körper mit etwas amorphen Phosphor gemengt, bei 166—175° entsteht nur amorpher Phosphor und Phosphorsäure.

Der gelbrothe Körper $P_4 HO$, wird durch verdünnte Alkalien gebräunt, unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Wasserstoff (im Verhältniss von 1 : 8), und Bildung von unterphosphoriger und Phosphorsäure.

Hr. Gautier führt weitläufig die Gründe an, welche ihn bewegen, den gelben Körper als eine bestimmte Verbindung anzusehen. Der Körper bleibt bei 250° unverändert, bei 274° giebt er Phosphorwasserstoff ab und erst bei 360° liefert er freien Phosphor.

Die Mittheilung des Hrn. Gautier ruft eine Discussion hervor, an der die HH. Grimaux und Lemoine Theil nehmen. Ich will darauf nicht eingehen.

Hr. Jungfleisch ist es jetzt gelungen, die vollständige Synthese eines die Polarisationsebene drehenden Körpers durchzuführen.

Er hat Bernsteinsäure aus Bromäthylen bereitet, dieselbe in Bibrombernsteinsäure und Weinsäure überführt. Letztere enthält schon eine geringe Menge Traubensäure, besteht jedoch grösstentheils aus inactiver nicht zerlegbarer Weinsäure. Diese synthetische Weinsäure wird beim Erhitzen mit Wasser auf 175° in Traubensäure verwandelt, welche mit der natürlichen vollständig identisch ist.

Hr. Franchimont legte der Gesellschaft seine Arbeit über die Dibenzylcarbonsäure vor. Hr. Schützenberger hat die Untersuchung des bei Einwirkung von Jod auf Toluol entstehenden Kohlenwasserstoffs vollendet, und denselben mit dem Benzyltoluol identisch befunden.

Es bilden sich gleichzeitig Benzol und ein fester rother Kohlenwasserstoff, der unter 100° schmilzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{28} H^{22}$, mit Brom liefert er ein gelbes Substitutionsprodukt von der Formel $C^{28} H^{20} Br^2$.

---

304. R. Gerstl, aus London den 28. December.

In der jüngsten Versammlung der Chemischen Gesellschaft machte Dr. Wright Mittheilung über eine von ihm in Gemeinschaft mit E. L. Mayer ausgeführte Untersuchung über die Polymeren von Morphin und deren Abkömmlinge. Erhitzt man kurze Zeit salzsaures Morphin mit einer concentrirten Lösung, von Chlorzink so erhält man eine krystallinische Verbindung beider, aus welcher durch wiederholtes Auflösen das Zinkchlorid fortgeschafft und unverändertes Hydrochlormorphin zurückgelassen wird. Setzt man aber das Erhitzen längere Zeit fort, so entstehen, je nach der angewendeten Temperatur, der Concentration und der Dauer der Operation, die folgenden Körper:

A.	Apomorphin (Tetradimorphin)	$C_{68} H_{68} N_4 O_8, 4 H Cl$
B.	Eine Base, löslich in Aether, die ein nicht-krystallirbares Hydrochlorat giebt.	$C_{34} H_{37} Cl N_2 O_5, 2 H Cl$
C.	Eine andere Base, in Aether unlöslich, polymer mit Apomorphin, deren Hydrochlorat nicht krystallisirbar ist	$C_{136} H_{136} N_8 O_6, 8 H Cl$
D.	Base, unlöslich in Aether, Hydrochlorat nicht krystallisirbar	$C_{126} H_{145} Cl N_8 O_{20}, 8 H Cl$

E. Ein wahrscheinliches Isomeres mit Apomorphin, oder vielleicht ein unreines Apomorphin.

Morphin mit Salzsäure behandelt, giebt je nach Zeitdauer des Versuches, Temperatur u. s. w. verschiedene Produkte. Bei 100° und 5 bis 6 Stunden entstehen die folgenden Verbindungen:

F. $C_{34}H_{39}ClN_2O_6, 2HCl$ . . Salzsaures Morphin + HCl
G. $C_{34}H_{37}ClN_2O_5, 2HCl$. „ „ + HCl — H_2O
H. $C_{34}H_{36}Cl_2N_2O_3, 2HCl$ . . „ „ 2 + HCl — $2H_2O$

Es erscheint demnach, dass die erste Wirkung der Zutritt von Salzsäure ist, und dass die Elimination von Wasser erst nachher stattfindet. Die letzte Base ist das Homologe von Matthiessen und Wright's Chlorocodid, und da sie bei Behandlung mit Wasser nicht polymerisirt, sondern wieder Codeïn bildet, so folgern die Untersucher, dass die Basen der obigen drei Salze von nicht-polymerisirtem Morphin abstammen, und dass somit Morphin die Formel $C_{34}H_{38}N_2O_6$ und nicht $C_{17}H_{19}NO_3$ besitzt.

Weitere Einwirkung von Salzsäure erzeugt Apomorphin und gleichzeitig eine „Tetrabase", $C_{136}H_{154}Cl_2N_8O_{24}, 8HCl$.

Die Entstehung beider aus den Basen der Verbindungen *F* und *H* bezüglich wäre folgenderweise anzudeuten:

$$4C_{34}H_{39}ClN_2O_6, 2HCl = 2HCl + C_{136}H_{154}Cl_2N_8O_{24}, 8HCl$$

$$2C_{34}H_{36}Cl_2N_2O_4, 2HCl = 4HCl + C_{68}H_{68}N_4O_8, 4HCl.$$

Die Untersuchungen von Arppe und von Laurent und Gerhardt über „Sulfomorphid" weisen darauf hin, dass das Endresultat der Einwirkung von Schwefelsäure auf Morphin eine Art von Amid ist. Spätere Versuche liessen es als wahrscheinlich erscheinen, dass die in Rede stehende Substanz eine Tetrabase sei, und dies veranlasste die Untersucher neue Experimente anzustellen. Verdünnte Schwefelsäure auf Morphin bei 100° einwirken gelassen polymerisirt letzteres und bildet nacheinander:

Trimorphin, $C_{102}H_{114}N_6O_{18}, 6HCl$, homolog mit Tricodeïn
Tetramorphin, $C_{136}H_{154}N_8O_{24}, 8HCl$, homolog mit Tetracodeïn.

Es wird kein Dimorphin gebildet, während unter ähnlichen Umständen leicht Dicodeïn entsteht. Mit Salzsäure behandelt, giebt Trimorphin eine, aus Dimorphinhydrochlorat plus zwei Salzsäure und weniger zwei Wasser bestehende, Verbindung, der zufolge die Formel für Trimorphin C_{102} enthalten muss. Tetramorphin wird von Salzsäure beeinflusst. Laurent und Gerhardt's „Sulfomorphid" ist nichts weiter als schwefelsaures Tetramorphin.

Die in den Arbeiten von Matthiessen und von Wright über Morphin gewonnenen Resultate sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Die Symbole $\overline{M}, \overline{M}_2, \overline{M}_3$ und $\overline{M}_4$ bedeuten Mor-

phin, (hypothetisches) Dimorphin, Trimorphin und Tetramorphin bezüglich, und $(\overline{M} + H_4)_4$ bezeichnet eine von Morphin durch Hinzutritt von Wasserstoff abstammende Tetrabase.

Name der Base.	Ursprung.	Zusammensetzung.
	Mono-Reihe.	
Morphin	———	$\overline{M}$
F	Morphin und Salzsäure	$\overline{M} + HCl$
G	- - - - - Chlorzink	$\overline{M} + HCl - H_2O$
H	- - Salzsäure	$\overline{M} + 2HCl - 2H_2O$
	Di-Reihe.	
Muthmassliches Dimorphin	———	$\overline{M}_2$
Tetrapomorphin (Apomorphin)	Morphin u. Salzsäure - - Chlorzink - - Phosphorsäure - - Schwefelsäure	$\overline{M}_2 - 4H_2O$
	Tri-Reihe.	
Trimorphin	Morphin und Schwefelsäure	$\overline{M}_3$
———	Trimorphin und Salzsäure	$\overline{M}_3 + 2HCl - 2H_3O$
	Tetra-Reihe.	
Tetramorphin	Morphin und Schwefelsäure	$\overline{M}_4$
Diapotetramorphin	- - Phosphorsäure	$\overline{M}_4 - 2H_2O$
Oct-apotetramorphin	- - Chlorzink	$\overline{M}_4 - 8H_2O$
———	- - -	$\overline{M}_4 + HCl - 4H_2O$
———	- - Salzsäure	$\overline{M}_4 + 2HCl$
———	Diapotetratmorphin u. Salzsäure	$\overline{M}_4 + 2HCl - 4H_2O$
———	Diapotetratmorphin und Jodwasserstoffsäure	$\overline{M}_4 + 2HI - 4H_2O$
	Tetrahydro-Reihe.	
Hypothetische Base	———	$(\overline{M} + H_4)_4$
———	Morphin, Jodwasserstoff und Phosphor	$(\overline{M} + H_4)_4 + 4HI - 4H_2O$
———	Wasser und vorstehende Base	$(\overline{M} + H_4)_4 + 2HI - 4H_2O$
———	Bei fernerer Einwirkung	$(\overline{M} + H_4)_4 + HI - 4H_2O$

In derselben Sitzung kamen noch die folgenden Mittheilungen vor:

„Wasser-Analyse des Flusses Mahanuddy", von E. Nicholson. Die Untersuchung ergiebt, dass dieser Strom weniger gelöste Stoffe enthält als die anderen Flüsse Indiens.

„Vorläufige Notiz über die Bildung von Naphtachinon", von C. E. Groves. Die Entstehung ist eine directe, durch Oxydation des Naphtalins in Eisessig mittelst wasserfreier Chromsäure.

Eine Mittheilung von Dr. Armstrong soll in meinem nächsten Briefe erwähnt werden.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Januar.

Berichtigungen:

In No. 17.

Seite 898, Zeile 16 anstatt: Alkohol lies: Chloroform.
- 900, - 25, 26, 27

anstatt: $T = \infty\,{}'P$, $T' = \infty\,P'$ } Hemiprismen $\infty\,{}'P'$

die Seite zw. T' und M, $O = \infty\,P'\,\overline{m}$

lies: $T = \infty\,{}'_{,}P$, $T' = \infty\,P'_{,}$, die Seite zw. T' und $M = \infty\,P'_{,}\,\overline{m}$ } Hemiprismen $\infty\,{}'_{,}\,P'_{,}$

Seite 900, Zeile 28

anstatt: $M = \infty\,P\,\breve{\infty}$ Brachypinakoid

lies: $\overset{\circ}{M} = \infty\,\mathrm{P}\,\breve{\infty}$ Brachypinakoid.

Seite 900, Zeile 32

anstatt:

$\underset{TT'}{\infty\,{}'P'}\,.\,\underset{O}{\infty\,P'\overline{m}}\,.\,\underbrace{\underbrace{P'n \text{ oder } P'}_{s\,{}'P'n \text{ oder } {}'P'}\ \underbrace{{}'Pn \text{ oder } {}'P}_{n}}$ u. s. w.

Seite zw. T' u. M

lies:

$\underset{TT'}{\infty\,{}'_{,}P'_{,}}\,.\,\underset{O}{\infty\,\mathrm{P}'_{,}\overline{m}}\,.\,\underbrace{\underbrace{P'n \text{ oder } P'}_{s\,{}'P'n\,.\text{ oder } {}'P'}\ \underbrace{{}'Pn \text{ oder } {}'P}_{n}}$ u. s. w

Seite zw. T' u. M

In No. 18.

Seite 994, Zeile 15 v. u. lies: „Llanwrchy" statt: „Llanwerchy".
- 994, - 2 v. u. - „Pwllely„ statt: „Prollely".
- 995, - 2 v. o. - „Kieselsäure (verbunden)" statt: „Kieselsäure".
- 995, - 3 v. o. - „Kieselsäure" statt: „Kieselsäure (verbunden)".
995, - 2 v. u. - „sollen" statt: „soll".
996, - 9 v. o - „in" statt: „im".
996, - 24 v. o. - „kann" statt: „wird".

General-Versammlung vom 14. December.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Der Präsident begrüsst die zahlreiche Versammlung mit folgenden Worten:

Meine Herren!

Am heutigen, dem geschäftlichen Verkehr zwischen den Mitgliedern und dem Vorstande gewidmeten Abend erwarten Sie vor Allem näheren Aufschluss über die Entwicklung des Vereins im Laufe des verflossenen Jahres. Dass diese Entwicklung eine befriedigende gewesen ist, haben Sie bereits aus der schwungvollen Ansprache entnommen, mit welcher erst vor wenigen Wochen noch Hr. Liebreich die Gesellschaft am Jahrestage ihrer Gründung begrüsst hat. Es bleibt mir daher nur noch nachträglich die Aufgabe, Ihnen einige statistische Notizen mitzutheilen, welche die Fortschritte der Gesellschaft in willkommener Weise bekunden.

Das stetige Wachsen der Zahl unserer Mitglieder ergiebt sich durch einen Blick auf die folgende Tabelle:

Zahl der Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

	12. Dec. 1868	11. Dec. 1869	14. Dec. 1870	14. Dec. 1871	14. Dec. 1872
Einheimische	122	137	148	136	138
Auswärtige	135	271	469	584	684
	257	408	617	720	822

Die in dieser Tabelle verzeichneten Zahlen sind in mehr als einer Hinsicht bemerkenswerth. Wir constatiren zunächst mit Befriedigung, dass sich seit dem 14. Dec. vorigen Jahres die Zahl der Mitglieder um 102 vermehrt hat. Allein von diesen figuriren nur zwei in der Liste der Einheimischen, während die Liste der Auswärtigen einen Zuwachs von hundert erhalten hat, so dass also neue Kräfte dem Vereine fast ausschliesslich von Aussen zugeflossen sind. Im Hinblick auf diese Erscheinung war es nicht uninteressant, die Veränderungen zu verfolgen, welche das Verhältniss der Zahl der einheimischen zu der Zahl der auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft in den fünf Jahren ihres Bestehens durchlaufen hat. Die folgende Tabelle giebt diese Veränderungen in übersichtlicher Form.

Verhältniss
der Zahl der einheimischen zur Zahl der auswärtigen Mitglieder

	1868	1869	1870	1871	1872
Einheimische	47.5	33.5	24	19	17
Auswärtige	52.5	66.5	76	81	83
	100	100	100	100	100

Man sieht, wie die Zahl der einheimischen, welche im ersten Jahre nahezu die Hälfte der Gesammtzahl der Mitglieder betrug, im letzten Jahre auf ein Fünftel der Gesammtzahl herabgesunken ist, und man erkennt unschwer, dass sich das Wachsthum der Gesellschaft überhaupt wesentlich durch Zutritt von Aussen vollzogen hat; in der That finden wir, dass sich die Zahl der einheimischen Mitglieder nur um 11 pCt. vermehrt hat, während die der auswärtigen um 406 pCt. gestiegen ist.

Es schien mir nicht ganz unwichtig, diese Zahlenverhältnisse etwas eingehender zu besprechen, da sie Einwänden gegen das Gebahren der Gesellschaft, welche von verschiedener Seite erhoben worden sind, in befriedigender Weise begegnen dürften.

Dass die Bildung einer Gesellschaft wie die unsrige ohne Widerspruch hätte erfolgen, dass wir es Allen hätten recht machen sollen, wäre zuviel verlangt gewesen. Indessen sind doch unsere Anfechtungen bisher im Ganzen so zahmer Art geblieben, dass sie kaum das Maass von Bewegung hervorrufen, welches einem gesunden Organismus wünschenswerth, weil nützlich ist, und dass wir unbehelligt unseres Weges gehen würden, wenn sich nicht im Laufe des letzten Jahres eine Stimme gegen uns erhoben hätte, auf welche wir stets mit gebührender Aufmerksamkeit hören, auch wenn wir die Ansichten, welche sie ausspricht, nicht immer theilen können.

Mein Freund Hr. Prof. Kolbe*) macht uns den Vorwurf, dass wir unberechtigt den Namen Deutsche chemische Gesellschaft angenommen haben, denn so ist es wohl zu verstehen, wenn er von der Berliner chemischen Gesellschaft spricht, welche sonderbarer Weise sich Deutsche chemische Gesellschaft nennt.

Wäre uns dieser Vorwurf vor fünf Jahren gemacht worden, so hätte er eine gewisse Berechtigung gehabt, heute fehlt ihm die thatsächliche Unterlage. Die oben angeführten statistischen Zahlen zeigen in bündiger Weise, dass wir längst aufgehört haben, eine ausschliesslich Berliner Gesellschaft zu sein, dass wir längst eine Deutsche Gesellschaft geworden sind. Der Name, unter welchem wir ins Leben getreten sind, weit entfernt von einer zufälligen Laune bestimmt worden zu sein, ist in den Sitzungen,

*) Journ. f. pr. Chem. Neue Folge IV, 465.

welche der Gründung der Gesellschaft vorangingen, Gegenstand langer und reiflicher Berathung gewesen. Die Bezeichnung Berliner chemische Gesellschaft, welcher mein Freund den Vorzug geben würde, ist wiederholt und mit grossem Nachdruck in Anregung gebracht worden, und es ist namentlich nicht unbeachtet geblieben, dass die grossen Schwestergesellschaften Englands und Frankreichs, welche, weil früher begründet, uns als Muster gedient haben, den Namen *Chemical Society of London* und *Société chimique de Paris* führen. Wenn wir uns einen analogen Namen nicht beilegten, so geschah es, weil er einen ganz anderen Sinn gehabt haben würde, als der in der englischen und französischen Bezeichnung liegende. Jeder weiss, dass, wenn es sich um irgend eine geistige Bewegung handelt, London für England und Paris für Frankreich einsteht. In unserem Vaterlande liegen die Dinge anders. Wie gross immer die Bedeutung, welche die preussische Hauptstadt in Folge der politischen Ereignisse der letzten Jahre gewonnen hat, Berlin bedeutet nicht Deutschland und wird es niemals bedeuten, Berlin ist nicht mehr und nicht weniger als einer der vielen Mittelpunkte geistigen Lebens, welche unser Vaterland glücklicher Weise besitzt; aber es vereinigt sich in Berlin für das Gedeihen einer grossen, Chemiker aus allen Theilen Deutschlands umfassenden Gesellschaft eine Summe von Bedingungen, wie sie keine andere deutsche Stadt besitzt. Hätten wir uns die Berliner chemische Gesellschaft genannt, wir würden ein Berliner Localverein geworden und geblieben sein, welcher kümmerlich und ruhmlos sein Dasein gefristet hätte. Unsere Aspirationen gingen weiter, deshalb nannten wir uns die deutsche chemische Gesellschaft und wir sind geneigt, in diesem glücklich gewählten Namen einen mächtigen Hebel unseres Erfolges zu erblicken. Welchen Zauber dieser Name gerade nach Aussen geübt, welche herrlichen Kräfte er uns aus allen Gauen unseres Vaterlandes zugeführt hat, darüber des Einzelnen anzuführen ist nicht meines Amtes, aber im grossen Ganzen wird Jeder durch einen flüchtigen Blick auf die oben mitgetheilten statistischen Angaben mit Leichtigkeit erkennen, wie richtig unsere Rechnung gewesen und wie vollkommen unsere Erwartungen in Erfüllung gegangen sind. Während in den letzten vier Jahren dem Verein nicht mehr als 16 neue einheimische Mitglieder beigetreten sind, hat die Liste der auswärtigen in derselben Zeit einen Zuwachs von nicht weniger als 549 Mitgliedern erhalten! Nun wird es allerdings wohl Niemanden einfallen, das Verhältniss der Zahl unserer auswärtigen Mitglieder zu der Gesammtheit deutscher Chemiker, welche im Lehrfache oder in den ins Unübersehbare sich verzweigenden Industrieen thätig sind, auch nur annähernd bestimmen zu wollen. Dass aber dieses Verhältniss gleichwohl auch jetzt schon ein sehr günstiges ist, dafür bürgt uns die lebhafte Theilnahme, welche sich unter den Lehrern der Chemie auf deut-

schen Hochschulen, deren Zahl aus officiellen Documenten ersichtlich ist, für unsere Gesellschaft kundgegeben hat. Beim Einblick in diese Documente erhellt nun das ebenso unerwartete als willkommene Ergebniss, dass von 63 Docenten der reinen Chemie — über die Vertreter der angewandten Chemie, so wie der angränzenden Fächer liegen uns minder zuverlässige Angaben vor — 50, d. h. 79 pCt. in unsere Register eingetragen sind. Und von ganz besonders glückverheissender Bedeutung ist es, dass wir zumal die deutsche chemische Jugend gewonnen haben, denn während uns von den Ordinarien nur 70 pCt., von den Extraordinarien schon 82 pCt. angehören, finden wir, dass nahezu alle Privatdocenten, nämlich 93 pCt., unserem Vereine beigetreten sind!

Aber Zahlen, wie gross immer die Beweiskraft, welche wir ihnen beilegen, sind zuletzt für die Stellung im grösseren Kreise der Fachgenossen, welche die Gesellschaft bereits gewonnen hat, doch allein nicht maassgebend. Es gereicht mir daher zu besonder Freude, der Versammlung eine Zuschrift mitzutheilen, welche dem Vorstande im Laufe des Sommers von Seiten einer Anzahl hochgestellter deutscher chemischer Fabrikanten zugegangen ist.

An
den Vorstand der Deutschen Chemischen
Gesellschaft zu Berlin.

Unterzeichnete von dem Wunsche erfüllt, die deutsche chemische Industrie auf der bevorstehenden Wiener Welt-Ausstellung in würdiger Weise vertreten zu sehen, haben sich zu einem provisorischen Comité geeinigt, welches das doppelte Ziel anstrebt, einerseits zu möglichst allgemeiner Betheiligung anzuregen, andrerseits dem auszustellenden Material eine einheitliche, geschmackvolle und belehrende Anordnung zu sichern.

Die ausserordentlichen Schwierigkeiten nicht unterschätzend, welche der befriedigenden Lösung einer solchen Aufgabe entgegenstehen, würden die Unterzeichneten, trotz der seitens der Ausstellungscommission bereitwilligst zugesagten Förderung ihres Unternehmens, gleichwohl nur mit Zagen an die Ausführung des gemeinnützigen Werkes herantreten, wenn sie sich nicht der Hoffnung hingäben, bei der Deutschen Chemischen Gesellschaft nicht nur ungetheilte Billigung, sondern auch thatkräftige Unterstützung ihrer Bestrebungen zu finden. Das hohe Ansehen, dessen sich die Gesellschaft in industriellen nicht minder wie in wissenschaftlichen Kreisen erfreut, die bewährten Kräfte, über welche sie gebietet, sowie ihre einflussreichen Verbindungen, welche sich durch die zahlreichen Mitglieder über ganz Deutschland erstrecken, würden in erster Linie die Gesellschaft selbst als das geeignetste Organ für den Angriff der angedeuteten Arbeit erscheinen lassen, wenn

nicht der vorwiegend wissenschaftliche Charakter der Gesellschaft einer solchen Initiative entgegenstände. Allein wenn auch die Aufgabe des Vereins zunächst eine rein wissenschaftliche ist, so liegen doch, angesichts der mit jedem Tag sich reicher entfaltenden Wechselbeziehung zwischen den Fortschritten der Wissenschaft und der Industrie, die Ziele, welche das Comité verfolgt, ganz eigentlich innerhalb der Wirkungsphäre einer Gesellschaft, deren ausgesprochener Beruf es ist, die Entwickelung der Chemie nach allen Richtungen hin zu fördern.

Die Unterzeichneten wenden sich deshalb an den Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft mit der ergebensten Bitte: es möge sich die Chemische Gesellschaft an den Arbeiten des für die würdige Beschickung der Wiener Welt-Ausstellung gebildeten Comité's durch Delegirte betheiligen.

Die Gewährung dieser Bitte würde viele Hindernisse, welche sich den Bemühungen des Comité's entgegenstellen, alsbald aus dem Wege räumen und es würde in der ernsten Betheiligung der Chemischen Gesellchaft eine sichere Bürgschaft für das Gelingen des Unternehmens gegeben sein.

Berlin, am 30. April 1872.

Dr. A. Brüning (Meister, Lucius & Brüning), Höchst. Chemische Fabrik Griesheim, Griesheim. Dr. H. Gessert (Gebrüder Gessert), Elberfeld. Dr. H. Grüneberg (Vorster & Grüneberg), Kalk bei Deutz. Dr. C. Gundeluch (Verein chemischer Fabriken), Mannheim. Dr. F. W. Hasenclever (chemische Fabrik Rhenania), Aachen. Dr. E. D. Haën (E. D. Haën & Co.), Hannover. Dr. H. Hermann (Königl. preuss. chemische Fabrik), Schönebeck. Dr. R. Hoffmann (Blaufarbwerk Marienberg) Bensheim Dr. B. Hübner, Zeitz. Dr. E. Jacobsen, Berlin. Dr. W. Kalle (Kalle & Co.), Biebrich. Dr. C. A. Martius (Gesellschaft für Anilinfabrikation), Berlin. Dr. C. Marquardt, Bonn. Dr. Meyer (chemische Fabrik Aibling), Aibling in Bayern. Dr. G. Merk (E. Merk), Darmstadt. E. Schering (chemische Fabrik auf Actien), Berlin G. Siegle (H. Siegle), Stuttgart. Silesia (Verein chem. Fabriken), Saarau. Dr. Th. Schuchardt, Görlitz. Dr. H. Trommsdorff, Erfurt. Verein für chemische Industrie, Mainz.

Auf dieses Schreiben, dessen Zeichner — ich brauche die Versammlung kaum besonders darauf aufmerksam zu machen — zur Élite der deutschen chemischen Industrie gehören, hat der Vorstand folgende Antwort gegeben.

An
das provisorische Comité der Vereinigung
chemischer Fabrikanten Deutschlands für
die Wiener Weltausstellung.

Im Auftrage des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft habe ich die Ehre, die Mitglieder des provisorischen Comités, welches für die würdige Beschickung der bevorstehenden Wiener Welt-Ausstellung seitens der deutschen chemischen Industrie zusammengetreten ist, zu benachrichtigen, dass das von dem Comité am 30. April an den Vorstand gerichtete Schreiben in der Sitzung vom 29. Mai zur Berathung gelangt ist.

Der Vorstand, lebhaft durchdrungen von der Wichtigkeit der Aufgabe, welche sich das Comité gestellt hat, ist gerne bereit den Arbeiten desselben, innerhalb der ihm zustehenden Befugnisse, jedweden Vorschub zu leisten. Er hat zu dem Ende aus seiner Mitte die Herren Jacobsen, Kunheim Scheibler und Wichelhaus sowie den Unterzeichneten ermächtigt, mit dem definitiv zu constituirenden Comité in Verbindung zu treten, um zu ermitteln, in welchem Maasse und nach welcher Richtung hin eine Betheiligung der chemischen Gesellschaft wünschenswerth und möglich sei und hierüber zunächst dem Vorstande, dann aber der Gesellschaft selbst in einer Generalversammlung Bericht zu erstatten.

Schliesslich bedarf es kaum der Versicherung, dass es einem Jeden der von dem Vorstande Delegirten ebensosehr eine Ehre wie eine Freude sein wird, das Comité in seinen Bestrebungen nach besten Kräften mit Rath und That zu unterstützen.

Berlin, den 1. Juni 1872.

Im Namen des Vorstandes:
A. W. Hofmann.

Diese Correspondenz bedarf keines Commentars. Zur Information der Versammlung will ich nur noch anführen, dass sich das Comité deutscher chemischer Fabrikanten für die Wiener Weltausstellung am 11. Novbr. unter dem Vorsitze des Hrn. F. W. Hasenclever aus Aachen definitiv constituirt hat, und dass seine Arbeiten unter der Aegide der Central-Commission des Reichs und unter Mitwirkung der von dem Vorstande Delegirten in vollem Zuge sind. Dass das Vertrauen, welches das provisorische Comité der chemischen Gesellschaft in so dankenswerther Weise entgegenbrachte, auch in dem definitiv constituirten unvermindert geblieben ist, dafür bürgt Ihnen die Mittheilung, dass das Comité einen der Vereins-Secretäre zum Schriftführer, den zeitigen Präsidenten der Gesellschaft aber zu seinem Vorsitzenden erwählt hat.

In wie weit es dem Comité gelingen wird die Ziele, die es sich

gesteckt hat, zu erreichen, darüber wird Ihnen mein Nachfolger seiner Zeit eines Näheren berichten, aber schon heute lässt sich die zuversichtliche Ueberzeugung aussprechen, dass die deutsche chemische Industrie auf der bevorstehenden Wiener Weltausstellunng in ganz andrer Form und Fassung vertreten sein wird, als dies auf den grossen internationalen Ausstellungen in London und Paris der Fall gewesen ist. Für jetzt bleibt mir nur noch übrig, die Gesellschaft zu bitten, die Schritte, welche der Vorstand unter Vorbehalt der Billigung von Seiten einer Generalversammlung gethan hat durch einen nachträglichen Beschluss genehmigen zu wollen.

Noch habe ich die Erledigung einer Angelegenheit zur Kenntniss zu bringen, an welcher viele Mitglieder der Gesellschaft ein lebhaftes Interesse nehmen. Das für die Aufstellung eines Denkmals auf Runge's Grab zusammengetretene Comité hat seine Aufgabe in befriedigender Weise gelöst. Der Denkstein ist nach dem Urtheile Aller, die ihn gesehen haben, ein gelungenes Werk, welches den gegebenen Verhältnissen vollkommen entspricht. Auf einer massiven Unterlage erhebt sich nach oben leicht verjüngt ein grauer Marmorkörper, dessen einfache Verdachung mit einer Palmette bekrönt ist und seitlich in zierlichen Akroterien verläuft. Die eine Seite des Marmors trägt aus der Meisterhand von Wilhelm Wolf hervorgegangen und als Broncemedaillon in den Stein eingelassen das Brustbild Runge's von sprechender Aehnlichkeit, so dass, wie sich ein Freund des Verstorbenen treffend ausdrückt, jedes Kind in Oranienburg den Mann wieder erkennt. Die Inschrift unter dem Brustbilde lautet:

Ferdinand Friedlieb Runge,
geb. 8. Februar 1795 zu Billwerder,
gest. 25. März 1867.

Auf der anderen Seite des Steins liest man die Worte:

Dem Andenken des chemischen Forschers von Freunden und Fachgenossen gewidmet.

Der Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft hat bei Uebergabe des Denksteins an den Magistrat der Stadt Oranienburg das folgende Schreiben gerichtet:

An
den Magistrat der Stadt Oranienburg.

Einem geehrten Magistrate ist es nicht unbekannt geblieben, dass sich Freunde und Fachgenossen des verewigten Professors Runge vereinigt haben, um das Andenken des verdienten Mannes durch Auf-

stellung eines Denksteins auf dem Friedhofe von Oranienburg zu ehren.

Zunächst angeregt von einigen dem Verstorbenen persönlich Befreundeten, und von den Herren L. Heffter, Fr. Reinhardt und Grützmacher dem Vorstande der chemischen Gesellschaft unterbreitet, ist der Vorschlag, Runge einen Denkstein zu setzen, in einer Sitzung der Gesellschaft zur Sprache gebracht und mit so lebhafter Theilnahme begrüsst worden, dass zur Ausführung desselben alsbald ein fast ausschliesslich aus Mitgliedern der Gesellschaft und zumal des Vorstandes gebildetes Comité zusammentrat, welches in folgenden Worten zu Beiträgen aufforderte:

„Am 25. März 1867 starb zu Oranienburg der Professor Dr. F. F. Runge, der durch seine Arbeiten auf dem Gebiete der Wissenschaft und Industrie rühmlichst bekannte Chemiker.

Runge hat kein Vermögen hinterlassen und seine Ruhestätte entbehrt bis jetzt noch jedes Zeichens der Erinnerung.

Die Unterzeichneten haben sich die Aufgabe gestellt, dem vielverdienten und im Leben kaum nach Gebühr gewürdigten Manne einen Denkstein zu errichten. Zu dem Ende fordern sie die Freunde des Verstorbenen, sowie Alle, die aus seinen Arbeiten Nutzen gezogen haben, und mithin auch die Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft auf, sich mit ihnen zu vereinigen, um diese Aufgabe in würdiger Weise zu lösen.

Die Ausführung des beabsichtigten Denksteins wird sich nach dem Umfange der Mittel richten, welche den Unterzeichneten zur Verfügung stehen werden.

Hr. E. Schering, Schatzmeister der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Chausseestr. 21) hat sich bereit erklärt, Beiträge in Empfang zu nehmen.

Die Unterzeichneten werden nicht verfehlen, von dem Erfolge ihrer Bestrebungen zur geeigneten Zeit Mittheilung zu machen."

A. Baeyer.	C. Gräbe.	Grützmacher, Stadtältester in Oranienburg.
L. Heffter.	A. W. Hofmann.	G. Magnus.
C. A. Martius.	A. Oppenheim.	Fr. Reinhardt, Chemiker in Charlottenburg.
C. Scheibler.	E. Schering.	H. Wichelhaus.

Eine circulirende Liste bedeckte sich rasch mit Unterschriften und es schien gegründete Hoffnung vorhanden, dass sich das angestrebte Ziel in kurzer Frist und in erwünschter Weise werde erreichen lassen. Wenn sich diese Hoffnungen nicht in ihrem ganzen Umfange verwirklicht haben, so ist der Grund allein in den gewaltigen Ereignissen

der letzten Jahre zu suchen, welche eine Zeitlang wenigstens alle Kräfte nach andrer Richtung hin in Anspruch nahmen. Dieselben Ereignisse müssen dem Comité Entschuldigung sein für die in seinen Arbeiten eingetretene Verzögerung, welche ihm in der That erst heute gestattet, den geehrten Magistrat der Stadt Oranienburg zu benachrichtigen, dass der auf der Ruhestätte Runge's zu errichtende Denkstein vollendet ist.

Indem das Comité mit der Uebergabe des Runge-Denkmals seine Arbeiten zum Abschlusse bringt, lebt es der freudigen Ueberzeugung, dass es der Magistrat als eine Ehrenpflicht erachten werde, das seiner Hut anvertraute Denkmal des um die Entwickelung der modernen chemischen Industrie so hoch verdienten Forschers nach besten Kräften zu schützen.

Berlin, den 9. December 1872.

Im Auftrage des Comité's:
A. W. Hofmann.

Was den Verkehr des Vorstands mit einzelnen Gliedern der Gesellschaft anlangt, so hat sich derselbe noch nicht zu der Lebhaftigkeit und Mannichfaltigkeit gestaltet, welche im Interesse beider Theile wünschenswerth erscheinen. Der Anfang ist gleichwohl auch bereits gemacht.

Es ist hier zunächst eines längeren Briefwechsels mit einem ausgezeichneten Mitgliede des Vereins, Hrn. F. Mohr in Bonn zu gedenken, welcher durch eine Beschwerde desselben gegen das Publications-Comité veranlasst worden ist. Nachdem Comité sowohl wie Vorstand auf das Bestimmteste anerkannt hatten, dass das Recht in diesem Falle auf Seiten unseres Correspondenten stand, sind wir schliesslich zu einer freundlichen Verständigung gelangt, auf welche beide Theile mit Befriedigung zurückblicken dürfen, insofern sie zu einer wesentlichen Verbesserung unserer Geschäftsordnung geführt hat.

Ferner ist, wie bereits in der Sitzung vom 10. Juni 1872 kurz erwähnt worden ist, bei dem Vorstande ein Brief des Herrn H. Baumhauer in Frankenberg eingelaufen, in welchem derselbe den Vorschlag macht, dass in Zukunft den „Berichten" das Inhaltsverzeichniss der gleichzeitig erscheinenden deutschen chemischen Zeitschriften beigefügt werde. Dieser Vorschlag ist von dem Vorstande als ein sehr zweckmässiger erkannt und in etwas erweiterter Fassung angenommen worden, so dass die Berichte so bald als thunlich Mittheilung über den Inhalt nicht nur der in Deutschland, sondern auch der im Auslande erscheinenden chemischen Zeitschriften bringen werden.

Der Vorstand benutzt die Einführung dieser vielen Mitgliedern gewiss höchst willkommenen Neuerung, welche wir der Anregung des Hrn. Baumhauer verdanken, um wiederholt darauf aufmerksam zu machen, wie wünschenswerth es wäre, wenn ähnliche Anträge von Mitgliedern zum Oefteren, sei es an den Vorstand, sei es an die Gesellschaft selber gelangten. Es wird vielleicht nicht immer möglich sein, einem geäusserten Wunsche so leicht als in dem vorliegenden Falle gerecht zu werden, immer aber muss der Abhülfe eines Uebelstandes oder der Einführung einer Verbesserung die Erkenntniss des Bedürfnisses vorangehen und diese ist es, welche sich im näheren Verkehr der Mitglieder mit dem Vorstande der Gesellschaft am sichersten wird gewinnen lassen.

Hiermit ist denn auch im Allgemeinen die Richtung angedeutet, in welcher sich, nach der Auffassung des Vorstandes, die Wirksamkeit der Gesellschaft weiter zu entwickeln haben wird. Obwohl, wie bereits bemerkt, gleich von Anfang an auf Theilnahme in grösseren Kreisen berechnet, hat sich doch der Verein gerade nach Aussen hin mit einer Schnelligkeit entfaltet, welche die kühnsten Erwartungen überflügelt hat, und es kann daher nicht geleugnet werden, dass einzelne Paragraphen unserer Statuten, zumal diejenigen, welche die Stellung unserer auswärtigen Mitglieder bezeichnen, schon heute kaum mehr der gegenwärtigen Zusammensetzung der Gesellschaft entsprechen. Eine Erweiterung der Statuten, welche unseren auswärtigen Mitgliedern eine möglichst umfassende Theilnahme an dem Vereinsleben gestattet und ihnen zumal grösseren Einfluss auf die Geschicke der Gesellschaft einräumt, wird eine der ersten Aufgaben sein, welche den heute zu wählenden Vorstand beschäftigen müssen und welche er nach hinreichender Vorarbeit der nächsten Generalversammlung der Gesellschaft zu unterbreiten haben wird.

Das Jahr 1872 hat dem Vereine zwei geschätzte Mitglieder entrissen. Im Anfange des Jahres starb zu Bonn im kräftigsten Mannesalter Dr. Theophil Engelbach, ausserordentlicher Professor an der dortigen Hochschule, dem seltene Lehrgabe und unbedingte Hingebung an seinen Beruf ein ehrenvolles Andenken in weiten Schülerkreisen sichern. Hr. Prof. Kekulé hat dem Vorstande eine kurze Lebenskizze seines ehemaligen Collegen versprochen. Einen weiteren Verlust hat der Verein in Ludwig Heinrich Buff erlitten, dessen Tod ich erst in der letzten Sitzung noch Ihnen anzuzeigen hatte. Als einer der Gründer der Gesellschaft, der überdiess im Jahre 1868 als stellvertretender Secretär in unserem Interesse thätig war, stand der Verstorbene mit vielen von uns in persönlichem Verkehr, der unvergessen bleibt. Und wenn ich vor einigen Tagen die Hoffnung

aussprach, dass sich eine befreundete Hand finden möge, welche dem Geschiedenen in unseren Berichten einen Nachruf widme, so bin ich heute in der Lage, Ihnen mittheilen zu können, dass diese Hoffnung bereits in Erfüllung gegangen ist, indem Buff's langjähriger Freund, Hr. Kraut in Hannover, einen Nekrolog unseres Vereinsgenossen in Aussicht gestellt hat, dem wir hoffentlich ein photographisches Porträt beizufügen im Stande sein werden.

Auch im weiteren Kreise der Fachgenossen hat das Jahr 1872 seine Opfer gefordert. Die entsetzliche Katastrophe von Rübeland, welche einem strebsamen, jungen englischen Chemiker, E. T. Chapman, das Leben kostete, ist noch frisch in Aller Gedächtniss. Die Bedingungen, unter denen diese grauenvolle Explosion stattfand, werden sich wohl niemals mit hinreichender Sicherheit feststellen lassen, da kein Augenzeuge verschont geblieben ist, allein so viel scheint unzweifelhaft, dass man sich mit der Darstellung des salpetersauren Methyläthers beschäftigte, welchen man für die Zwecke der Fabrikation von Methylanilin im Grossen bereitete und bereits centnerweise versendet hatte. Allein hinsichtlich der Darstellungs-Methode, welche man befolgte, der Einrichtung der Apparate, deren man sich bediente und des Massstabes, in dem man arbeitete, — Verhältnisse, deren Kenntniss vom allgemeinsten Interesse wäre, — sind bis jetzt irgend welche zuverlässige Angaben nicht in die Oeffentlichkeit gedrungen.

Im Uebrigen ist das Jahr 1872 glimpflich an den Vertretern der Chemie vorübergegangen, wenigstens sind mir bis jetzt keine anderen Verluste bekannt geworden, welche im Laufe desselben unsere Wissenschaft in Deutschland oder im Auslande zu beklagen gehabt hätte. Um so grösser ist die Liste ausländischer Chemiker, deren Tod im Drange der beiden Kriegsjahre von der Gesellschaft fast unbeachtet geblieben ist und deren Namen hier noch nachträglich eine Stelle finden mögen In den ersten Tagen des August 1870 starb zu Thann der berühmte chemische Fabrikant Charles Kestner (geb. zu Strassburg am 30. Juni 1803), bekannt durch die Entdeckung der Traubensäure; am 3. Octob. desselben Jahres in London William Allen Miller, Prof. der Chemie, *Kings College*, London (geb. zu Ipswich am 17. December 1817), Verfasser eines in England sehr geschätzten Lehrbuches der Chemie (*Elements of chemistry*) und durch seine mit Daniell gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchungen über die Elextrolyse secundärer Verbindungen auch in weiteren Kreisen bekannt. Am 14. November gleichfalls des Jahres 1870 starb in Liverpool James Sheridan Muspratt (geboren am 8. März 1821 in Dublin), Gründer einer chemischen Schule zu Liverpool und Verfasser des geschätzten grossen technologischen Werkes, welches auch in Deutschland durch die treffliche Bearbeitung von Stohmann und Kerl in weitem Umfange zur Kenntniss gelangt ist; am 23. November, in Folge

der Belagerung von Paris in die Provinz geflüchtet, Louis Charles Arthur Barreswil (geb. am 13. Decbr. 1817 in Versailles), Verfasser einer grossen Anzahl technisch-chemischer Werke und Abhandlungen. Noch ist in dieser langen Todtenliste Anselm Payen, Prof. am *Conservatoire des Arts et Metiers* in Paris (geb. am 17. Jan. 1795 zu Paris) zu nennen, durch Forschungen und grössere Werke um die chemische Industrie in hohem Grade verdient, dessen Tod am 12. Mai in Paris erfolgte, und endlich John Blyth, Prof. der Chemie in Cork, Irland, geb. am 26. Juli 1814 auf Jamaica, Verfasser mehrerer trefflichen Arbeiten über die Zusammensetzung einiger der in der Natur vorkommenden Alkaloide, Uebersetzer der Werke Liebig's in's Englische, zumal aber als Lehrer hochgeschätzt, welcher am 21. Decemb. 1871 in Cork verstorben ist. Biographische Skizzen dieser Männer würden für die Berichte, welche sich ihrer freien Form und Fassung nach ganz besonders für derartige Mittheilungen eignen, in hohem Grade willkommen sein und darf ich wohl bei dieser Gelegenheit daran erinnern, dass auch zwei ausgezeichnete deutsche Fachgenossen, welche im Laufe der letzten Jahre von uns geschieden sind, noch immer eines ehrenden Nachrufes in unseren Blättern entbehren, und die Hoffnung aussprechen, dass der Gesellschaft, wenn auch verspätet, doch nicht zu spät, noch einige Nachrichten über das Leben von Joseph Redtenbacher und Carl Weltzien zugehen mögen.

Die Gesellschaft ertheilte nunmehr, auf besondere Anfrage des Präsidenten, der Betheiligung des Vorstandes an den Arbeiten der Vereinigung deutscher chemischer Fabrikanten für die Wiener Weltausstellung nachträglich ihre Genehmigung. Es wird eine Commission zur Décharge des Schatzmeisters ernannt, bestehend aus den Herren: L. Kunheim, C. Knop, B. Jaffé. (Den Kassen-Abschluss siehe S. 1126 u. 1127.)

Die dann in fünf Gängen erfolgende Wahl des Vorstandes für 1873 ergiebt folgende Resultate:

Präsident:
A. W. Hofmann.

Vice-Präsidenten:
C. Rammelsberg. O. Liebreich.
G. Rose. C. Scheibler.

Bei dem nun folgenden Wahlgange erklären die HH. Martius und Wichelhaus, die Wahl zu Secretären nicht wieder annehmen zu können, indem sie den Wunsch aussprechen, dass ihre Nachfolger das Amt ebenso lange bekleiden möchten, als sie es gethan. Beide werden darauf als Vice-Secretäre gewählt. Hr. Martius bedauert,

auch diese Wahl ablehnen zu müssen, weil eine Ueberbürdung mit anderen Geschäften ihm im nächsten Jahre nicht gestatten werde, sich überhaupt an den Arbeiten des Vorstandes zu betheiligen.

Secretäre:

A. Oppenheim. C. Liebermann.

Vice-Secretäre:

H. Wichelhaus. H. Vogel.

Bibliothekar: Schatzmeister:

A. Pinner. E. Schering.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
L. Kunheim.	A. Baeyer (Strassburg).
C. Knop.	A. Lieben (Prag).
Th. Goldschmidt.	Fr. Mohr (Bonn).
C. Krämer.	Fr. Knapp (Braunschweig).
B. Jaffé.	E. Kopp (Zürich).

Der Präsident schliesst die General-Versammlung.

Jahres-
der Kasse der Deutschen

Einnahmen.

	Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr	Sgr.	Pf.
Baarbestand am 14. December 1871				10	25	—
Eingegangene Beiträge und Eintrittsgelder.						
Herr Prof. Borodin, St. Petersburg	50	—	—			
- D. E. Siermann, Stettin	50	—	—			
- Warsén de la Rue, London	50	—	—			
- Prof. Lieben, Prag	50	—	—			
Diverse Beiträge und Eintrittsgelder	3705	27	3	3905	27	3
Eingegangene Zinsen.						
Zinsen von 8 Actien Preuss. Staats Anleihe im Nennwerth von Thlr. 750				33	22	6
Herr Prof. Lieben sandte den für gelieferte Correspondenzen gezahlten Betrag zurück, da er darauf verzichtet				13	10	—
Summa				3963	24	6
Kassenbestand am 15. December 1872				884	12	6

Vermögensbestände am 14. December 1872.

Kassenbestand in baar wie vorstehend				884	12	6
Bestand in Fonds zum heutigen Tagescours.						
750 Thlr. Nominalwerth Preuss. Staats-Anleihe 4½ pCt., à 100¾ Thlr.				755	18	9
Dazu Zinsen à 4½ pCt. bis zum 14. Dec. 1872 und zwar:						
vom 1. Juli 1872 bis 14. Dec. 1872 (163 Tage) für Thlr. 100	2	1	3			
vom 1. Oct. 1872 bis 14. Dec. 1872 (73 Tage) für Thlr. 650	5	28	—	7	29	3
Rückständige Beiträge				56	7	6
Summa				1704	8	—

Abschluss
Chemischen Gesellschaft pro 1872.

Ausgaben.

	Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
Drucksachen:						
Rechnung der Dümmler'schen Verlagsbuchhandlung pro 1872				1688	14	—
Portoauslagen der Buchhandlung				463	3	9
Redactionshonorar				300	—	—
Correspondenzen				357	6	6
Diverse Unkosten:						
für Anfertigung von 1000 Stck. Photographien des Hrn. Prof. Strecker	38	3	—			
- Beaufsichtigung der Bibliothek	50	—	—			
- Remuneration an den Castellan der Berg-Akademie	25	—	—			
- Porto und Auslagen des Secretariats	88	25	—			
- diverse Drucksachen, Circulaire, Karten u. s. w.	36	10	—			
- Portoauslagen des Schatzmeisters und kleine Unkosten	12	10	—	250	18	—
Uebersetzungskosten (werden von den Verfassern wieder erhoben)				20	—	—
Kassenbestand am 14. December 1872				884	12	6
Summa				3963	24	9

Autoren-Register.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Sach - Register.

B.

C.

D.

H.

I.

J.

K.

N.

O.

Q.

R.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Berichtigungen.

No. 2 (Protocoll) lies: „E. Salkowski, Dr. med." statt: „Salkowsky, Dr. phil."
No. 3. Seite 70, Zeile 3 v. u. lies: „jene" statt: „jede".
- - 71, - 3 v. o. lies: „Rückstand" statt: „Niederschlag".
- - 72, - 8 v. u. fehlt nach „Isomeren" das Wort „nicht".
- - 98, - 5 lies: „fünf" statt: „drei".
- - 99, 9 lies die Formel: $C_6 H_9 . CO_2 H . (OH)_5$ statt die Formel: $C_6 H_9 . CO_2 H . (OH)_4$
- - 108, - 10 v. o. lies: „Blei 68,77 68,88" statt: „Blei 78,77 7877".
No. 5. - 189, - 16 lies: „$\overset{III}{C_3} H_5$ und $\overset{V}{C_3} H_3$" statt: „$\overset{II}{C_3} H_5$ und $\overset{III}{C_3} H_3$".
- - 189, - 20 lies: „110—115°" statt: „120°".
No. 6 - 267, - 10 v. u. lies: $C_6 H_2 Br \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$ statt: $C_6 H_3 Br \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ C_3 H_7 \end{matrix} \right.$
- - 274, - 15 lies: „Wasserbade" statt: „Sandbade".
- - 300, - 1 v. o. lies: „Lancet" statt: „Lamet".
- - 301, - 9 v. o. lies: „Pflastermaterial" statt: „Papierbrei".
- - 302, - 6 v. o. lies: „Leeds" statt: „Leads".
No. 7. - 332, - 6 v. o. lies: $\left. \begin{matrix} C^3 H^5 \\ (CH^3)^2 \end{matrix} \right\} C . OH$ statt: $\left. \begin{matrix} C^3 H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \right\} C . OH.$
- - 332, - 17 v. o. lies: „Orthonitrophenyl" statt: „Orthophenyl".
- - 333, - 12 v. u. lies: „keine" statt: „kaum".
- - 334, - 11 v. o. lies: „Rutylen" statt: „Butylen".
No. 10. - 455, - 31 lies: „sich leicht aus Aethyl-Allyloxydbromür $(C_2 H_5)(C_3 H_5 Br_2) O$" bildet, wenn man" statt: „leicht Aethyl-Allyloxyd $(C_2 H_5)(C_3 H_5) O$ bildet, wenn man denselben"
- Seite 455, Zeile 26 u. 34 lies: „Wasserbade" statt: „Sandbade".
No. 11. - 517, - 5 v. u. lies: „feinen" statt: „freien".
No. 12. - 582 u. 583 lies: „Krecke" statt: „Kreeke".
No. 13. Im Protocoll lies: „Czarnomsky" statt: „Czarnowsky".
- Seite 608, Zeile 13 v. u. lies: „Valeriansäure" statt: „Capronsäure".
- - 626, - 13 v. u. lies: „bei" statt: „leicht".
- - 630, - 11 v. u. lies: „Methyl" statt: „Aethyl".
No. 14. - 679, - 12 v. o. lies: „nicht" statt: „leicht".
- - 686, - 12 lies: „J. Fr. Walker" statt: „J. T. Walker".
- - 686, - 19 lies: „Paterno" statt: „Amato".
- - 722, - 6 v. o. lies: „das Phenylendiamin" statt: „des Phenylendiamins".
- - 722, - 15 v. o. lies: „angedeutet" statt: „ausgedrückt".
- - 723, - 5 v. o. lies: „meine" statt: „neue".
- - 723, - 8 v. o. lies: „zwingendem" statt: „genügendem".
- - 724, - 11 v. o. lies: „den Reaktionen" statt: „der Reaktion".
- - 724, - 7 v. u. lies: „Diese" statt: „Die".
- - 733, - 5 v. o. lies: „überführt" statt: „übergeführt".

No. 14. Seite 788, Zeile 20 v. u. lies: „Payne“ statt: „Sayne“.
- - 788, - 14 v. u. lies: „feine“ statt: „seine“.
- - 784, - 9 v. u. lies: „geleitet worden ist“ statt: „geleitet ist“.
- - 784, - 5 v. u. lies: „Kieselsteine“ statt: „Holzschindeln“.
- - 735, - 16 v. o. lies: „Zusatzes“ statt: „Zusatz“.
- - 737, - 4 v. o. lies: „Kalkes“ statt: „Kalk“.
- - 737, - 15 v. o. lies: „kalt“ statt: „Kalk“.
- - 737, - 20 v. o. lies: „keine weitern Details an“ statt: „keine Details mehr an“.
- - 737, - 4 v. u. lies: „streicht“ statt: „strömt“.
No. 15. - 804, - 4 v. u. lies: „Chlorkalk mit 35 pCt.“ statt: „Chlorkalk mit 30 pCt.“
- - 812, - 4 v. o. lies: „erlaubt an der“ statt: „erlaubt der“.
- - 813, - 9 v. o. lies: „eben so wie“ statt: „eben wie“.
- - 813, - 2 v. u. lies: „Goldmünzlegirung“ statt: „Goldmünzlegierung“.
- - 814, - 6 v. o. lies: „Porcupina“ statt: „Porcupini“.
- - 817, - 14 v. u. lies: „Wirksamkeit“ statt: „Wirkung“.
- - 818, - 8 v. o. lies: „Radicale an“ statt: „Radicale“.
- - 818, - 18 v. o. lies: „Anspruch auf Correctheit haben“ statt: „Anspruch haben“.
- - 819, - 18 v. o. lies: „Abschlusshähne“ statt: „Zufluesshähne“.
- - 819, - 7 v. u. lies: „ein“ statt: „eine“.
- - 834, - 1 v. o. lies: „Jenkinson“ statt; „Juckinson“.
- - 835, - 12 v. o. lies: „ausgefunden“ statt: „aufgefunden“.
- - 835, - 16 v. o. lies: „einzurechnen“ statt: „einzunehmen“.
- - 835, Zeilen 12, 13 u. 14 v. u. gehören zu Pat. Spec. 328 auf S. 836.
- - 836, Zeile 18 v. o. lies: „einer“ statt: „eine“.
- - 836, - 26 v. o. lies: „das“ statt: „der“.
- - 836, - 27 v. o. lies: „-ganat“ statt: „-ganit“.
- - 837, - 4 v. o. lies: „vorbereitete“ statt: „verbreitete“.
No. 16. - 861, - 24 v. o. lies: „Phosen“ statt: „Phoen“.
- - 864, - 22 v. o. lies: „130°“ statt: „120°“.
No. 17. - 898, - 16 lies: „Chloroform“ statt: „Alkohol“.
- - 900, - 25, 26, 27

anstatt: $\left.\begin{array}{l} T = \infty' P \\ T' = \infty P' \end{array}\right\}$ Hemiprismen $\infty P'$

die Seite zw. T' und M, $O = \infty P' \overline{m}$

lies: $\left.\begin{array}{l} T = \infty\,{}'_{,}P \\ T' = \infty\,P'_{,} \\ \text{die Seite zw.} \\ T' \text{ und } M = \infty\,P'_{,}\,\overline{m} \end{array}\right\}$ Hemiprismen $\infty\,{}'_{,}\,P'_{,}$

Seite 900, Zeile 28

anstatt: $M = \infty P' \breve{\infty}$ Brachypinakoid

lies: $\overset{0}{M} = \infty P \breve{\infty}$ Brachypinakoid.

Seite 900, Zeile 32

anstatt:

$$\underset{TT'}{\infty\,{}'P'}\,.\ \underset{O}{\infty\,P'\overline{m}}\,.\ \underbrace{P'n \text{ oder } P'\ {}'Pn \text{ oder } {}'P}_{\text{Seite zw. } T' \text{ u. } M}\ \text{u. s. w.}$$

$$\underbrace{{}^{s}\,{}'P'n \text{ oder } {}'P'}_{n}$$

lies:

$$\underset{TT'}{\infty\,{}'_{,}P'_{,}}\,.\ \underset{O}{\infty\,P'_{,}\overline{m}}\,.\ \underbrace{P'n \text{ oder } P'\ \ Pn \text{ oder } {}'P}_{\text{Seite zw. } T' \text{ u. } M}\ \text{u. s. w.}$$

$$\underbrace{{}^{s}\,{}'P'n\,.\ \text{oder } {}'P'}_{n}$$

No. 17.	Zeile 935,	Zeile 15 v. u.	das Wort „erhitzt“ soll fehlen.
-	- 935,	- 11 v. u.	lies: „über“ statt: „aber“.
No. 18.	- 955,	- 8 v. o.	lies: „käuflichem“ statt: „künstlichem“.
-	- 955,	- 4 v. u.	lies: „beachtet“ statt: „beobachtet“.
-	- 994,	- 15 v. u.	lies: „Llanwrchy“ statt: „Llanwerchy“.
-	- 994,	- 2 v. u.	lies: „Pwllely“ statt: „Prollely“.
-	- 995,	- 2 v. o.	lies: „Kieselsäure (verbunden)“ statt: „Kieselsäure“.
-	- 995,	- 3 v. o.	lies: „Kieselsäure“ statt: „Kieselsäure (verbunden)“.
-	- 995,	- 2 v. u.	lies: „sollen“ statt: „soll“.
-	- 996,	- 9 v. o.	lies: „in“ statt: „im“.
-	- 996,	- 24 v. o.	lies: „kann“ statt: „wird“.
No. 20.	- 1083,	- 24 v. o.	lies: „Senkung“ statt: „Steigerung“.
No. 20	Seite 1083,	Zeile 24 v. o.	lies: „Senkung“ statt: „Steigerung.“
	1104,	18 v. o.	lies: „wird, geringe Mengen Gas“ statt: „wird, Mengen Gas“.